



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Διερεύνηση των περιπτώσεων εμφάνισης ρύπανσης
εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε υδροφορείς της Ελλάδας**

Περίπτωση μελέτης του Υδατικού Συστήματος

των Δυτικών Γερανείων με χρήση

Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων

Βάγια Δ. Τσαμίλη, Χημικός Μηχανικός

Επιβλέπουσα: Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους

Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου-Μαλαμή

Καθηγητής Δ. Καλιαμπάκος

Δ.Π.Μ.Σ.

**«Περιβάλλον και
Ανάπτυξη»**

Αθήνα, 2014

Η παρούσα έκθεση πραγματεύεται ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά ζητήματα, τη ρύπανση των υδροφόρων της Ελλάδας με χρώμιο Cr, ειδικότερα με την εξασθενή μορφή του, Cr(VI) και πραγματοποιείται στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης του ΔΠΜΣ «Περιβάλλον και Ανάπτυξη» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εισαγωγικά, γίνεται μια σύντομη αναφορά στο περιβαλλοντικό αυτό πρόβλημα και διατυπώνεται ο κύριος σκοπός της πραγματοποίησης της διατριβής, ο οποίος είναι η διερεύνηση των φαινομένων ρύπανσης των υδάτων που περιλαμβάνονται στο Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων Όρεων με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων.

Αρχικά, γίνεται αναφορά τόσο στις γενικές ιδιότητες του στοιχειακού χρωμίου Cr και παρατίθενται χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την προέλευση, την παραγωγή αλλά και τους τρόπους χρήσεις του μεταλλεύματος. Ειδικότερα για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), σημαντικό σημείο αποτελεί ο τρόπος με τον οποίο επιδρά στον ανθρώπινο οργανισμό.

Εστιάζοντας στη ρύπανση των υδροφόρων με Cr-Cr(VI), η οποία μπορεί να οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενείς όσο και σε φυσικούς παράγοντες, γίνεται μία σύντομη αναφορά για τα περιστατικά ρύπανσης στον ελλαδικό χώρο. Ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση της απόδοσης της ρύπανσης σε φυσικά αίτια, τα οποία σχετίζονται με την ύπαρξη οφιολίθων και υπερβασικών πετρωμάτων στο γεωλογικό υπόβαθρο της εκάστοτε γεωγραφικής περιοχής. Έτσι, οι συγκεντρώσεις Cr που ανιχνεύονται στα ύδατα σχετίζονται με τις ευδιάλυτες μορφές, όπως το Cr(VI), οι οποίες προέρχονται από τη φυσική οξείδωση του Cr(III) στο συγκεκριμένο εδαφικό περιβάλλον, πλούσιο σε διαλυμένο οξυγόνο παρουσία MnO₂.

Στη συνέχεια, γίνεται μία εκτενής αναφορά στα φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων της χώρας με Cr(VI), τα οποία αποδίδονται σε φυσικά αίτια, λόγω των οφιολιθικών σχηματισμών σε δύο διακριτές, παράλληλες ζώνες, κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των υδάτων της Δυτικής Ελλάδας, όπου το γεωλογικό υπόβαθρο αποτελείται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι και δολομίτες) και καθόλου οφιολιθικά-υπερβασικά.

Προς εκπλήρωση του σκοπού που τέθηκε, μελετήθηκε το Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων Όρεων, με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, όπου συνδυάστηκαν δεδομένα και πληροφορίες για τη συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή, σχετικά με το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον. Τα δεδομένα αυτά αφού επεξεργάστηκαν ψηφιακά, συνδυάστηκαν κατάλληλα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ειδικών θεματικών χαρτών, μέσω των οποίων

συμπερασματικά η ρύπανση των υδάτων της περιοχής μπορεί να αποδοθεί σε φυσικά αίτια, λόγω των οφιολιθικών πετρωμάτων που εντοπίζονται στα Γεράνεια Όρη και εφόσον απουσιάζει κάθε είδος ανθρωπογενούς δραστηριότητας η οποία θα μπορούσε να προκαλέσει ή και να εντείνει τα φαινόμενα ρύπανσης.

Τέλος, για την ορθή και αποτελεσματική αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων με Cr(VI) γίνεται μία ολοκληρωμένη πρόταση, στην οποία καθοριστικός θα είναι ο ρόλος της κοινωνίας.

Abstract

This report addresses one of the biggest environmental issues, pollution of aquifers of Greece with chromium Cr, especially with the hexavalent form, Cr(VI) and within the framework of the integration of the Interdisciplinary Programme of Postgraduate Studies "Environment and Development" of National Technical University of Athens.

Introduction, is a brief reference to this environmental problem and replaced the main purpose of carrying out the thesis, which is to investigate the effects of water pollution contained in Aqueous System Western Gerania Mountains using GIS.

Initially, there is a reference to the general properties of elemental chromium Cr and useful information is given on the origin, production and use patterns of the ore. Specifically for hexavalent chromium Cr(VI), an important point is the affection on human health.

Focusing on pollution of groundwater by Cr-Cr(VI), which may be due both to human and environmental factors, there is a brief reference to pollution incidents in Greece. Interesting is the case of the efficiency of pollution to natural causes, related to the existence of ophiolites and ultramafic rocks in the bedrock of the area concerned. Thus, the concentrations of Cr detected in waters associated with soluble forms, such as Cr(VI), which is derived from the natural oxidation of Cr(III) in the specific soil environment, rich in dissolved oxygen in the presence of MnO₂.

Then, there is a comprehensive reference to the cases of water pollution with Cr (VI) in Greece, which are attributed to natural causes, because of ophiolitic formations in two distinct parallel bands along the Axios zone and the Pindos zone. This is confirmed by the study of the waters of Western Greece, where the geological background consists mainly of carbonate rocks (limestones and dolomites) and no ultramafic or ophiolitic rocks.

In order to fulfill the initial goal, the Aqueous System of Western Gerania Mountains was studied, using Geographic Information Systems, where data and information for specific geographical region on the natural and human environment were combined. These data once processed digitally combined properly resulting in specific thematic maps through which conclusively water pollution in the region can be attributed to natural causes, because of ophiolitic rocks identified at Gerania Mountains and if absent any kind of human activities which could cause or intensify the effects of pollution.

Finally, for the proper and effective treatment of water pollution with Cr(VI), there is a comprehensive proposal, which will be a key role in society.

	Σελ.
1. Εισαγωγή	1
2. Χρώμιο, Cr και εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)	2
2.1 Το Χρώμιο, Cr.....	2
2.1.1 Ιδιότητες του Cr.....	2
2.1.2 Οξειδωτικές καταστάσεις.....	4
2.2.3 Προέλευση και παραγωγή.....	5
2.2.3.α Γενικά.....	5
2.1.3.β Γηγενής προέλευση Cr.....	6
2.1.3.γ Χρωμίτης: τύποι κοιτασμάτων και μορφολογικοί τύποι μεταλλεύματος..	6
2.1.3.δ Τα κυριότερα κοιτάσματα και παραγωγή Cr παγκοσμίως.....	7
2.1.3.ε Κοιτάσματα και παραγωγή Cr στην Ελλάδα.....	8
2.1.4 Χρήσεις.....	12
2.2 Το Εξασθενές Χρώμιο, Cr(VI).....	12
2.2.1 Μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού του Cr(VI).....	12
2.2.2 Διεργασίες απομάκρυνσης Cr(VI).....	13
2.2.3 Επίδραση του Cr(VI) στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω κατάποσης.....	14
2.3 Γενικό Νομικό Πλαίσιο για το Cr και το Cr(VI).....	19
2.3.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC).....	19
2.3.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (EPER).....	20
2.3.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH).....	20
2.3.4 Occupational Safety and Health Administration.....	22
2.3.5 U.S. Environmental Protection Agency.....	22
2.3.6 Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health).....	23
2.3.7 ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles.....	24
2.3.8 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHS Restriction of Hazardous substances).....	24
2.3.9 ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ.....	25
2.3.10 ΚΥΑ 4859/726.....	26

2.3.11 ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03).....	26
2.3.12 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ.....	27
2.3.13 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β΄ 749 /31.5.2010).....	28
2.3.14 ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011).....	28
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	29
Διαδικτυακές αναφορές.....	31
3. Υδάτινοι πόροι και Cr-Cr(VI).....	33
3.1 Υδάτινοι Πόροι.....	33
3.1.1 Γενικά.....	33
3.1.2 Ρύπανση υδάτων.....	34
3.2 Ρύπανση υδάτων με Cr – Cr(VI).....	34
3.2.1 Προέλευση της ρύπανσης.....	34
3.2.2 Φαινόμενα ρύπανσης στην Ελλάδα	37
3.2.3 Γηγενές Cr στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας.....	39
3.3 Νομικό πλαίσιο σχετικά με την παρουσία του Cr και του Cr(VI) στο νερό.....	40
3.3.1 Καθημερινή στοματική πρόσληψη.....	40
3.3.2 Πρότυπα πόσιμου νερού για το Cr.....	41
3.3.3 Πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για το Cr και το Cr(VI) στα επιφανειακά ύδατα.....	45
3.3.4 Οριακές τιμές Cr _{tot} και Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα.....	48
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	51
Διαδικτυακές αναφορές.....	53
4. Ρύπανση των υδροφόρων της Ελλάδας με γηγενές Cr(VI).....	54
4.1 Το γεωλογικό υπόβαθρο της Ελλάδας και ρύπανση με Cr(VI).....	54
4.2 Φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων της Ελλάδας με Cr(VI).....	56
4.2.1 Ανατολική Μακεδονία – Θράκη.....	56
4.2.1.α Περιφερειακή Ενότητα Έβρου.....	56
4.2.2 Κεντρική Μακεδονία.....	58
4.2.2.α Περιφερειακή Ενότητα Χαλκιδικής.....	58
4.2.2.β Λοιπές περιοχές.....	59
4.2.3 Δυτική Μακεδονία.....	59
4.2.3.α Λεκάνη Αξιού και Κοζάνης-Πτολεμαΐδας.....	59
4.2.4 Θεσσαλία.....	60

4.2.5 Στερεά Ελλάδα.....	62
4.2.5.α Περιφερειακή Ενότητα Εύβοιας.....	62
4.2.5.β Περιφερειακή Ενότητα Φθιώτιδας.....	64
4.2.5.γ Περιφερειακή Ενότητα Βοιωτίας.....	65
4.2.5.δ Περιφερειακή Ενότητα Κορινθίας.....	74
4.2.6 Νησιά του Αιγαίου Πελάγους.....	77
4.2.6.α Περιφερειακή Ενότητα Ρόδου.....	77
4.2.6.β Περιφερειακή Ενότητα Κρήτης.....	78
4.2.6.γ Περιφερειακή Ενότητα Λέσβου.....	79
4.2.7 Δυτική Ελλάδα.....	79
4.2.7.α Περιφερειακή Ενότητα Αιτωλοακαρνανίας.....	80
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	83
5. Μελέτη της ρύπανσης του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων με Cr(VI)	
με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων.....	85
5.1 Πορεία προσέγγισης – Μεθοδολογία.....	85
5.2 Τα δεδομένα.....	86
5.3 Θεματικοί χάρτες.....	87
5.3.1 Υδατικό Περιβάλλον Π.Ε. Κορινθίας.....	87
5.3.2 Γεωλογικό υπόβαθρο Π.Ε. Κορινθίας – Οφιόλιθοι και Υπερβασικά πετρώματα.....	88
5.3.3 Ανθρωπογενείς πιέσεις.....	89
5.3.4 Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα της Π.Ε. Κορινθίας – Το Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων.....	90
5.3.5 Σφάλματα μεθόδου.....	94
5.3.6 Παρουσίαση θεματικών χαρτών.....	94
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	99
Διαδικτυακές αναφορές.....	99
6. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	100
Παράρτημα.....	i

Κατάλογος Πινάκων

	Σελ.
Πίνακας 1. Θερμικές ιδιότητες Cr.....	3
Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες Cr.....	3
Πίνακας 3. Ηλεκτρικές ιδιότητες Cr.....	4
Πίνακας 4. Οξειδωτικές καταστάσεις Cr στις διάφορες ενώσεις.....	5
Πίνακας 5. Κριτήρια ποιότητας νερού USEPA για το Cr (III) και Cr (VI) σε γλυκά ύδατα.....	45
Πίνακας 6. ΚΠΠ για το Cr _{tot} και το Cr(VI) που καθορίζονται για τα επιφανειακά ύδατα στους φορείς των κρατών μελών της ΕΕ.....	47
Πίνακας 7. ΚΠΠ για το Cr _{tot} και το Cr(VI) που καθορίστηκαν για την επιφανειακά ύδατα στους φορείς στην Ελλάδα.....	47
Πίνακας 8. Σύσταση οριακής τιμής για το Cr _{tot} και Cr(VI) από τα κράτη-μέλη της ΕΕ.....	50
Πίνακας 9. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Έβρου.....	57
Πίνακας 10. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Χαλκιδικής.....	58
Πίνακας 11. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι πόσιμου νερού των Π.Ε. Θες/νίκης, Ημαθίας, Πέλλας και Κιλκίς.....	59
Πίνακας 12. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στη λεκάνη Κοζάνης.....	60
Πίνακας 13. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού των Π.Ε. Μαγνησίας και Λάρισας.....	61
Πίνακας 14. Συγκέντρωση Cr στην κεντρική Εύβοια.....	63
Πίνακας 15. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Φθιώτιδας.....	64
Πίνακας 16. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι στη Λεκάνη του Ασωπού....	71
Πίνακας 17. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι στη Λεκάνη της Θήβας.....	72
Πίνακας 18. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού στην Π.Ε. Κορινθίας.....	74
Πίνακας 19. Υπόγεια Υδατικά Συστήματα ΥΔ Αττικής.....	76
Πίνακας 20. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στην Π.Ε. Ρόδου.....	77

Πίνακας 21. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στο νησί της Λέσβου.....	79
Πίνακας 22. Σύσταση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων ως προς Cr _{total}	82
Πίνακας 23. Συγκέντρωση Cr(VI) σε δείγματα υπόγειων υδάτων του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων.....	90

Κατάλογος Εικόνων

	Σελ.
Εικόνα 1. (α) Χρωμίτης, (β) Κροκοϊτης, (γ) Μεταλλικό Χρώμιο.....	6
Εικόνα 2. Μεταλλεύματα χρωμίτη, μορφής (α) διάσπαρτης, (β) ταινιωτής, (γ) συμπαγούς, (δ) λεοπαρδάλεως.....	7
Εικόνα 3. Το Ευρασιατικό τόξο κοιτασμάτων χρωμίτη.....	8
Εικόνα 4. Οφιόλιθοι στην Ελλάδα.....	9
Εικόνα 5. Χρώμιο Κοζάνης: (α), (β) το μέταλλευμα χρωμίτη, Ξερολίβαδο Κοζάνης: (γ) σημείο εξόρυξης, (δ) χρωμίτης.....	10
Εικόνα 6. Δομοκός Τρικάλων: (α) χώρος εξόρυξης, (β) μέταλλευμα χρωμίτη.....	11
Εικόνα 7. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής Cr στο περιβάλλον.....	35
Εικόνα 8. Δυσδιάστατη προβολή των κοιτασμάτων σερπεντινών και οφιολίθων του βορείου ημισφαιρίου.....	38
Εικόνα 9. Γεωχημικός Άτλας της Ευρώπης.....	39
Εικόνα 10. Η κανονιστική αξιολόγηση των προσλήψεων του Cr.....	40
Εικόνα 11. Χάρτης με την κατανομή των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα.....	55
Εικόνα 12. Χάρτης με τα επίπεδα συγκέντρωσης του Cr(VI) στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα.....	56
Εικόνα 13. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Π.Ε. Έβρου.....	57
Εικόνα 14. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Π.Ε. Χαλκιδικής.....	58
Εικόνα 15. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στη λεκάνη Αξιού και Κοζάνης-Πτολεμαΐδας.....	60
Εικόνα 16. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στην περιοχή της Θεσσαλίας.....	61
Εικόνα 17. Απεικόνιση των περιοχών δειγματοληψίας σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής μελέτης στην κεντρική Εύβοια.....	62
Εικόνα 18. Κατανομή οφιολίθων στη λεκάνη του Ασωπού.....	65
Εικόνα 19. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αγίου Θωμά σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο.....	66
Εικόνα 20. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή των Οινοφύτων σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο.....	67
Εικόνα 21. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Ωρωπού σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο.....	69

Εικόνα 22. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αυλώνα σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο.....	70
Εικόνα 23. Εικόνες SEM με εμφανή την παρουσία Cr στα πετρώματα.....	73
Εικόνα 24. Χάρτης επιφανειακών υδατικών σωμάτων ΥΔ Αττικής.....	75
Εικόνα 25. Συγκεντρώσεις Cr(VI) στα ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Λουτρακίου.....	77
Εικόνα 26. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στο νησί της Ρόδου.....	78
Εικόνα 27. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στο νησί της Κρήτης.....	78
Εικόνα 28. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Δυτικής Ελλάδας.....	79
Εικόνα 29. Μεσολόγγι-Αιτωλικό-Νεοχώριο: η περιοχής μελέτης με τη γεωλογία και τη θέση των σημείων δειγματοληψίας νερού.....	81
Εικόνα 30. Υπόγεια υδατικά συστήματα του υδατικού διαμερίσματος Αττικής, με έμφαση στο υπόγειο υδατικό σύστημα των Δυτικών Γερανείων.....	85
Εικόνα 35. Εμφάνιση Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα πηγαδιών στο υδατικό σύστημα Δυτικών Γερανείων (περιοχής Αγίας Σωτήρας).....	92
Εικόνα 36. Εμφάνιση Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα γεωτρήσεων στο υδατικό σύστημα Δυτικών Γερανείων (περιοχής Αγίας Σωτήρας).....	93
Εικόνα 31. Χάρτης απεικόνισης του υδατικού περιβάλλοντος της Π.Ε. Κορινθίας.....	95
Εικόνα 32. Χάρτης κατανομής των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Π.Ε. Κορινθίας.....	96
Εικόνα 33. Χάρτης απεικόνισης των πιθανών ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης των υδροφόρων με Cr(VI) στην Π.Ε. Κορινθίας.....	97
Εικόνα 34. Χάρτης απεικόνισης των σημείων ρύπανσης των υπόγειων υδάτων με Cr(VI) του υδατικού συστήματος των Δυτικών Γερανείων (περιοχή Αγίας Σωτήρας).....	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η απελευθέρωση Cr στο περιβάλλον, ανεξαρτήτως προέλευσης, σε πολλές περιπτώσεις προκαλέσει σοβαρή ρύπανση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδάτων. Το Cr συνήθως συναντάται ως Cr(III) και Cr(VI). Κάθε μία από τις αυτές τις καταστάσεις οξειδωσης έχει πολύ διαφορετικές βιολογικές και χημικές ιδιότητες. Το Cr(III) είναι πιο σταθερό, σχεδόν ακίνητο και έχει σχετικά χαμηλή τοξικότητα. Αντίθετα, το Cr(VI) είναι πολύ διαλυτό και ως εκ τούτου υψηλά κινητικό στο περιβάλλον με έντονη τοξικότητα, αναφέρεται δε ως μεταλλαξιγόνο, καρκινογόνο και τερατογόνο. Μέχρι πρόσφατα, τα υψηλά επίπεδα του Cr(VI) στο περιβάλλον αποδόθηκαν πρωτίστως σε ανθρωπογενή ρύπανση. Ωστόσο, κατά την τελευταία δεκαετία υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές όπου αποδεικνύεται ότι σχετικά υψηλά επίπεδα Cr(VI) ενδεχομένως οφείλονται σε φυσικές γεωγονικές διεργασίες, ειδικά σε περιοχές όπου υπάρχουν σχετικά υψηλά επίπεδα φυσικώς ενυπάρχοντων Cr(III) ή Cr(VI) στα ιζήματα, όπου μέσω φυσικών διεργασιών το Cr(III) μπορεί να οξειδωθεί προς Cr(VI). Τέτοιες καταστάσεις συναντώνται σε αρκετές πυκνοκατοικημένες περιοχές του Ειρηνικού (Καλιφόρνια, Μεξικό) και στη Μεσόγειο (Ελλάδα, Ιταλία) καθώς και σε άλλα μέρη του κόσμου.

Σύμφωνα με τα ευρήματα σε πετρώματα και σερπεντινίτες οφιόλιθων, το περιεχόμενο Cr μπορεί να υπερβαίνει τα 200 mg/L, τιμές οι οποίες είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των ασβεστόλιθων (22 mg/L) και των ψαμμιτών (35 mg/L). Μολονότι ο χρωμίτης $[FeCr(III)_2O_4]$, η κύρια μορφή του Cr σε πετρώματα, εμφανίζει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, υπάρχουν ορισμένα φυσικά οξειδωτικά του Cr(III), δηλαδή ενώσεις του Fe(III) και του Mn(IV), οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν το Cr(III) προς Cr(VI) σε συνθήκες $pH < 9$.

Το ζήτημα της ρύπανσης των υδάτων με Cr γίνεται πλέον αισθητό και στον ελλαδικό χώρο. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η πλήρης καταγραφή και ανάλυση των φαινομένων του συγκεκριμένου είδους ρύπανσης ανά την Ελλάδα και η απόδοση των έντονων και μακροχρόνιων φαινομένων ρύπανσης των υδροφόρων του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων Όρεων σε φυσικά αίτια (γηνγενής προέλευση του Cr), μέσω της κατασκευής κατάλληλων θεματικών χαρτών και της αντίστοιχης βάσης δεδομένων με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Χρώμιο, Cr και εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση του χρωμίου, Cr, ως στοιχείο και της εξασθενούς μορφής του, Cr(VI). Οι κύριες ιδιότητες του μετάλλου, η δράση του ως ρύπος στο περιβάλλον με επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία κατ' επέκταση, οι δράσεις κατά της ρύπανσης και το ισχύον νομικό πλαίσιο, είναι ορισμένα από τα κυριότερα σημεία που θα ακολουθήσουν.

2.1 Το Χρώμιο, Cr

Το χρώμιο (*chromium*) είναι ένα χημικό στοιχείο και συμβολίζεται ως «Cr». Το όνομα του στοιχείου προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή πολλές από τις ενώσεις του είναι έντονα χρωματισμένες και ανακαλύφθηκε από το Γάλλο Χημικό Louis-Nicholas Vauquelin το 1797.

2.1.1 Ιδιότητες του Cr

Πρόκειται για ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα και είναι το πρώτο της Ομάδας 6 του Περιοδικού Πίνακα (Drew, 1972 ; Timberlake, 2003). Ο ατομικός και μαζικός του αριθμός είναι ίσος με 24 και 52 αντίστοιχα και το ατομικό του βάρος είναι ίσο με 51,9961.

Σε θερμοκρασίες 20-25 °C το Cr είναι ένα αργυρόλευκο, γυαλιστερό και πολύ σκληρό μέταλλο, άσμο, άγευστο, ανθεκτικό στη διάβρωση (ChemGlobe, 2012). Μπορεί να χαρακτηριστεί ταυτόχρονα βαρύ μέταλλο αλλά και ιχνοστοιχείο (Bolt et al., 1979). Αξιοπρόσεκτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες, είναι το μοναδικό στερεό που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση ως στοιχείο, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Στους Πίνακες 1-3 που ακολουθούν, συνοψίζονται ορισμένες από τις βασικότερες ιδιότητες του στοιχείου αυτού.

Πίνακας 1. Θερμικές ιδιότητες Cr

(ChemGlobe, 2012 ; ChemPros, 2012 ; Handbook of Chemistry and Physics, 1996 ; WebElements: History of Chromium, 2012)

Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο βρασμού	2,671 °C
	2,944 K
Σημείο τήξης	1,907 °C
	2,180 K
Θερμότητα εξατμίσης, kJ/g	6,622
Ειδική θερμοχωρητικότητα, J/(g·K) (27 °C)	0,451
Θερμική αγωγιμότητα, W/(m·K) (27 °C)	93,7

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες Cr

(ChemGlobe, 2012 ; ChemPros, 2012 ; Handbook of Chemistry and Physics, 1996 ; Winter:WebElements, 2012)

Ιδιότητα	Τιμή	
Ατομική ακτίνα, nm	0,185	
Ιοντική ακτίνα, nm	0,062	
Ατομικός όγκος, cm ³ /mol	7,23	
Μήκος δεσμού Cr-Cr, nm	0,250	
Κρυσταλλική δομή	κυβική χωροκεντρωμένη (BCC, body-centered cubic)	
Πυκνότητα, g/cm ³ (20 °C)	7,19	
Ελαστικότητα	Μέτρο Young, GPa	279
	Μέτρο ακαμψίας, GPa	115
Σκληρότητα	Κλίμακα Mohs	8,5
	Brinell, MN/m ²	1,120
	Vickers, MN/m ²	1,060

Πίνακας 3. Ηλεκτρικές ιδιότητες Cr

(ChemGlobe, 2012 ; ChemPros, 2012 ; Handbook of Chemistry and Physics, 1996 ; Winter:WebElements, 2012)

Ιδιότητα		Τιμή
Ηλεκτρονιακή δομή		[Ar] 4s ¹ 3d ⁵
Κατανομή e ⁻ στις στιβάδες 1, 2, 3, 4		2, 8, 13, 1
Οξειδωτικές καταστάσεις		-2 ως +6
Ηλεκτρική αγωγιμότητα, Ωm ⁻¹ (20 °C)		8,00·10 ⁶
Ηλεκτραρνητικότητα	Pauling	1,66
	Απόλυτη, eV	3,72
Ενέργεια ιοντισμού, eV	1 ^η	6,766
	2 ^η	16,50
	3 ^η	30,96

2.1.2 Οξειδωτικές καταστάσεις

Το Cr είναι ένα αρκετά ενεργό μέταλλο, αντιδρά με τα περισσότερα οξέα και το οξυγόνο, όχι όμως με το νερό (Chemistry Explained, 2011). Πρόκειται για ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, το οποίο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξείδωσης, από -2 ως +6. Οι οξειδωτικές καταστάσεις -2, -1, 0 και 1 κυρίως απαντούν σε οργανικές ενώσεις του Cr (Kotz κ.ά., 2000 ; Luis, 2001). Μόνο οι εξής τρεις οξειδωτικές καταστάσεις έχουν βρεθεί στη φύση:

- το στοιχειακό χρώμιο, Cr(0), ένα αργυρόλευκο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, άοσμο, μη πτητικό που συναντάται σπάνια
- το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), η πλέον σταθερή μορφή του Cr, συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης
- το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του Cr, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας, χωρίς να αποκλείεται και η φυσική του προέλευση.

Παραδείγματα ενώσεων, στις οποίες το Cr εμφανίζεται στις διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις του, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Οξειδωτικές καταστάσεις Cr στις διάφορες ενώσεις (USEPA, 1984)

Οξειδωτική κατάσταση Cr	Ένωση
-2	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
-1	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
0	Cr ⁰ , Cr(CO) ₆
+1	Cr(L) ₃ (L=bipyridil)
+2	CrO, CrF ₂ , CrCl ₂ , CrS
+3	Cr ₂ O ₃ , CrF ₃ , CrCl ₃ , Cr(OH) ₃
+4	CrO ₂ , CrF ₄
+5	Ba ₃ (CrO ₄) ₂ , CrF ₅
+6	BaCrO ₄ , CrO ₄ ²⁻ , Na ₂ Cr ₂ O ₇ , Cr ₂ O ₇ ²⁻

Περίληπτικά, οι ενώσεις του Cr(III) είναι αδιάλυτες στο νερό (με εξαίρεση τα οξικά και νιτρικά άλατα καθώς και τα υδατωμένα χλωρίδιά του). Ορισμένες ενώσεις του Cr(VI), όπως το υδατωμένο οξείδιο του Cr(VI) (χρωμικό οξύ), τα χρωμικά άλατα του αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι πολύ διαλυτά σε νερό. Τα χρωμικά άλατα αλκαλικών γαιών (π.χ. ασβεστίου) είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων, το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Στα φυσικά ύδατα όμως που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι πολύ χαμηλή, οι ενώσεις του Cr(VI) είναι σταθερές. (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007)

2.2.3 Προέλευση και παραγωγή

2.2.3.α Γενικά

Το Cr είναι το 21^ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στο φλοιό της γης, με μέση συγκέντρωση ίση με 100 mg/L (Emsley, 2001). Το Cr δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση αλλά εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (αγγλ. *chromite*), FeCr₂O₄, ένα ορυκτό οξείδιο του Fe και του Cr [Εικόνα 1(α)] (National Research Council U.S., 1974). Περίπου τα 2/5 των μεταλλευμάτων χρωμίτη εξορύσσονται στη Νότια Αφρική, ενώ το Καζακστάν, η Ινδία, η Τουρκία, η Βραζιλία και η Φινλανδία συμπεριλαμβάνονται στις χώρες-παραγωγούς. Αναξιοποίητα κοιτάσματα χρωμίτη υπάρχουν άφθονα στη φύση, γεωγραφικά συγκεντρώνονται κυρίως στο Καζακστάν και τη Νότια Αφρική (Papp, 2009), ωστόσο υπάρχουν και αποθέσεις μεταλλικού Cr [Εικόνα 1(γ)] (Fleischer, 1982). Στην Ελλάδα, χρωμίτης ανευρίσκεται στο Βούρινο Κοζάνης και στο

όρος Βέρμιο (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2011), ενώ η αξιοποίηση του Cr στην Κύπρο, υπό τη μορφή των ορυκτών χρωμιτών, χρονολογείται από το 1922 (Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Κύπρου, 2011).

Ο κροκοΐτης (αγγλ. *crocoite*), $PbCrO_4$, χρησιμοποιείται ως δευτερεύον ορυκτό για την παραγωγή Cr [Εικόνα 1(β)]. Χαρακτηριστικά δείγματά του ανευρίσκονται σε περιοχές της Τασμανίας, της Αυστραλίας, της Ρωσίας (Ουράλια όρη), της Γερμανίας, της Βρετανίας, της Γαλλίας, της Νότιας Αφρικής, της Ζιμπάμπουε, της Βραζιλίας και των ΗΠΑ (Mineralogical Society of America, 2011).



(α)



(β)

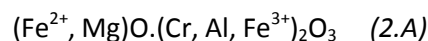


(γ)

Εικόνα 1. (α) Χρωμίτης (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2011), (β) Κροκοΐτης (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2011), (γ) Μεταλλικό Χρώμιο (Τμήμα Χημείας Π.Α., 2011)

2.1.3.β Γηγενής προέλευση Cr (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

Μοναδική πηγή γηγενούς Cr είναι τα χρωμιούχα μέλη της ομάδας των σπινελλίων με γενικό τύπο $R^{2+}R_2^{3+}O_4$, όπου: $R^{2+}=Mg, Fe^{2+}, Mn, Zn, Ni$ και $R^{3+}=Cr, Al, Fe^{3+}, Ti, V^{3+}$. Η Σχέση 2.A ανταποκρίνεται στο γενικό τύπο του χρωμίτη, ο οποίος παρουσιάζει 40-60% περιεκτικότητα ως προς Cr_2O_3 και το μέγιστο όριο αξιοποίησης του Cr είναι περίπου ίσο με 30%.



2.1.3.γ Χρωμίτης: τύποι κοιτασμάτων και μορφολογικοί τύποι μεταλλεύματος

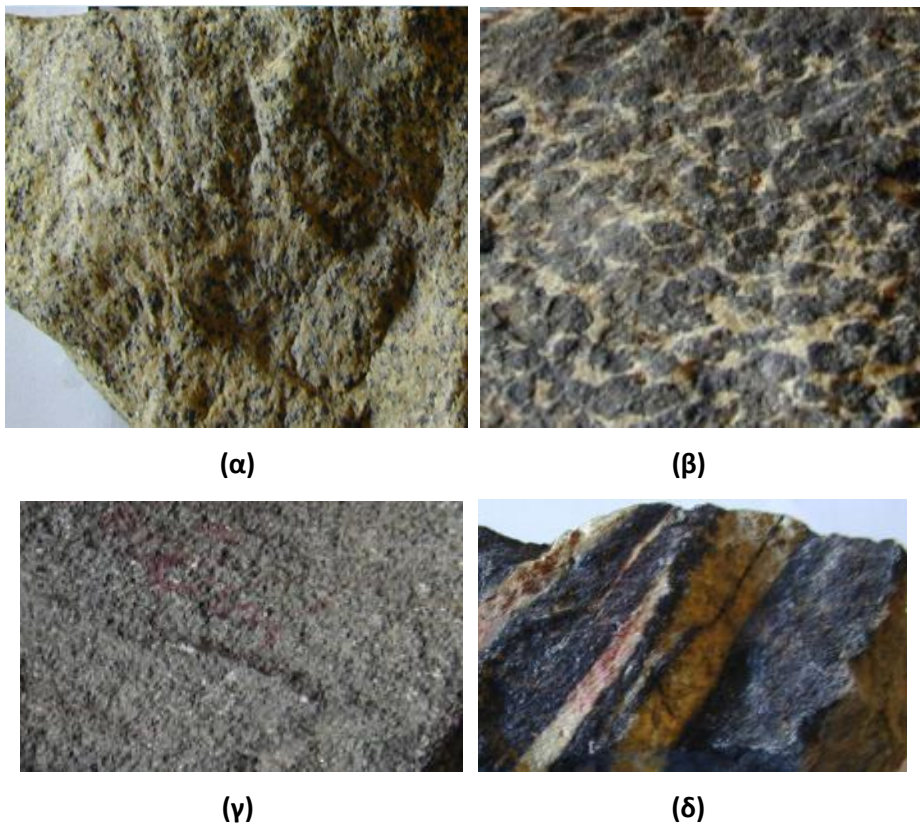
Από οικονομικής άποψης, τα σημαντικότερα κοιτάσματα Cr είναι προϊόντα διαφοροποίησης βασικών και υπερβασικών μαγμάτων και διακρίνονται γεωλογικά σε δύο τύπους:

- Στρωματόμορφα (*Stratiform*)
- Αλπικού τύπου (*Podiform*)

Το 90% περίπου των μέχρι σήμερα γνωστών αποθεμάτων Cr ανήκει στον πρώτο τύπο, τα 2/3 των οποίων εντοπίζονται στη Νότιο Αφρική και το 1/3 στη Ζιμπάμπουε.

Από άποψη μορφολογίας, τα μεταλλεύματα χρωμίτη διακρίνονται στις εξής κατηγορίες, με δεδομένη περιεκτικότητα ως προς Cr₂O₃ (Εικόνα 2) (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013):

- Διάσπαρτο (*disseminated, scattered*), περιεκτικότητας Cr₂O₃ <10%
- Ταινιωτό (*schlieren*), περιεκτικότητας Cr₂O₃=17-22%
- Συμπαγές (*massif*), περιεκτικότητας Cr₂O₃=30-55%
- Μορφή λεοπαρδάλεως (*nodular*), περιεκτικότητας Cr₂O₃ <40%



Εικόνα 2. Μεταλλεύματα χρωμίτη, μορφής **(α)** διάσπαρτης, **(β)** λεοπαρδάλεως, **(γ)** συμπαγούς, **(δ)** ταινιωτής (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

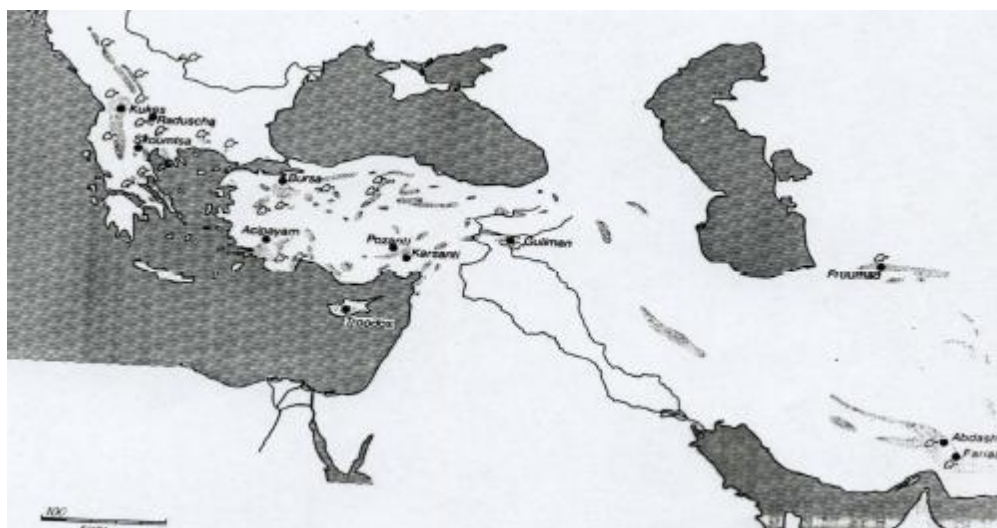
2.1.3.δ Τα κυριότερα κοιτάσματα και παραγωγή Cr παγκοσμίως

- Bushveld (Νότιος Αφρική): Αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα στον κόσμο και η ηλικία του υπολογίζεται μεταξύ 1800-1950 Mio. Πρόκειται για κοιτάσμα στρωματόμορφο με 29 χρωμιτοφόρα στρώματα, πάχους 2 μm ως λίγων cm, το οποίο καταλαμβάνει έκταση 95.000 km². Τα αποθέματά του ανέρχονται στους 6.000 Mt,

περιεκτικότητας ως προς $\text{Cr}_2\text{O}_3=42-50\%$ και αναλογίας $\text{Cr}/\text{Fe}\approx 2$. Κατά το 1970 και το 1980 η αξία του εξορυχθέντος μεταλλεύματος ανερχόταν σε 240 εκ. δολάρια.

- Great Dyke (Ζιμπάμπουε): Πρόκειται για κοιτάσμα έκτασης 532 km και πλάτους 5-11 km, το οποίο αποτελείται από χρωμιτοφόρα στρώματα πλάτους 5-50 cm και περιεκτικότητας $\text{Cr}_2\text{O}_3=50\%$.
- Stillwater (Μοντάνα, ΗΠΑ): Πρόκειται για κοιτάσμα έκτασης 50 km και πλάτους 1 km, το οποίο αποτελείται από 14 χρωμιτοφόρα στρώματα πλάτους 4 μm ως λίγων cm και περιεκτικότητας $\text{Cr}_2\text{O}_3=38,5\%$.
- Ευρασιατικό τόξο: Πρόκειται για κοιτάσματα χρωμίτη Αλπικού τύπου μέσα σε υπερβασικά πετρώματα που εκτείνεται μεταξύ Ελλάδας, Αλβανίας, Μικράς Ασίας, Κύπρου, ΝΑ Ιράν και Πακιστάν (Εικόνα 3).

(Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)



Εικόνα 3. Το Ευρασιατικό τόξο κοιτασμάτων χρωμίτη (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

2.1.3.ε Κοιτάσματα και παραγωγή Cr στην Ελλάδα (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

Τα κοιτάσματα χρωμίτη στην Ελλάδα εντοπίζονται στις Ζώνες Ολωνού-Πίνδου, στην Υποπελαγονική (Εικόνα 4) και Πελαγονική ζώνη και στη ζώνη Αξιού. Υπάρχουν περισσότερες από 400 μεταλλοφόρες θέσεις, όμως οι περισσότερες από τις γνωστές εμφανίσεις χρωμίτη δεν μπορούν σήμερα λόγω του μεγέθους των αποθεμάτων να τύχουν οικονομικής αξιοποίησης.

Τα κοιτάσματα χρωμίτη στην Ελλάδα διακρίνονται στις εξής δύο κατηγορίες:

1. Μεταλλουργικού τύπου
2. Πυρίμαχου τύπου



Εικόνα 4. Οφιόλιθοι στην Ελλάδα(Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

Τα κυριότερα κοιτάσματα χρωμίτη μεταλλουργικού τύπου στην Ελλάδα, συναντώνται στις εξής περιοχές:

- Κοζάνη, κυρίως στις περιοχές του Βούρινου, του Χρώμιου και του Ξερολίβαδου (Εικόνα 5), με το απόθεμα να ανέρχεται στους 2 εκ. τμ. Πρόκειται για κοιτάσμα εμπλουτίσματος 50-55% Cr_2O_3 και αναλογίας $Cr/Fe = 3-3,5$. Ειδικότερα για το κοιτάσμα του Ξερολίβαδου, είναι γνωστό πως αυτό αποτελείται από παράλληλα μεταλλοφόρα σώματα (κατά πλάκας) σχετικά μεγάλου μήκους και σταθερής διεύθυνσης σε μικρή απόσταση μεταξύ τους. Το πάχος των σωμάτων κυμαίνεται από λίγα cm ως 10 m. Από άποψη αξιοποίησης θεωρείται ενιαίο κοιτάσμα και λόγω γειτονίας θεωρούνται αξιοποιήσιμα και τα υπόλοιπα μικρότερα μεταλλοφόρα σώματα.



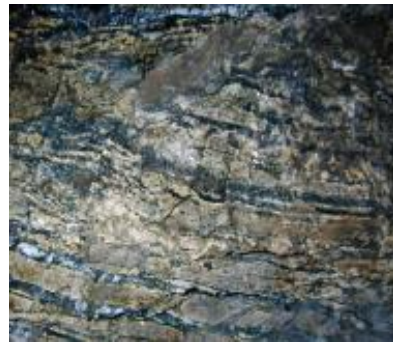
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 5. Χρώμιο Κοζάνης: **(α), (β)** το μέταλλευμα χρωμίτη, Ξερολίβαδο Κοζάνης: **(γ)** σημείο εξόρυξης, **(δ)** χρωμίτης (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

- Βέρμιο, Δυτική Χαλκιδική, Έδεσσα, όπου δε διαφαίνεται επανάληψη μεταλλευτικής δραστηριότητας λόγω περιορισμένου ύψους αποθεμάτων.

Τα κυριότερα κοιτάσματα χρωμίτη πυρίμαχου τύπου στην Ελλάδα, συναντώνται στις εξής περιοχές:

- Δομοκός Τρικάλων, με απόθεμα που ανέρχεται στους 850.000 tn και χαρακτηρίζεται από συμπύκνωμα $Cr_2O_3=39-41\%$ και αναλογία $Cr/Fe=2,5$ (Εικόνα 6).
- Ερέτρια Φαρσάλων (Τσαγκλί), όπου χρωμίτης εντοπίζεται σε πολλά, ποικίλων διαστάσεων και ακανόνιστου σχήματος συμπαγούς χρωμίτη σώματα, τα οποία μεμονωμένα ή κατά ομάδες αποτελούν αυτοτελείς οντότητες προς αξιοποίηση. Πέτρωμα-ξενιστής είναι ένας πολύ τεκτονισμένος και σχιστοποιημένος σερπεντινίτης. Το απόθεμα του κοιτάσματος ανέρχεται στους 300.000 tn και χαρακτηρίζεται από συμπύκνωμα $Cr_2O_3=40\%$.
- Ροδιανή Κοζάνης
- Γομάτι Χαλκιδικής

Από τα προαναφερθέντα κοιτάσματα, μόνο τρία μπορούν να αποτελέσουν μονάδες αυτοτελούς μεταλλευτικής δραστηριότητας, σύμφωνα με τις σημερινές οικονομοτεχνικές συνθήκες. Πρόκειται για τα κοιτάσματα στις περιοχές Ξερολίβαδο, Τσαγκλί και Δομοκός.



(α)

(β)

Εικόνα 6. Δομοκός Τρικάλων: (α) χώρος εξόρυξης, (β) μετάλλευμα χρωμίτη
(Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

Η εξόρυξη χρωμίτη στην Ελλάδα αποτελεί μεταλλευτική δραστηριότητα εκατό περίπου ετών. Αρχικά, τα μεγαλύτερα κέντρα εξόρυξης χρωμίτη ήταν το Τσαγκλί, ο Δομοκός και το Ξερολίβαδο, τα οποία κατά τη δεκαετία 1960-1970 τα μεταλλευτικά αυτά κέντρα βρίσκονταν σε λειτουργία με ετήσια παραγωγή ίση με 20-40 χιλ. τον., με την Ελλάδα να ανήκει στις 15 χώρες παραγωγής χρωμίτη.

Η εξόρυξη του κοιτάσματος στο Τσαγκλί ξεκίνησε το 1880 και συνεχίστηκε μέχρι το 1991, όπου από το 1970 και έπειτα, η ετήσια παραγωγή διατηρήθηκε μεταξύ 15-20 χιλ. tn. Παράλληλα, το μεταλλείο Βούρινου μπήκε σε νέα φάση ανάπτυξης με πρόσθετα έργα υποδομής, εγκαταστάσεων και χρηματοδότησης για εντοπισμό νέων αποθεμάτων. Τα θετικά αποτελέσματα οδήγησαν στην ίδρυση μεταλλουργίας σιδηροχρωμίου στον Αλμυρό Μαγνησίας.

Η έναρξη της λειτουργίας της μονάδας «Ελληνικά Σιδηροκράματα» (ΕΛΣΙ) το 1983 απορρόφησε με την πάροδο των χρόνων το μεταλλουργικό χρωμίτη του Βούρινου και τον πυρίμαχο χρωμίτη αρχικά από το Τσαγκλί και αργότερα από το Δομοκό. Οι ανάγκες σε πρώτη ύλη συμπληρώνονταν πλέον με εισαγωγές.

Οι εισροές σε συνάλλαγμα κατά το χρονικό διάστημα 1989-1991 από τις εξαγωγές εμπλουτίσματος και σιδηροχρωμίου ήταν αρκετά υψηλές, όμως το 1992 παρά τις βελτιώσεις στον τομέα της εξόρυξης και της μεταλλουργίας, αναστάλθηκε κάθε δραστηριότητα λόγω της παγκόσμιας κρίσης των τιμών των Ορυκτών Πρώτων Υλών. Η κατάσταση σήμερα χαρακτηρίζεται

άσχημη παρά τον εντοπισμό νέων και αποθεμάτων, την ποιότητά τους και την ύπαρξη της σύγχρονης μεταλλουργικής μονάδας (ΕΛΣΙ).

2.1.4 Χρήσεις (Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 2013)

Οι κυριότερες χρήσεις του Cr και των ενώσεών του αφορούν τους εξής παραγωγικούς κλάδους:

- Μεταλλουργία (67-75%), ιδιαίτερα για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμοχάλυβα και κραμάτων Fe-Ni/Cu-Cr
- Χημική βιομηχανία (11-15%), ιδιαίτερα για την παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, στις επιχρωμίσεις, στη χρωματοουργία και στην υφαντουργία
- Πυρίμαχα υλικά (11 – 18%), όπως πυρίμαχα τούβλα με Mg
- Άμμοι χυτηρίων (3%), δεδομένης κοκκομετρίας (0.2-0.4 mm) στα χυτήρια αντί ζirkονίου

2.2 Το Εξασθενές Χρώμιο, Cr(VI)

2.2.1 Μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού του Cr(VI)

Η λεπτομερής γνώση τόσο των μορφών του όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός του Cr κρίνεται απαραίτητη στην εκτίμηση των επιπτώσεών του στο περιβάλλον, υδάτινο και ατμοσφαιρικό, και κατ' επέκταση στον ανθρώπινο οργανισμό. Η διαδικασία που ακολουθείται για το σκοπό αυτό περιλαμβάνει τα εξής κύρια βήματα:

1. δειγματοληψία και αποθήκευση, διαδικασίες κατά τις οποίες απαιτείται οι μορφές του στοιχείου να παραμείνουν ανεπηρέαστες
2. διήθηση του δείγματος
3. προσυγκέντρωση
4. ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός του προσυγκεντρωμένου Cr.

Η εξέταση των υδάτων προϋποθέτει ανάλυση τόσο για Cr(VI) όσο και για Cr_{tot}. Το Cr_{tot} μπορεί να ανιχνευθεί με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AA) και άλλες ενόργανες μεθόδους, ενώ το Cr(III) και το Cr(VI) μπορούν να ανιχνευθούν με ιοντική χρωματογραφία (American Public Health Association, 1989). Το Cr(VI) μπορεί επίσης να ανιχνευθεί μέσω της μοριακής φασματοσκοπίας (φασματοφωτομετρία UV-Vis μέσω του σχηματισμού έγχρωμου

συμπλόκου), της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή φούρνο γραφίτη, ατομικής εκπομπής πλάσματος, ηλεκτροχημικές μεθόδους (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007) και με ογκομέτρηση (χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ και I_2) (American Public Health Association, 1989).

2.2.2 Διεργασίες απομάκρυνσης Cr(VI)

Η αναγκαιότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) από το νερό οδήγησε στην ανάπτυξη αρκετών τεχνικών, οι οποίες διακρίνονται σε:

- φυσικές
- χημικές
- βιολογικές διεργασίες.

Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν ουσιαστικά το διαχωρισμό του Cr(VI) από το ρυπασμένο μέσο (νερό ή έδαφος), χωρίς να μεταβάλλεται η οξειδωτική του κατάσταση. Στην κατηγορία αυτή των μεθόδων συνήθως γίνεται χρήση μεμβρανών ή ιοανταλλακτικών ρητινών.

Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, οι χημικές μέθοδοι στηρίζονται αρχικά στην αναγωγή του σε Cr(III) και κατόπιν στην απομάκρυνσή του και περιλαμβάνουν κυρίως τα εξής είδη διεργασιών:

- *ιζηματοποίηση*, όπου το Cr(III) απαντάται κυρίως ως $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)}$ ή $\text{Fe}_x\text{Cr}_y(\text{OH})_3$ (Bourg & Richard, 1991). Η φυσική ιζηματοποίηση του Cr(VI) δεν αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης, ωστόσο έχει παρατηρηθεί ο φυσικός σχηματισμός CaCrO_4 κατά τους θερινούς μήνες. Με βάση εργαστηριακές μελέτες, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός ιζήματος του Cr(III) ως BaCrO_4 (Fish et al., 1990). Η εφαρμογή διεργασιών ιζηματοποίησης παρουσιάζει ως βασικό μειονέκτημα την παραγωγή ποσοτήτων λάσπης, οπότε εμφανίζονται προβλήματα ως προς τη διάθεση των στερεών αποβλήτων. Μειονεκτήματα επίσης αποτελούν ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και το σχηματισμό ιζήματος και ο διαχωρισμός του.
- *ρόφηση*, όπου το Cr(III) ροφάται σε άμμο, χώμα και άργιλο που περιέχει οξείδια του Fe και του Mn. Η αποτελεσματικότητα της ρόφησης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του υπόβαθρου σε αυτά τα οξείδια και στην ύπαρξη οργανικής ύλης. Αν και Cr(VI) είναι συνήθως ευκίνητο στο νερό, μπορεί να προσροφηθεί υπό δεδομένες συνθήκες, το Cr(VI) συμπεριφέρεται σαν ένα ανιόν (όπως CrO_4^{2-} , HCrO_4^-), έτσι ο ρυθμός ρόφησης μειώνεται με την αύξηση pH. Η χρήση προσροφητικών υλικών επιτρέπει την ανάκτηση του Cr σαν

ένα διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης, ενώ το υλικό μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Ακόμη και αν δεν είναι δυνατή η ανακύκλωσή του, η μεταχείριση του στερεού υλικού είναι πιο εύκολη από την παραγωγή λάσπης. Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται, παράλληλα όμως εξετάζεται η χρήση υλικών χαμηλότερου κόστους.

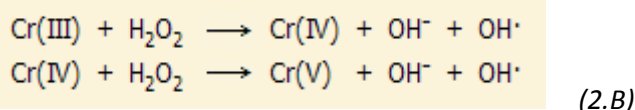
Οι βιολογικές μέθοδοι στηρίζονται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί συχνά πραγματοποιούν ενζυματικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ως μέρος των μεταβολικών τους διεργασιών. Έτσι, το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί από αντιδράσεις που εμφανίζονται σε βακτηριακές επιφάνειες (Boyanov et al., 2002). Άλλος μηχανισμός για την αναγωγή του Cr(VI) περιλαμβάνει την ενδοκυτταρική ιζηματοποίηση (Campos-Garcia et al., 2001). Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον πρώτο μηχανισμό. Στις χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της βιολογικής αναγωγής του Cr(VI) ανήκουν η μελάσα, το γαλακτικό οξύ, το τυρί και ορός γάλακτος.

2.2.3 Επίδραση του Cr(VI) στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω κατάποσης

Είναι γνωστό ότι το Cr(III) αποτελεί ένα βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί την ινσουλίνη και βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών. Σε αντίθεση όμως με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικό και πιθανό καρκινογόνο. Η όλο και αυξανόμενη ποσότητα επιστημονικών δεδομένων από τη βασική έρευνα και την εκ νέου αξιολόγηση παλαιότερων ερευνών που περιέχουν επιδημιολογικά δεδομένα, οδηγούν την επιστημονική κοινότητα προς την κατεύθυνση της θεώρησης του Cr(VI) και ως καρκινογόνου ουσίας και μέσω κατάποσης. (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Το Cr(VI) δεν μπορεί να είναι το δραστικό είδος που προκαλεί βλάβες στο DNA. Το Cr(VI) εύκολα παραλαμβάνεται από τα κύτταρα, πιθανόν επειδή είναι ένα τετραεδρικό ανιόν, το οποίο μιμείται τα φωσφορικά και τα θειικά ιόντα που εισέρχονται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης των ιόντων αυτών. Το Cr(VI) κατά την είσοδό του στον ανθρώπινο οργανισμό, δρα με τον εξής μηχανισμό: λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις υπάρχουσες αναγωγικές ουσίες προς Cr(III) (Environmental Health Perspectives, 2000). Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας τους, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Hamilton & Wetterhahn, 1989). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του

DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA. Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του Cr με το υπεροξειδίου του υδρογόνου, H₂O₂, ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος που υπάρχει σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες, ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH[•]. Αποδείχτηκε ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) σε συνδυασμό με το H₂O₂ μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH[•] με αντιδράσεις όπως:



Οι ρίζες OH[•] προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη, 8-OHdG. Διαπιστώθηκε πως η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C. Έτσι, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI). Από το γεγονός αυτό είναι προφανές ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του Cr μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III). (Bespalov et al., 2006)

Υπάρχουν τέσσερις σημαντικοί οδοί έκθεσης στο Cr, απορρόφηση από το δέρμα, κατάποση, εισπνοή και κατάποση δευτερευόντως της εισπνοής. Οι επιπτώσεις στην υγεία λόγω των ενώσεων του Cr μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με την οδό έκθεσης. Για παράδειγμα, οι επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα που σχετίζονται με εισπνοή των ενώσεων του Cr, αλλά όχι από του στόματος και από δερματικά ανοίγματα, όπως και οι γαστρεντερικές επιδράσεις συνδέονται κυρίως με έκθεση από του στόματος. Ωστόσο, οι επιδράσεις του Cr δεν περιορίζονται μόνο στην πύλη εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό, με το αιματολογικό, ανοσολογικό και αναπαραγωγικό σύστημα να προσδιορίζονται ως στόχοι για το Cr. Εκτός από τις μη-καρκινικές επιπτώσεις στην υγεία, τα αποτελέσματα των μελετών επαγγελματικής έκθεσης και χρόνιες μελέτες σε ζώα δείχνουν ότι η διάρκεια εισπνοής και της στοματικής εκθέσεις σε ενώσεις Cr(VI) σχετίζονται με τους τύπους καρκίνων στο αναπνευστικό και το γαστρεντερικό σύστημα (Khitron and Jaeger, 2005 ; ATSDR, 2008). Ειδικότερα για την είσοδο του Cr(VI) στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του πόσιμου νερού, αναφέρονται οι εξής κατηγορίες επιδράσεων:

Γαστρεντερικές επιδράσεις: Για χρόνια, λόγω του γεγονότος ότι οι εξαιρετικά όξινες συνθήκες μπορούν να προκαλέσουν μετατροπή του Cr(VI) σε τρισθενές, οι επιστήμονες υπέθεσαν ότι όλο το Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III) από το όξινο περιβάλλον του στομάχου, επομένως καθίσταται αβλαβές. Ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις ότι μερικές από αυτές τις τοξικές χημικές ουσίες μπορούν να διέλθουν από το στομάχι αμετάβλητες και να διεισδύσουν στους ιστούς σε όλο το σώμα (Costa, 1997).

Η εντερική απορρόφηση του Cr(III) είναι χαμηλή (ως 2%) σε ανθρώπους και ζώα. Οξεία έκθεση από του στόματος των ανθρώπων σε πολύ υψηλές δόσεις Cr(VI) έχουν δυσμενείς γαστρεντερικές επιπτώσεις, όπως κοιλιακό άλγος, γαστρεντερικό έλκος, αιμορραγία και νέκρωση. Γαστρεντερικές επιπτώσεις έχουν επίσης αναφερθεί σε συνδυασμό με τη χρόνια από του στόματος έκθεση των ανθρώπων σε Cr(VI) (EMEA, 2007 ; ATSDR, 2008). Υπογαστρικός πόνος, ερεθισμός και εξέλκωση έχουν αναφερθεί σε επαγγελματικές μελέτες που σχετίζονται με τους εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών και σε επιχρωμιώσεις. Τα αποτελέσματα των μελετών, εκτός από την εισπνοή ή την κατάποση Cr, ενδέχεται να έχουν επηρεαστεί και από παράγοντες όπως το άγχος και η κακή διατροφή.

Ανοσολογικές επιδράσεις: Η έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) μπορεί να οδηγήσει σε αλλεργικές αντιδράσεις σε ορισμένες ομάδες ατόμων. Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να προκύψουν από την εισπνοή, από του στόματος είσοδο ή/και δερματική έκθεση. Για τις αποκρίσεις δέρματος, η αλλεργική αντίδραση του δέρματος μετά από άμεση επαφή με ενώσεις Cr χαρακτηρίζεται από έκζεμα ή δερματίτιδα, τυπικά η από χρωμίου επαγόμενη αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής απομονώνεται στο σημείο επαφής και σπάνια συναντάται σε περιοχές απομακρυσμένες από αυτό. Ωστόσο, η στοματική έκθεση σε Cr(VI) έχει αποδειχθεί ότι επιδεινώνει την δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα. (ATSDR, 2008)

Αιματολογικές ανεπιθύμητες ενέργειες: Το Cr(VI) μπορεί να κατανέμεται και να συσσωρεύεται στα ερυθροκύτταρα, όταν βρίσκεται στο εσωτερικό του κυττάρου, γρήγορα ανάγεται σε Cr(III) και συνδέεται κυρίως με την αιμοσφαιρίνη, όπου το σύμπλοκο χρωμίου-αιμοσφαιρίνης είναι σχετικά σταθερό και απορροφάται εντός του κυττάρου κατά τη διάρκεια ζωής του ερυθροκυττάρου, με περίπου 1% του Cr να εκλύεται από τα ερυθροκύτταρα καθημερινά. (ATSDR, 2008)

Επιδράσεις στην αναπαραγωγική ικανότητα: Αποτελέσματα από μελέτες σε ανθρώπους και ζώα δείχνουν ότι το Cr(VI) έχει αρνητικές επιδράσεις στην αναπαραγωγική ικανότητα και προκαλεί

τοξικότητα στην ανάπτυξη, οι πληροφορίες όμως σχετικά με αναπαραγωγικές επιδράσεις στον άνθρωπο είναι περιορισμένες. (ATSDR , 2008)

Γονοτοξικότητα: Τοξικές και γονοτοξικές μελέτες σε ανθρώπους συνδέουν την απορρόφηση Cr(VI) με βλάβες στο DNA. Συγκεκριμένα, αποδίδουν στην επίδραση του Cr(VI) επιπτώσεις όπως χρωμοσωμικές ανωμαλίες, αυξημένη ανταλλαγή αδελφών χρωματίδων, απρογραμματισμό της σύνθεσης του DNA και διασταυρωμένες συνδέσεις DNA-πρωτεΐνης (Sedman et al., 2006 ; US EPA, 2010). Το Cr(VI) έχει επίσης δειχθεί ότι προκαλεί βλάβη του DNA στα λεμφοκύτταρα των επαγγελματικά εκτιθέμενων (μέσω της εισπνοής). Ωστόσο, λόγω της αναγωγικής ικανότητας του πνεύμονα κατά τα ανοίγματα εισπνοής ή του στομάχου κατά τα στοματικά ανοίγματα, δεν είναι σαφές κατά πόσο σημαντική βλάβη του DNA είναι πιθανόν να προκύψει τελικά από χαμηλή περιβαλλοντική έκθεση σε Cr(VI). Στα άτομα που εκτίθενται μέσω της εισπνοής, το Cr που προκαλεί καρκίνο είναι κατά κύριο λόγο στην περιοχή της έκθεσης (ιγμόρεια και πνεύμονας). Είναι ασαφές αν η εκθέσεις των εργαζομένων μέσω εισπνοής επίσης, συνδέεται με καρκίνους του πεπτικού συστήματος και άλλων μη αναπνευστικών οδών. Λαμβάνοντας υπόψη την τοξικοκινητικότητα του Cr(VI), η πιθανότητα εντοπισμού μιας καρκινογόνου αντίδρασης σε μη αναπνευστικές τοποθεσίες σε εργαζόμενους που εκτίθενται μέσω της εισπνοής είναι αβέβαιη, επειδή ένα σχετικά μικρό τμήμα της εισπνεόμενης δόσης θα πρέπει να αναμένεται να φθάσει σε μη αναπνευστικές οδούς. Ένα σημαντικό ζήτημα γύρω από τους πιθανούς κινδύνους που τίθενται από το Cr(VI), είναι αν αυτό προκαλεί βλάβη του DNA στη στοματική κοιλότητα ή στη γαστρεντερική οδό μετά από του στόματος κατάποση. Επιπλέον, απαιτούνται μελέτες σχετικά με την ανάλυση μιας ποικιλίας τύπων της βλάβης του DNA για να απαντηθεί αυτή η αβεβαιότητα. Επί του παρόντος, δεν είναι βέβαιο ότι λήψη από του στόματος σημαντικών δόσεων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο DNA της στοματικής κοιλότητας και του γαστρεντερικού σωλήνα. (CEPA,2011)

Καρκινογένεση: Επαγγελματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) σε διάφορες βιομηχανίες, έχει συσχετιστεί με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του αναπνευστικού συστήματος. Αναδρομικές μελέτες θνησιμότητας έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την παραγωγή χρωμικών, παραγωγή και χρήση χρωστικών ουσιών, επιχρωμιώσεων, συγκολλήσεων από ανοξείδωτο χάλυβα και την παραγωγή κραμάτων σιδηροχρωμίου. Μια περίληψη από τα πορίσματα των πολλαπλών μελετών όπου εκτίθενται εργαζόμενοι σε Cr(VI) δια της αναπνευστικής οδού, οδήγησαν στην σύνδεση μεταξύ του εισπνεόμενου Cr(VI) και του καρκίνου των πεπτικών οργάνων. Περιβαλλοντική έκθεση των ανθρώπων σε Cr(VI) στο πόσιμο νερό οδήγησε σε στατιστικά σημαντικές αυξήσεις στο στομαχικό καρκίνο του ήπατος (ATSDR, 2008 ;

CEPA, 2011). Η έκθεση σε Cr(VI) σε επαγγελματικούς χώρους έχει συνδεθεί με αυξημένα ποσοστά του καρκίνου στον πνεύμονα. Ένας αριθμός από αναδρομικές μελέτες έχουν συνδέσει σημαντικές αυξήσεις εμφάνισης του καρκίνου του αναπνευστικού με την έκθεση Cr(VI) εργαζόμενων στην παραγωγή χρωμικών και χρωστικών ενώσεων που περιέχουν Cr (IARC, 1990). Αυξημένη συχνότητα εμφάνισης του καρκίνου του πνεύμονα έχει επίσης παρατηρηθεί σε εργαζόμενους που απασχολούνται στις βιομηχανίες επιχρωμίσεων. Μια περίληψη από τα πορίσματα των πολλαπλών μελετών όπου οι εργαζόμενοι είχαν εκτεθεί σε Cr(VI) από την αναπνευστική οδό, συνδέει την έκθεση σε Cr(VI), την εισπνοή των ενώσεων αυτών και τον καρκίνο των πεπτικών οργάνων. Όσον αφορά την έκθεση του ανθρώπου σε πόσιμο νερό ρυπασμένο με Cr(VI), η έκθεση ΟΕΗΑ αναφέρεται σε δύο μελέτες όπου εντοπίστηκαν συγκεκριμένα ποσοστά καρκίνου. Στην πρώτη, διερευνήθηκε η εμφάνιση καρκίνου σε αγροτικά χωριά της Κίνας, όπου αναφέρθηκε αύξηση των περιπτώσεων καρκίνου στο στομάχι. Η δεύτερη μελέτη ήταν μια επιδημιολογική μελέτη που διεξήχθη στην Ελλάδα, όπου εξετάστηκε η σχέση μεταξύ του Cr(VI) στο πόσιμο νερό και η ειδική θνησιμότητα από καρκίνο, η οποία πραγματοποίησε μια ιστορική μελέτη σχετικά με τα ποσοστά θνησιμότητας μεταξύ επιλεγμένων κατοίκων του Δήμου Οινοφύτων, όπου Cr(VI) είχε εντοπιστεί στο παρελθόν σε ορισμένα δείγματα πόσιμου νερού. Η έκθεση CEPA (2011) αναγνωρίζει τους περιορισμούς αυτής της μελέτης, οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με το γεγονός ότι ενώ η μεταβλητή συνδέεται με τα οικολογικά δεδομένα στο Δήμο, άλλες μεταβλητές είναι σε εξατομικευμένο επίπεδο (π.χ. το φύλο, η ηλικία, το ημερολογιακό έτος) και ότι το άρθρο αυτό δεν περιγράφει το πώς οι θάνατοι μεταξύ των μελών της κοινωνίας εντοπίστηκαν εκτός του Δήμου Οινοφύτων. Το Cr(VI) είναι τοξικό για έναν αριθμό οργανισμών, όταν είναι στην υδατική φάση. Λόγω της δυναμικής αλληλομετατροπής του Cr(III) και Cr(VI) σε υδατικά περιβάλλοντα, η διαθεσιμότητα του Cr(III) μπορεί να οδηγήσει σε κίνδυνο την υγεία εάν συμβαίνει αυτή η μετατροπή του σε Cr(VI). Οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου είναι ο καρκίνος του πνεύμονα, ο ερεθισμός του αναπνευστικού συστήματος, η δερμάτωση, η δερματίτιδα και η νεφρική και ηπατική βλάβη. Δερματοπάθειες, νεφρίτιδα και ηπατική βλάβη είναι τα αποτελέσματα της απορρόφησης μεγάλων ποσοτήτων Cr επί μακρύ χρονικό διάστημα. Μπορεί να υπάρχει ένας σχετικά μικρός κίνδυνος καρκίνου του στομάχου που συνδέεται με Cr(VI), δεδομένης της δυναμικής ενδομετατροπής του Cr(III) και Cr(VI) σε υδατικά περιβάλλοντα (Khitron and Jaeger, 2005). Μπορεί επίσης να υπάρξει κίνδυνος για δερματίτιδα εξ επαφής με το δέρμα ή ερεθισμός του γαστρεντερικού σωλήνα από διάλυμα Cr(VI). Υπάρχουν ομάδες ευπαθείς στις καρκινογόνες επιδράσεις του Cr(VI), όπως είναι τα βρέφη, τα παιδιά ή άτομα που έχουν προβλήματα με τη χαμηλή οξύτητα του στομάχου, ως αποτέλεσμα της ευρείας χρήσης φάρμακων (Sutton, 2011).

Έκθεση σε Cr(VI) έχει συνδεθεί με αυξημένη συχνότητα των όγκων στον άνθρωπο και σε πειραματόζωα. Αυξημένη συχνότητα εμφάνισης όγκων παρατηρήθηκαν όχι μόνο μετά από επαγγελματική έκθεση σε Cr(VI) και εισπνοή, αλλά επίσης παρατηρήθηκε και σε ανθρώπους και ζώα που εκτίθενται σε Cr(VI) μέσω του πόσιμου νερού. Το Cr(VI) εμφανίζει επίσης γενotoxicή δραστικότητα σε ζώα και ανθρώπους μετά από κατάποση ή μέσω της εισπνοής, το οποίο διεισδύει στα κύτταρα. Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για βλάβη του DNA μετά από στοματική έκθεση σε Cr(VI), ωστόσο δεν είναι γνωστό αν αυτό θα συμβεί σε επίπεδα περιβαλλοντικής έκθεσης, ενώ υπάρχουν αποδείξεις ότι το Cr(VI) μπορεί να βλάψει το DNA με την παραγωγή ελευθέρων ριζών κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού του, λόγω της άμεσης οξειδωσης του μετάλλου και της σύνδεσής του με το DNA (CEPA, 2011).

2.3 Γενικό Νομικό Πλαίσιο για το Cr και το Cr(VI)

Στη συνέχεια παρατίθεται μία σειρά από τις ισχύουσες νομοθετικές διατάξεις που αφορούν την Ελλάδα και την Ευρώπη γενικότερα αλλά και τις ΗΠΑ, σχετικά με το Cr και το Cr(VI).

2.3.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61/ΕΚ (IPPC)

Η νομοθετική οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία είναι γνωστή ως Οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention) προβλέπει στην ολοκληρωμένη πρόληψη και στον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαιών μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Μέσα από την συγκεκριμένη Οδηγία, προβλέπεται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων με την μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και τον περιορισμό της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές χημικού και τοξικού τύπου. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής (ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ, 2003):

- αφορά διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες με υψηλό δυναμικό ρύπανσης
- καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους
- θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια

- προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Για την τήρηση των οριακών αυτών τιμών, τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για την συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.
- όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το Cr(VI) θα πρέπει να δεσμεύονται να απομακρύνουν το χρώμιο ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζωνών οργανισμών σε Cr(VI). Για αυτόν το λόγο η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

2.3.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/EK (EPER)

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/EK της Επιτροπής της 17^{ης} Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών σύμφωνα με το άρθρο 15 της Οδηγίας 96/61/EK του Συμβουλίου σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

2.3.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH)

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ασχολείται με την δήλωση, την αποτίμηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1^η Ιουνίου 2007.

Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων ουσιών, καθώς και η ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο παρών κανονισμός βασίζεται στην αρχή ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH θα έρθουν σταδιακά, καθώς οι περισσότερες χημικές ουσίες θα μπουν σταδιακά στο νομοθετικό Κανονισμό REACH.

Ο κανονισμός REACH δίνει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών και να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων στην οποία οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες να μπορούν να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

Ο κανονισμός απαιτεί, επίσης, την σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν έχουν αναπτυχθεί οι κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις. Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην παραγωγή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Στο σημείο 47, αναγράφεται ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002 % διαλυτού (VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού. Στο Προσάρτημα I του κανονισμού στο σημείο 28-κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξείδιο του χρωμίου, ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28-κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του Cr(VI), εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο οξυχλωριούχο χρώμιο. (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006)

2.3.4 Occupational Safety and Health Administration

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φεβρουαρίου 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το Cr(VI). Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο Cr(VI) εντός εργασιακών χώρων, στα 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα κατά τη διάρκεια ενός οκταώρου. Αυτή η δραστική μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή Cr(VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του Cr(VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το Cr(VI), βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του Cr(VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου προσωπικού ρουχισμού και γενικότερα εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε Cr(VI). Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους. (OSHA, 2014)

2.3.5 U.S. Environmental Protection Agency

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχει θεσπιστεί:

- για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του Cr(VI) , όπως CrO, το TLV¹ είναι 50 μg (ως προς Cr)
- για αδιάλυτες ενώσεις του Cr(VI) το TLV είναι 10 μg
- για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) Cr(VI) δίδεται το όριο RfC=0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια
- για τα εισπνεόμενα σωματίδια [chromic acid mists and dissolved Cr(VI)] δίνεται το όριο RfC=0,008 $\mu\text{g}/\text{m}$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους

¹TLV (Threshold Limit Value): τιμή κατώτατου ορίου

- η αναφερόμενη δόση (RfD=Reference Dose) για το Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι 0.003 mg/kg/d, βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια. (USEPA Chromium Compounds, 2014)

2.3.6 Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)

Ο Οργανισμός NIOSH (Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του Cr(VI)Cr (VI), το 1 μg·m. Εκτός από τη μείωση του PEL για Cr(VI), ο νέος κανόνας OSHA θέτει μια σειρά επιβαρύνσεων στους εργοδότες, οι οποίοι καλούνται σήμερα να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε Cr(VI)
- καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του Cr(VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL
- πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL
- καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του Cr(VI)
- παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο Cr(VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης
- επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του Cr(VI) καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το Cr(VI)

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή 2,5 μg . Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του 0,5 μg/m³ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση. (Hazmat-Alternatives, 2014)

2.3.7 ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK End of Life Vehicles

Η Οδηγία ELV (2000/53/EK) για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καλύπτει τη διάθεση των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η νομοθετική οδηγία ξεχωρίζει τέσσερα βαρέα μέταλλα στα οποία η χρήση τους έχει περικοπεί σημαντικά, σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1^η Ιουλίου 2003. Τα βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το Cr(VI). Σε μεταγενέστερη τροποποίηση της οδηγίας, η μέγιστη τιμή του 0,1 wt% για το Cr(VI) καθορίστηκε για κάθε «ομοιογενές υλικό» σε ένα όχημα.

Το όριο για το Cr(VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση την μετατροπή των επιχρισμάτων του χρωμίου με σκοπό την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ατσάλι, το οποίο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ενώ δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του Cr(VI) για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr (VI) από Cr(III). Η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) θα βοηθήσει στις επιστρώσεις του γαλβανισμένου χάλυβα και σε άλλες εφαρμογές επιστρώσης ψευδαργύρου στα οχήματα. Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων) ικανή να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 km/h. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, οι οποίες έγιναν αποδεκτές. Μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα οι συζητήσεις και οι έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της συγκεκριμένης οδηγίας. Η παρούσα επίσης, επιτρέπει τη χρήση εξαιρετικά χαμηλής ποσότητας (0.4% wt) Cr. (ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK)

2.3.8 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHS Restriction of Hazardous substances)

Η οδηγία RoHS (2002/95/EK), είναι μια προσπάθεια να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποβλήτων που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό περιορίζοντας αυστηρά τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, του Cr(VI) και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Η οδηγία RoHS είναι η βελτιωμένη μορφή της οδηγίας. Κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από αυτές τις

ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό» απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1^η Ιουλίου 2006. Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης (για τα ομοιογενή υλικά) είναι παρόμοιες με αυτές της προηγούμενης οδηγίας ELV. Πολλές εξαιρέσεις της οδηγίας RoHS ορίζονται στην ίδια την οδηγία. Η RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το Cr(VI). Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το Cr(VI) με το γεγονός ότι το Cr(VI) χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης. Μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων της οδηγίας RoHS πραγματοποιήθηκε επανεξέταση του προϊόντος είναι η μετατροπή των επιχρισμάτων του Cr(VI) που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στην διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στο σασί που κατασκευάζεται από γαλβανισμένο χάλυβα. Απαλλαγή ζητείται μέχρι την 1^η Ιουλίου του 2007 να φέρει την ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία να ευθυγραμμιστεί με την αυτοκινητοβιομηχανία, η οποία έχει μια προσωρινή εξαίρεση από τις απαιτήσεις για τα ELV του Cr(VI) στις αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις σε οχήματα μέχρι την ίδια ημερομηνία. Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS αλλά βρίσκεται σε συζήτηση είναι η διεργασία της επιχρωμίσωσης. Η διεργασία της επιχρωμίσωσης πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.(ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ)

2.3.9 ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ

Η παρούσα Οδηγία αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Ο σκοπός της είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαρότητα.

Με την οδηγία 98/83/ΕΚ έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L. Στην Ελλάδα η εναρμόνιση της Οδηγίας 98/83 στο εθνικό δίκαιο έγινε με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001-ΦΕΚ 892 Β'/ 11-7-01. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το Cr(VI).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA). (ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ)

2.3.10 ΚΥΑ 4859/726

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/7267 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/L. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα, όπως και του Cr(VI), μπορούν να καθαρισθούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση, και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859 /726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα απόφαση εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Οι οριακές είναι οι εξής:

- Λίμνη-αποδέκτης: 0,6 mg/L μηνιαίως, 1,2 mg/L ημερησίως (ισχύς: 01/01/2004)
- Ποτάμι-αποδέκτης: 1,0 mg/L μηνιαίως, 2,0 mg/L ημερησίως (ισχύς: 01/01/2004)
- Παράκτια ύδατα-αποδέκτης: 1,5 mg/L μηνιαίως, 3,0 mg/L ημερησίως (ισχύς: 01/01/2004)

Τα παραπάνω ισχύουν για τη θέση που αποβάλλονται τα υγρά απόβλητα. Η Απόφαση προτείνει την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας στον τόπο απόρριψης του ρυπασμένου νερού. Αυτό ισχύει στην περίπτωση της επεξεργασίας του νερού έξω από την βιομηχανική μονάδα. Όπως προαναφέρθηκε, η νομοθετική απόφαση πρέπει να τηρείται από όλες τις βιομηχανικές μονάδες. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής οδηγίας, λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο. Το ΥΠΕΧΩΔΕ είναι το αρμόδιο υπουργείο για τον έλεγχο και την επιτήρηση των οριακών τιμών. Επίσης, η βιομηχανική μονάδα είναι υπεύθυνη να ενημερώνει το υπουργείο για τις μεθόδους μείωσης της ρύπανσης που εφαρμόζονται στην τοποθεσία της ρύπανσης. (ΚΥΑ 4859/726)

2.3.11 ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)

Η παρούσα ΚΥΑ αποτελεί τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15).

Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής (ELV) για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων στα ποτάμια το 1,0 mg/L μηνιαία και τα 2,0 mg/L ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι 50 mg/L (άρθρο παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Άρα πρέπει όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες να έχουν όριο εκπομπής των αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 mg/L. Επίσης, τα αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι 0,6 mg/L μηνιαία και 1,2 mg/L ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/L μηνιαία και 3,0 mg/L ημερήσια. (ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103)

2.3.12 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ

Η Οδηγία 76/464 έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Ο βασικός στόχος της Οδηγίας αυτής είναι η απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Η Οδηγία ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητά τους, στην βιοσυσσωρευση τους και στην εμμονή τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Εξαιρούνται, βέβαια, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές. Το Cr(VI) ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις που η επίδρασή τους στο υδατικό περιβάλλον είναι δηλητηριώδη. Σύμφωνα με την Οδηγία, το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του Cr(VI) εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά (ποσότητα της ουσίας, συγκέντρωση) και την τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο έχει εκφορτιστεί. Σύμφωνα με την οδηγία, όλα τα μέλη υποχρεούνται να μειώσουν την ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους και πρέπει να αναβαθμίζουν την μέθοδο μόνο αν το κόστος το επιτρέπει. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, την μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης θα πρέπει να μην ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Επίσης, η αρμόδια Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού του χρωμίου του κάθε μέλους. Η Οδηγία επιτρέπει στο κράτος μέλος να αποκρύψει κάποια δεδομένα σχετικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Εφόσον κάποιο κράτος επιθυμεί, μπορεί να συνεχίσει να εφαρμόζει τη μέθοδο περιορισμού ώστε να μειωθεί περισσότερο η ρύπανση. (ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΟΚ)

2.3.13 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749 /31.5.2010)

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 20488 “Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού”, όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β', θεσπίζονται οριακές τιμές εκπομπών ουσιών στα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Στο Παράρτημα Β στον Πίνακα 5 για το Cr(VI) ορίζονται τα 30 µg/L και για το ολικό χρώμιο τα 200µg/L. Στο Παράρτημα Α της Απόφασης περιλαμβάνονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που έχουν θεσπισθεί σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ).

2.3.14 ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β' 354/2011)

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 145116 “Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις”, όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 354, 8 Μαρτίου 2011, Τεύχος Β, ορίζεται στο Παράρτημα ΙΙ, Πίνακα 4 ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το χρώμιο τα 0,1mg/L. (ΚΥΑ 145116/02-02-2011)

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. American Public Health Association (1989) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC.
2. ATSDR, Agency for Toxic Substances and disease Control (2008), ATSDR's Toxicological Profiles: Chromium. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, CRC Press, Inc.
3. Bespalov, I. ; Reynolds, M. ; Stoddard, L. ; Zhitkovich, A. (2006) Ascorbate acts as a highly potent inducer of chromate mutagenesis and clastogenesis: linkage to DNA breaks in G2 phase by mismatch repair. *Nucleic Acids Res* **14**
4. Bolt, G. H. ; de Haan, F. A. M. ; Fairbridge, R. W. ; Finkl, C.W. (1979) *The Encyclopedia of Soil Science*. Stroudsburg: Dowden, Hutchinson & Ross
5. Bourg, A. C. M. ; Richard, F. C. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Resources* **7**, 807-816
6. Boyanov, M. ; Bunker, B. ; Cahill, J. ; Fein, J. B. ; Fowle, D. A. ; Kemner, K. (2002) Nonmetabolic reduction of Cr(VI) by bacterial surfaces under nutrient-absent conditions. *Geomicrobiology Journal* **3**, 369-382.
7. Campos-Garcia, J. ; Cervantes, C. ; Devars, S. ; Gutierrez-Corona, F. ; Loza-Tavera, H. ; Moreno-Sanchez, R. ; Torres-Guzman, J. C. (2001) Interactions of Cr with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, **25**, 335-347.
8. CEPA, (California Environmental Protection Agency), PETB, (Pesticide and Environmental Toxicology Branch), OEHHA, (Office of Environmental Health Hazard Assessment) (2011), *Public Health goals for chemicals in drinking water: Hexavalent Chromium (CrVI)*.
9. Chemical Rubber Company (1996), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76, CRC Press. Cohen M. (2011), Toxicological Effects of Cr(VI) and Mechanisms of Chromium Uptake in the Body, *Presentation of International Experts Workshop "Hexavalent Chromium in Drinking Water"*, Athens, Greece.
10. Costa M. (1997) Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans, *Critical Reviews in Toxicology*, **27**(5).
11. Drew, I. M. (1972) *Atomic number and periodic table*
12. Δρακόπουλος, Β. (2012) *Διερεύνηση των τεχνικών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα*, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα.
13. EMEA, European Medicines Agency (2007), Guidelines on the specification limits for residues of metal catalysts, Committee for Human Medicinal Products, Doc. Ref. CPMP/ SWP/ QWP/4446/00 corr., London.
14. Environmental Health Perspectives. (2000) Focus: Reflections on Hexavalent Chromium

15. Ένωση Ελλήνων Χημικών-Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας (2007), *Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά*.
16. Fish, W. ; Palmer, C.D. ; Wittbrodt, P.R. (1990) Cr mineral phases at a highly contaminated hard-chrome plating site. *EOS Newsletter of the American Geophysical Union*, **36**, 1068.
17. Fleischer, M. (1982) New Mineral Names. *American Mineralogist*, **67**, 854–860.
18. Hamilton, J. W. ; Wetterhahn, K. E. (1989) Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression. *Sci Total Environ*, **86**, 113-129.
19. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 396,1-853, 30/12/2006.
20. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001.
21. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010.
22. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.
23. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.

24. National Research Council (U.S.) Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants (1974), *Chromium*, 155.
25. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98
26. ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18ης Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
27. ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΟΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων N129/23, 139-144, 18/5/1976.
28. ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L37, 19-23, 13/2/2003.
29. Papp, J. F. (2009), Commodity Summary 2009: Chromium. *United States Geological Survey*.
30. Timberlake, K. C. (2003), *General Organic and Biological Chemistry, Structures of Life*. New York: Pearson and Benjamin Cummings
31. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1984), Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Chromium. *USEPA Office of Air Quality Planning and Standards*

Διαδικτυακές αναφορές

32. ChemGlobe, <http://www.vcs.ethz.ch>
33. ChemPros, <http://www.chempros.com>
34. Hazmat-Alternatives (2014),
http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php
35. Mineralogical Society of America, <http://www.minsocam.org>
36. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium.
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
37. Sutton R. (2011), Chromium-6 in U.S. Tap Water, <http://www.ewg.org/chromium6-in-tap-water>
38. Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., <http://www.geo.auth.gr>
39. Τμήμα Χημείας Π.Α., <http://www.chem.uoa.gr>

40. US EPA Chromium Compounds (2014),
<http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>
41. Web Elements: History of Chromium, <http://www.webelements.com>
42. Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Κύπρου,
<http://www.moa.gov.cy>

3.1 Υδάτινοι Πόροι

3.1.1 Γενικά

Το νερό αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά του πλανήτη, έχοντας ζωτική σημασία για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η παρουσία του είναι απαραίτητη σχεδόν σε κάθε παραγωγική διαδικασία και είναι καθοριστική για την ανάπτυξη των ανθρώπινων κοινωνιών. Ο ρυθμός ανανέωσης αυτής της φυσικής πηγής εξαρτάται από τις επικρατούσες στην εκάστοτε περιοχή κλιματολογικές συνθήκες, τον τρόπο με τον οποίο ο άνθρωπος παρεμβαίνει στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, τη φυσική προσφορά και τη ζήτησή του από τους χρήστες.

Κατά τη χρήση του δεν μπορεί να αποφευχθεί η ανθρώπινη παρέμβαση τόσο στα ποιοτικά όσο και στα ποσοτικά χαρακτηριστικά του, επιφέροντας κατ' αυτόν τον τρόπο πολυάριθμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συνοπτικά, τα προβλήματα που αφορούν τους υδάτινους πόρους παρουσιάζονται λόγω:

1. άνισης κατανομής στο χώρο και κατά την πάροδο του χρόνου της φυσικής προσφοράς και ζήτησης του νερού
2. αμέλειας συντονισμού και ενιαίας πολιτικής της διοικητικής οργάνωσης της εκάστοτε αναπτυσσόμενης κοινωνίας
3. έλλειψης ανάπτυξης της περιβαλλοντικής συνείδησης των πολιτών σχετικά με την ορθή χρήση του νερού.

Επομένως, πρόκειται για ένα σύνθετο πρόβλημα αποτελούμενο από διάφορες κοινωνικές παραμέτρους, κυρίως την έλλειψη των στοιχειωδών γνώσεων από το χρήστη σχετικά με τη σωστή διαχείριση και την προστασία των υδάτων και του περιβάλλοντος κατ' επέκταση. (Μήτρακας, 2001)

3.1.2 Ρύπανση υδάτων

Η ύπαρξη του νερού στη Γη ανάγεται στην αρχή της δημιουργίας του πλανήτη. Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο είτε ως βασικό είδος της διατροφής του είτε για διάφορες διεργασίες, διέρχεται προηγουμένως από ορισμένα βασικά στάδια που περιλαμβάνουν την μετάβασή του από την υγρή στην αέρια φάση και αντιστρόφως, λόγω μεταφοράς θερμότητας μεταξύ της υδάτινης μάζας και του περιβάλλοντος. Η εναλλαγή αυτή των φάσεων και η μεταφορά των υδάτινων μαζών είναι γνωστή ως «υδρολογικός κύκλος».

Το νερό που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο προέρχεται από τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, καθώς και από τους επιφανειακούς ταμιευτήρες (λίμνες, ποτάμια). Τα φυσικά νερά περιέχουν διάφορες διαλυμένες ή αιωρούμενες ουσίες, προερχόμενες από τα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή. Δια μέσου των αιώνων τα διάφορα φυσικά νερά σχεδόν σταθεροποιήθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε συγκεκριμένες ουσίες. Εντούτοις, η βιομηχανική άνθιση αλλά και πληθώρα δραστηριοτήτων μικρότερης βιομηχανικής κλίμακας, χαρακτηρίζει τη σημερινή εποχή. Οι περιπτώσεις επομένως που τα φυσικά νερά περιέχουν ουσίες που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι αρκετές. Όταν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από τα επιτρεπτά επίπεδα, θεωρούνται επικίνδυνες για τους ζώντες οργανισμούς και το νερό χαρακτηρίζεται ως ρυπασμένο. (Βουτσά κ.ά., 2004)

3.2 Ρύπανση υδάτων με Cr – Cr(VI)

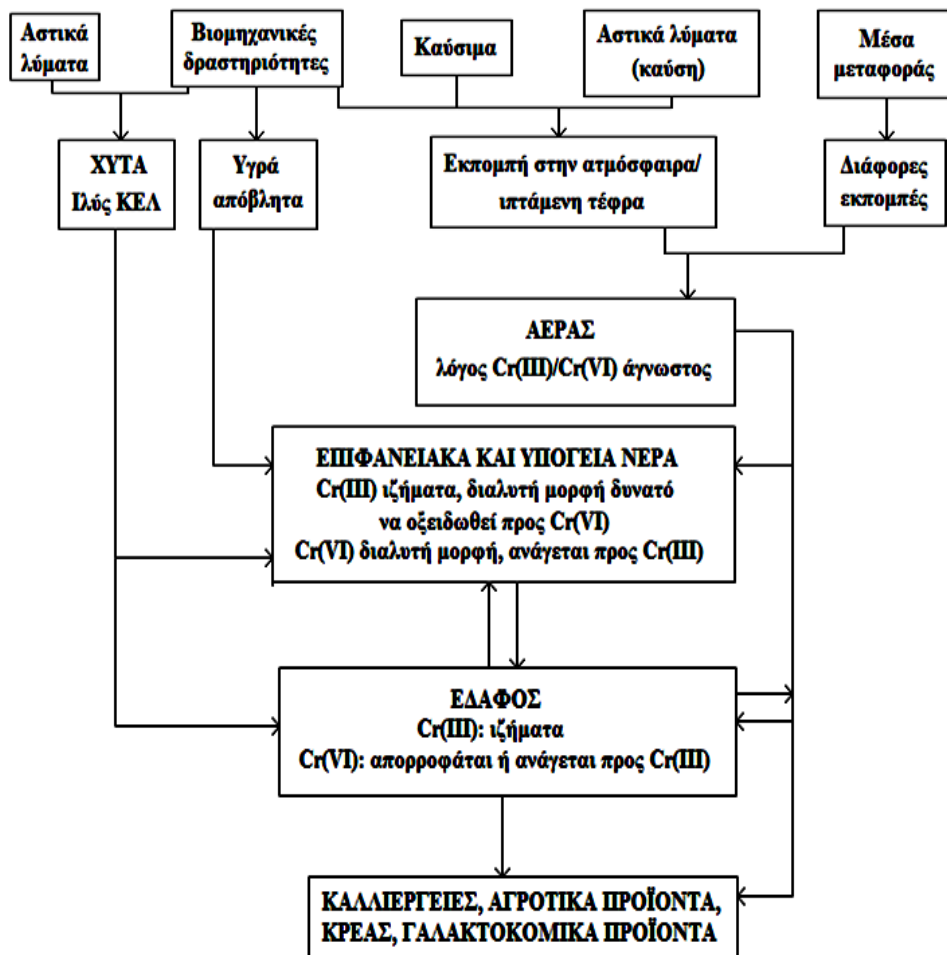
3.2.1 Προέλευση της ρύπανσης

Το Cr απαντά στη φύση κυρίως ως Cr(III) και Cr(VI). Το πρώτο έχει κυρίως τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων του Cr, ενώ το δεύτερο εμφανίζεται με τη μορφή χρωμικών αλάτων (Fish et al., 1990 ; Hem, 1992 ; Guertin et al., 2005). Το Cr συναντάται στο νερό και στο έδαφος κυρίως ως Cr(III) και Cr(VI) και σπάνια ως Cr(0), σε φυσικά επίπεδα συγκέντρωσης της τάξης των 2-5 μg/L. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων, το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Στα φυσικά ύδατα όμως, όπου η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι χαμηλή, οι ενώσεις του Cr(VI) είναι σταθερές.

Η προέλευση της ρύπανσης των υδροφορέων από Cr έχει αποδοθεί τόσο σε ανθρωπογενή όσο και σε φυσικά αίτια:

- Ρύπανση υδάτων ανθρωπογενούς προέλευσης: διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων αυξάνουν τα επίπεδα Cr(VI) στα υπόγεια ή/και επίγεια

ύδατα. Οι κυριότερες ανθρώπινες δραστηριότητες που επιβαρύνουν το περιβάλλον με Cr είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, βιομηχανίες χρωστικών ουσιών και χρωμάτων, ο κλάδος της βυρσοδεψίας και της κλωστοϋφαντουργίας καθώς τα ύδατα ρυπαίνονται τόσο με Cr(III) όσο και με Cr(IV) (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007). Με επιβαρυντικό τρόπο προς το περιβάλλον λειτουργούν επίσης ο κλάδος της τσιμεντοβιομηχανίας (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007), η καύση γαιανθράκων προς παραγωγή ηλεκτρισμού με την απόθεση τέφρας στο έδαφος (Guertin et al., 2005) καθώς και η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων που περιέχουν Cr (Molina et al., 2009), προκαλώντας έτσι αύξηση των επιπέδων Cr(III) και Cr(IV) στο έδαφος. Στην Εικόνα 7 απεικονίζεται διαγραμματικά η προέλευση του Cr από πηγές ανθρωπογενούς δραστηριότητας και η διάθεση των διάφορων μορφών του στο περιβάλλον.



Εικόνα 7. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής Cr στο περιβάλλον (Levy et al., 2000)

- Ρύπανση υδάτων φυσικής προέλευσης: Η παρουσία του πάνω από 10 $\mu\text{g/L}$, μπορεί εκτός από ανθρώπινες δραστηριότητες (εξαιτίας βιομηχανικών αποβλήτων) να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από πετρώματα. Συγκεντρώσεις Cr(III) σε χαμηλά επίπεδα συναντώνται σε γρανιτικά και ανθρακικά πετρώματα (Richard and Bourg, 1991), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται σε υπερβασικά πετρώματα (1-3 g/kg), κυρίως σε περιδοτίτες με μέση περιεκτικότητα 1,8 g/kg (Faure, 1992), σχιστόλιθους, δουνίτες, γάββρους, πυρόξενους και σε πετρώματα που αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης τους (Fantoni et al., 2002). Πλούσια σε Cr μπορεί να είναι ορυκτά όπως η αμφίβολος, ο πυρόξενος και οι μαρμαρυγίες, ενώ φτωχότερος είναι ο ολιβίνης (Ure and Berrow, 1982), ο χλωρίτης και ο σερπεντίνης που αποτελεί προϊόν υδροθερμικής αλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (Deer et al., 1975 ; Oze et al., 2004). Τα κυριότερα ορυκτά που συναντώνται με την τρισθενή μορφή του Cr ανήκουν στην χρωμιούχα ομάδα του σπινελλίων όπως ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) και ο μαγνησιοχρωμίτης (MgCr_2O_4). Τα οφιολιθικά πετρώματα μπορούν να προκαλέσουν φυσική ρύπανση των υδάτων, όχι μόνο ως προς Cr(III) αλλά και ως προς Cr(VI) (Fantoni et al., 2002). Η παρουσία του Cr(VI) μπορεί να αποδοθεί στην εξόρυξη Cr και στην οξειδωσή του από πετρώματα που φέρουν χρώμιο όπως ο οφείτης, ο χλωρίτης, ο μαγνητήτης σχηματιζόμενος στις άκρες του χρωμίτη, ο γκαιτίτης ή, σε μικρότερη έκταση, ο χρωμίτης, ένα ορυκτό πολύ μικρής διαλυτότητας, ενώ η απευθείας εξασθενής μορφή του συναντάται σε ορυκτά όπως ο κροκοϊτης (PbCrO_4) και ο ιρανίτης ($\text{PbCr}_4\text{OH}_2\text{O}$). Λόγω της μικρής διαλυτότητας του Cr(III) στη συνηθισμένη περιοχή pH (6,5 – 8,5) για τα υπόγεια ύδατα (έως 5 $\mu\text{g/L}$) (Rai et al., 1987), υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr σχετίζονται με τις ευδιάλυτες μορφές, όπως το Cr(VI) (Gonzalez et al., 2005), οι οποίες προέρχονται από τη φυσική οξειδωση του Cr(III) σε υπερβασικό εδαφικό περιβάλλον (Cooper, 2002 ; Fantoni et al., 2002), πλούσιο σε διαλυμένο οξυγόνο (Gallios and Vaclaviconova, 2008), παρουσία MnO_2 . Το MnO_2 , με ή χωρίς τη βοήθεια μικροοργανισμών, αποτελεί πιθανώς το κύριο οξειδωτικό μέσο για την οξειδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στα υδατικά συστήματα (Richard and Bourg, 1991 ; Eary and Rai, 1997). Η αντίδραση οξειδωσης πραγματοποιείται συνήθως σε τρία στάδια:

 1. Στάδιο 1: Προσρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του MnO_2
 2. Στάδιο 2: Οξειδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στην επιφάνεια του MnO_2
 3. Στάδιο 3: Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης, Cr(VI) [HCrO_4^-] και Mn(II), στο νερό.

Η θεωρητική στοιχειομετρία της αντίδρασης μετατροπής του Cr(III) προς Cr(VI) περιγράφεται από τις χημικές εξισώσεις (ή το συνδυασμό τους) που ακολουθούν (Μήτρακας κ.ά., 2013):



Κατά το παρελθόν επικρατούσε η άποψη ότι οι συγκεντρώσεις Cr(VI) που ανιχνεύονται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα προέρχονται αποκλειστικά από ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύγχρονες μελέτες όμως έχουν αποδείξει την εξίσου υψηλής σημασίας φυσική προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια νερά και τον τρόπο που αυτή σχετίζεται με την φιλοξενία τους σε οφιολιθικά πετρώματα (Economidou-Eliopoulos, 2011 ; Cooper, 2002 ; Fantoni et al., 2002 ; Morrison et al., 2009 ; Moraetis et al., 2012 ; Mitrakas et al., 2012). Λόγω της μικρής διαλυτότητας του Cr(III) (έως 5 μg/L) στη συνηθισμένη περιοχή pH για τα υπόγεια νερά (6,5-8,5) (Rai et al., 1987), υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr σχετίζονται με τις ευδιάλυτες μορφές του Cr(VI) (Gonzalez et al., 2005) που προέρχονται από τη φυσική οξείδωση του Cr(III) σε υπερβασικό εδαφικό περιβάλλον (Cooper, 2002 ; Fantoni et al., 2002), πλούσιο σε διαλυμένο οξυγόνο (Gallios & Vaclavíková, 2008), παρουσία MnO₂ (Early & Rai, 1997). Το MnO₂, με ή χωρίς τη βοήθεια μικροοργανισμών, είναι πιθανώς το κύριο οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στα υδατικά συστήματα (Richard & Bourg, 1991 ; Early & Rai, 1997). Βασικοί παράγοντες που ρυθμίζουν τη σταθερότητά του Cr είναι το επίπεδο οξύτητας (pH) και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh). Μέσω διάφορων γεωχημικών μηχανισμών, ενώσεις του Cr(III) οξειδώνονται σε ενώσεις του Cr(VI), καθώς και αντίστροφα μέσω των μηχανισμών αναγωγής. Κατά τους Early & Rai (1987) και Fendorf & Zasoski (1992) η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να συμβεί σε περιβάλλον με οξείδια του μαγγανίου [πυρολουσίτης (β-MnO_{2(s)}), μπιρνεσίτης (δ-MnO_{2(s)}), κρυπτομέλανας (α-MnO_{2(s)})] με αντίδραση που ανταποκρίνεται στην εξής χημική εξίσωση:



3.2.2 Φαινόμενα ρύπανσης στην Ελλάδα

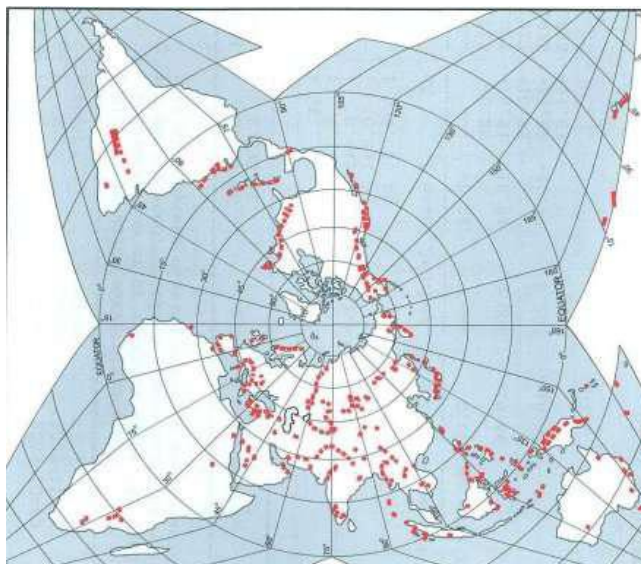
Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων υπάρχει έντονη δραστηριοποίηση στη χώρα μετά την ανακάλυψη της ύπαρξης αυξημένων συγκεντρώσεων Cr(VI) σε υπόγεια ή/και επιφανειακά ύδατα. Αφορμή για την έναρξη των ερευνών σε διάφορες περιοχές της χώρας στάθηκε η έντονη ρύπανση στη λεκάνη του Ασωπού ποταμού (Π.Ε. Βοιωτίας), με τις αντίστοιχες επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων της περιοχής.

Ενδιαφέρον για τα φαινόμενα και το μέγεθος της ρύπανσης στον Ελλαδικό χώρο έχει εκδηλωθεί τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από την κοινωνία. Ενέργειες που

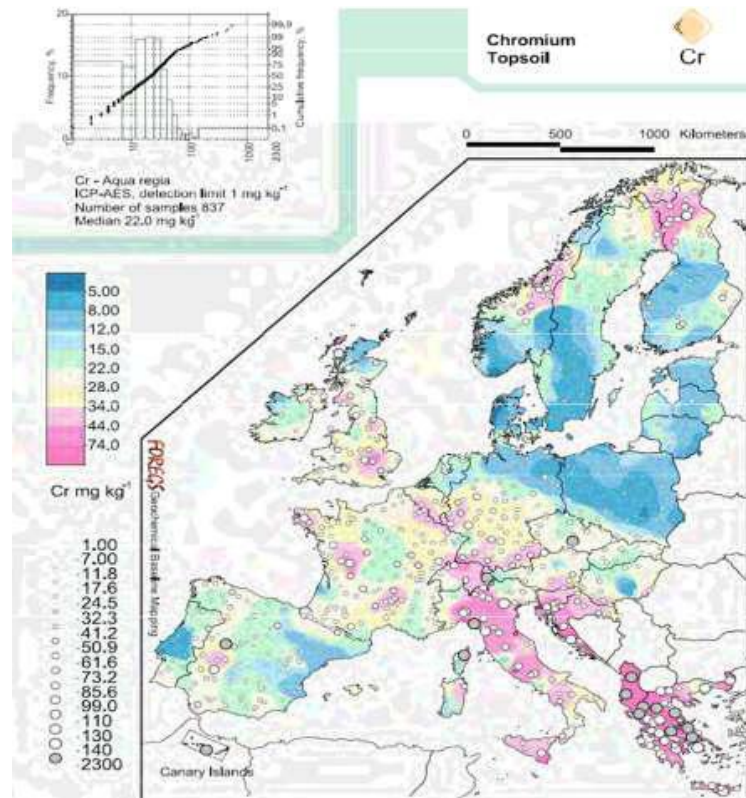
σχετίζονται τόσο με χημικές αναλύσεις των υδάτων της εκάστοτε περιοχής και ερευνητικές δραστηριότητες με σκοπό την αντιμετώπιση των φαινομένων ρύπανσης όσο και την ενημέρωση των πολιτών, έχουν πραγματοποιηθεί από φορείς όπως:

- το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)
- το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.)
- το Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Ε.Κ.Π.Α.)
- το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.)
- τον Ενιαίο Φορέα Ελέγχου Τροφίμων (Ε.Φ.Ε.Τ.)
- το Γενικό Χημείο του Κράτους
- την Εταιρία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας (Ε.Υ.Δ.Α.Π.)

Η εμφάνιση Cr στους υδροφορείς της Ελλάδας οφείλεται αφενός σε ανθρωπογενείς διαδικασίες και αφετέρου στη γηγενή ύπαρξή του. Εστιάζοντας στη γηγενή παρουσία του Cr στο νερό, τα εδάφη και τα πετρώματα της χώρας αποτελούν παγκόσμιας αναγνώρισης φυσικές πηγές του μετάλλου. Η Ελλάδα είναι μια χώρα με σημαντικές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων, στα οποία κυρίως αποδίδεται η φυσική ρύπανση των υδάτων με Cr (Εικόνα 8) και η οποία επιβεβαιώνεται από το Γεωχημικό Άτλαντα της Ευρώπης FORECS (Forum European Geological Surveys) (Εικόνα 9).



Εικόνα 8. Δυσδιάστατη προβολή των κοιτασμάτων σερπεντινών και οφιολίθων του βορείου ημισφαιρίου (Oze et al., 2007)



Εικόνα 9. Γεωχημικός Άτλας της Ευρώπης (Foregs Geochemical Atlas, 2013)

3.2.3 Γηγενές Cr στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας (CHARM, 2012)

Η αναζήτηση του φυσικά απαντούμενου Cr στην Ελλάδα ξεκίνησε με βάση τα πορίσματα των αναλύσεων των δειγματοληψιών των υπόγειων υδάτων σε περιοχές όπου υψηλές συγκεντρώσεις Cr είχαν παρατηρηθεί. Οι περιοχές αυτές βρίσκονται συνήθως σε υπερβασικά πετρώματα και σε αποστάσεις ασφαλείας από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η μελέτη των περιοχών αυτών έγινε με βάση μετρήσεις στην ποιότητα του νερού, στη γεωμορφολογία και γεωλογία των περιοχών, έτσι ώστε η διάκριση μεταξύ φυσικής και ανθρωπογενούς ρύπανσης να μπορούσε να επιτευχθεί.

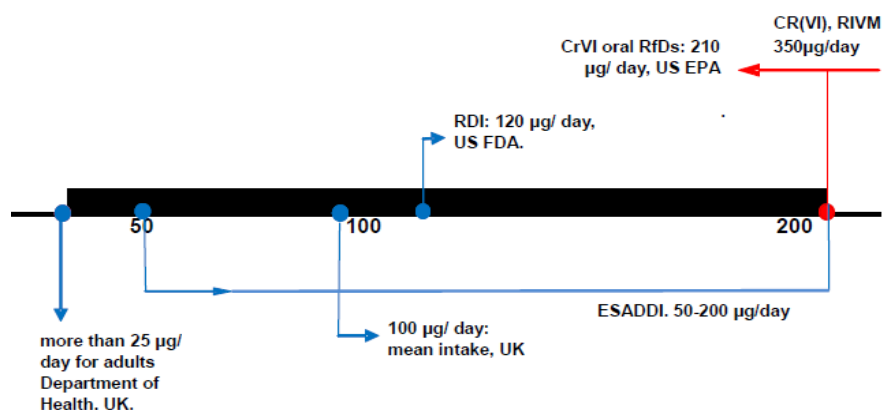
Η μεθοδολογία της έρευνας που πρέπει να ακολουθείται, βασίζεται στα εξής τρία σημεία:

- την αναζήτηση περιοχών με καταγραφές σημαντικών συγκεντρώσεων Cr
- την επιβεβαίωση των περιοχών σύμφωνα με γεωμορφολογικά-γεωλογικά κριτήρια
- τον αποκλεισμό των περιοχών κοντά σε ανθρωπογενείς πιέσεις.

3.3 Νομικό πλαίσιο σχετικά με την παρουσία του Cr και του Cr(VI) στο νερό

3.3.1 Καθημερινή στοματική πρόσληψη (CHARM, 2012)

Το Cr μπορεί να βρεθεί σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης, κυρίως ως Cr(III) και Cr(VI). Το Cr(III), η πιο άφθονη μορφή Cr στο περιβάλλον, είναι ένα ουσιαστικό στοιχείο που παίζει ρόλο στο μεταβολισμό της γλυκόζης. Η ανεπάρκεια Cr προκαλεί αλλαγές στο μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων και μπορεί να σχετίζεται με έναν αριθμό διαταραχών. Πολλές συστάσεις για την ημερήσια στοματική πρόσληψη χρωμίου έχουν αναφερθεί, ένας ενδεικτικός αριθμός από αυτούς παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10. Η κανονιστική αξιολόγηση των προσλήψεων του Cr (CHARM, 2012)

Η ESADDI θέτει την ημερήσια πρόσληψη Cr στο εύρος 50-200 µg/ημέρα (που αντιστοιχεί σε 0,7-2,9µg/kg/ημέρα). Η αμερικανική FDA προτείνει Ημερήσια Πρόσληψη Αναφοράς (RDI) για το Cr της τάξης των 120 µg/ημέρα. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, έχει προταθεί ότι η διαιτητική πρόσληψη Cr θα πρέπει να υπερβαίνει τα 25 µg/ημέρα για τους ενήλικες. Η συνιστώμενη δόση πρόσληψης Cr στο εύρος 25-200 µg/l φαίνεται να είναι ευρέως αποδεκτή. Έκθεση από το ολλανδικό RIVM το 2001 καθόρισε προσωρινή ανεκτή ημερήσια πρόσληψη (TDI) τα 5 µg/kg/ημέρα για στοματική έκθεση σε Cr(VI), που αντιστοιχεί σε 350 µg/ημέρα για ένα μέσο σωματικό βάρος 70 kg (EMEA, 2007 ; RIVM, 2011).

Συνήθως, τα πραγματικά ποσοστά πρόσληψης φαίνονται να ταιριάζουν με τις συνιστώμενες δόσεις. Δεδομένα από το 2003 σχετικά με την εκτιμώμενη διαιτητική πρόσληψη Cr από όλες τις πηγές τροφίμων στο Ηνωμένο Βασίλειο δείχνουν ότι οι προσλήψεις Cr από τα τρόφιμα κυμαίνονται μέχρι 170 µg/ημέρα, με μέσο επίπεδο κατανάλωσης 100 µg/ημέρα. Δεδομένα από άλλες χώρες της ΕΕ δείχνουν ότι η πρόσληψη Cr από τα τρόφιμα κυμαίνεται μεταξύ 61-160 µg/ημέρα για μέση πρόσληψη, αν και μια πρόσληψη στο εύρος 580-770

μg/ημέρα ενδέχεται να παρουσιαστεί (FSA, 2003). Τα υψηλά ποσοστά (υψηλότερα από 170-200 μg/l) πρόσληψης συνήθως συνδέονται με τα συμπληρώματα διατροφής, τα οποία μπορεί να περιέχουν Cr(III) σε επίπεδα μέχρι 0,6 mg. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρόσληψη Cr(III) από συμπληρώματα μπορεί να ευθύνεται όσο το 70% της ημερήσιας πρόσληψης. Ακόμη και αυτά τα υψηλότερα από τα συνήθη ποσοστά πρόσληψης Cr(III) (π.χ. 770 μg/ημέρα) είναι πολύ χαμηλότερα (κατά τάξεις μεγέθους) από τις δόσεις που μπορεί να δημιουργήσουν δυσμενείς επιπτώσεις. Η Υπηρεσία Προδιαγραφών Τροφίμων (FSA) του Ηνωμένου Βασιλείου έχει καταλήξει στο συμπέρασμα πως ότι η συνολική πρόσληψη Cr (III) της τάξης των 0,15 mg/kg/ημέρα (ή περίπου 10 mg/ημέρα) αναμένεται να είναι χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία (FSA, 2003). Επίσης, έχει αναφέρει ότι δεν παρατηρήθηκαν δυσμενείς επιδράσεις ακόμη και σε πρόσληψη 1000-2000 mg/ημέρα του Cr(III) (FSA, 2003).

Η κατάσταση είναι σχετικά ασαφής και λιγότερο ενημερωμένη στην περίπτωση της εξασθενούς μορφής του Cr. Σε πολλές από τις μελέτες δεν υπάρχει καμία διάκριση μεταξύ των δύο μορφών Cr(III) και Cr(VI), με βάση τη θεώρηση ότι το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) στον γαστρεντερικό σωλήνα, έτσι μόνο προσλήψεις που υπερβαίνουν την μείωση της χωρητικότητας του στομάχου θα οδηγήσουν σε σημαντική απορρόφηση του Cr(VI) στο γαστρεντερικό βλεννογόνο. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι η τοξικότητα του Cr(VI) μπορεί να προκύψει από την παραγωγή δραστικών ενδιάμεσων ενώσεων και τις ελεύθερες ρίζες κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε Cr(V), Cr(IV) και τελικά σε Cr(III). Ο οργανισμός US EPA έχει επίσης δημιουργήσει ένα όριο για τη στοματική πρόσληψη Cr(VI) που ανέρχεται σε 210 μg/ημέρα.

3.3.2 Πρότυπα πόσιμου νερού για το Cr

Αν και υπάρχουν αυξανόμενες ενδείξεις ότι το Cr(VI) μπορεί να είναι καρκινογόνο ακόμη και μέσω της κατάποσης, εξακολουθεί να μην υπάρχει διεθνές πρότυπο σχετικά με αυτή τη μορφή του Cr και πόσιμου νερού. Το ευρέως υιοθετημένο όριο για το Cr_{tot}, συνήθως ορίζεται σε 50 μg/L, σύμφωνα με τις προσωρινές κατευθυντήριες γραμμές του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Το Cr_{tot} επιλέχθηκε εν μέρει λόγω των δυσκολιών κατά την ανάλυση της εξασθενούς μορφής.

Αυτή η ενότητα περιγράφει το υφιστάμενο νομικό πλαίσιο σε διεθνές επίπεδο, με βάση, όπως έχει ήδη αναφερθεί το Cr_{tot}. Ωστόσο, είναι αποδεδειγμένο πλέον ότι το Cr(VI) είναι πολύ πιο επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία από το Cr(III), όταν εισπνέεται, καθώς επίσης υπάρχει και αυξανόμενη ανησυχία σε σχέση με την κατάποση (ECSR, 2011 ; WHO, 2011). Έτσι, η ανάγκη

για την καθιέρωση ξεχωριστών ορίων για τις δύο μορφές του Cr στο πόσιμο νερό αξίζει σοβαρής μελέτης (ECSR, 2011 ; WHO, 2011).

Σύμφωνα με τη U.S.EPA, δεν υπήρξαν επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι το Cr(VI) έχει ογκογόνο δυναμικό μέσω της πρόσληψης. Έτσι, η U.S.EPA δεν έχει χωριστά πρότυπα πόσιμου νερού για Cr(III) και Cr(VI), αλλά μόνον για Cr_{tot}. Το MCLG (μέγιστος στόχος επιπέδου προσμείξεων), με βάση την απουσία των παρατηρούμενων τοξικών επιδράσεων, έχει οριστεί στα 100 µg/L. Τα MCLs (μέγιστα επίπεδα ρύπανσης) θα πρέπει να είναι ρυθμισμένα όσο το δυνατόν περισσότερο στους MCLGs, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος, τα οφέλη και την ικανότητα των δημοσίων συστημάτων νερού για τον εντοπισμό και την απομάκρυνση των προσμίξεων με τη χρήση κατάλληλων τεχνολογιών επεξεργασίας. Δεδομένου ότι οι αναλυτικές μέθοδοι ή τεχνολογίες επεξεργασίας δεν αποτελούν περιορισμό (ΟΕΗΑ, 2009), το υιοθετημένο MCL (μέγιστο επίπεδο ρύπανσης) για το Cr_{tot} είναι επίσης 100 µg/L, διπλάσιο από το αντίστοιχο όριο στην Ε.Ε. και πολλές άλλες χώρες. Το California MCL για το Cr_{tot} είναι χαμηλότερο και ίσο με 0,05 mg/l, ή 50 µg/L, επίσης βασιζόμενο σε μια εκτίμηση αποφυγής εμφάνισης καρκίνου.

Στο επίπεδο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Οδηγία για το πόσιμο νερό Drinking Water Directive-DWD (Council Directive 98/83/EC) θέτει πρότυπα για την ποιότητα του πόσιμου νερού της βρύσης (микροβιολογικές, χημικές και οργανοληπτικές παράμετροι) και τη γενική υποχρέωση ότι το πόσιμο νερό πρέπει να είναι υγιεινό και καθαρό. Σύμφωνα με την Οδηγία για το πόσιμο νερό, ένα σύνολο 48 μικροβιολογικών και χημικών παραμέτρων θα πρέπει να παρακολουθούνται και να ελέγχονται τακτικά. Κατ' αρχήν, οι κατευθυντήριες γραμμές του WHO για το πόσιμο νερό χρησιμοποιούνται ως βάση για τα πρότυπα της Οδηγίας, όπου το πρότυπο πόσιμου νερού (DWS) για το Cr ανέρχεται σε 50 µg/l.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ξεκίνησε το 2007 την αναθεώρηση της οδηγίας. Ο σκοπός της μελέτης ήταν να καθοδηγεί την Επιτροπή, προσδιορίζοντας το νέο σύνολο των χημικών παραμέτρων και των οριακών τιμών για την αναθεώρηση της οδηγίας 98/83/EC. Σε αυτή τη μελέτη, τα επιστημονικά στοιχεία και τα έγγραφα εφαρμογής λήφθηκαν υπόψη. Αναφορικά με το Cr, η πιθανή οριακή τιμή ή η ενδεικτική τιμή Cr βρίσκεται εντός του εύρους 50-100 µg/L, και το όριο προτάθηκε να διατηρηθεί στα 50 µg/L.

Έτσι, αν και υπάρχει αναγνώριση της ανάγκης να αναπτυχθούν χωριστά πρότυπα για το Cr(III) και το Cr(VI), ακόμη καμία οργάνωση ή χώρα δεν έχει δημοσιεύσει ξεχωριστούς κανονισμούς για το λόγο αυτό. Ωστόσο, πρόσφατα ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος της Καλιφόρνια έθεσε το 2011 το "Στόχο Δημόσιας Υγείας (PHG)"², για το Cr(VI) κατά 0,02 µg/L

² Ένα PHG είναι ένα επίπεδο ρύπανσης σε πόσιμο νερό που δεν ενέχει σημαντικό κίνδυνο για την υγεία και αντανάκλα τον κίνδυνο από τη μακροπρόθεσμη έκθεση σε ρύπανση και δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται

αναγνωρίζοντας τον αντίκτυπό του στα παιδιά και στους ευάλωτες ομάδες, ιδίως τον κίνδυνο καρκίνου σε περίπτωση πρόωρης έκθεσης (CDPH, 2012).

Ο PHG αναπτύχθηκε με βάση τα καλύτερα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα στην επιστημονική βιβλιογραφία. Αυτό καθαρά αναφέρεται στο συνοδευτικό έγγραφο ότι οι PHGs δεν είναι ρυθμιστικές απαιτήσεις, αλλά, αντίθετα, αντιπροσωπεύουν μη υποχρεωτικούς στόχους. Χρησιμοποιώντας τα κριτήρια που περιγράφονται παραπάνω, οι PHGs έχουν αναπτυχθεί για χρήση από το Τμήμα Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια στην καθιέρωση πρωτογενών προτύπων για το πόσιμο νερό (State Maximum Contaminant Levels, MCLs). Έτσι, οι PHGs δεν έχουν αναπτυχθεί ως στόχοι για την απορρύπανση του εδάφους ή τη ρύπανση του περιβάλλοντος και των επιφανειακών υδάτων και ίσως να μην ισχύουν για τους σκοπούς αυτούς, λαμβάνοντας υπόψη τις ρυθμιστικές εντολές των υπόλοιπων περιβαλλοντικών προγραμμάτων.

Λόγω της γεωγραφικής θέσης της χώρας, οι αρχές, οι δημόσιοι οργανισμοί και οι πολίτες της Ελλάδας (κυρίως σε ευαίσθητες περιοχές, όπως η λεκάνη του Ασωπού) έχουν ανησυχήσει ιδιαίτερα για την ανεπάρκεια της σχετικής νομοθεσίας του Cr, τόσο σε εθνικό όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανησυχία που εξέφρασε το Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (ΤΕΕ, 2009). Σε απάντηση σε αυτές τις ανησυχίες, τον Ιανουάριο του 2011, το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, σε συνεργασία με το Υπουργείο Υγείας διοργάνωσε διεθνή ημερίδα, στην οποία συμμετείχαν εμπειρογνώμονες από την ΕΕ, WHO, EPA Καλιφόρνια EPA και άλλων χωρών με στόχο την αντιμετώπιση του θέματος. Ο σκοπός ήταν να έρθουν σε επαφή κορυφαίους διεθνείς εμπειρογνώμονες και ανώτατους διοικητικούς υπαλλήλους από την ΕΕ και τις ΗΠΑ ώστε να:

- Παρουσιαστούν οι πλέον πρόσφατες επιστημονικές αποδείξεις
- Διαδοθούν οι ρυθμιστικές εμπειρίες από τις ΗΠΑ και την ΕΕ
- Συζητηθούν με τις ελληνικές αρχές και τους επιστήμονες τα θέματα που σχετίζονται με την παρουσία του Cr(VI) στο πόσιμο νερό.

Τα κύρια συμπεράσματα, που αναφέρθηκαν μετά την ημερίδα στην ελληνική και ευρωπαϊκή αρμόδια αρχή, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Η εμφάνιση και η τοξικότητα του Cr(VI)

Το Cr(VI) υπάρχει στη φύση λόγω γεωλογικών συνθηκών. Αυτές είναι οφιολιθικές μάζες. Τα πετρώματα αυτά εμφανίζονται από το βόρειο τμήμα της Ελλάδας μέχρι την Πελοπόννησο, καθώς επίσης και στην περιοχή του Ασωπού. Αυτό δεν περιορίζεται σε τμήματα της Ελλάδας, αλλά συμβαίνει και στις γειτονικές χώρες όπως η Ιταλία. Όταν το φυσικό γεωγονικό Cr είναι παρόν, υπάρχουν επίσης υψηλά επίπεδα άλλων βαρέων μετάλλων όπως, νικέλιο,

για την εκτίμηση των κινδύνων από βραχυχρόνια ή οξεία έκθεση. Τα PHGs δεν είναι ρυθμιστικές απαιτήσεις, αλλά, αντίθετα, αντιπροσωπεύουν μη υποχρεωτικούς στόχους (CDPH, 2012).

κοβάλτιο, βανάδιο, κάδμιο, καθώς και σίδηρο και μαγγάνιο (κάλιο και βάριο), και σε ορισμένες περιπτώσεις αρσενικό. Υψηλές συγκεντρώσεις βρίσκονται επίσης σε φυτά σε αυτούς τους τομείς. Το Cr(III) μπορεί να μετατραπεί στο πιο τοξικό Cr(VI) στο υπέδαφος. Η μετατροπή αυτή επιταχύνεται και συντηρείται από την απόρριψη (βιομηχανικών) αποβλήτων, από νερό που περιέχει οργανικές ενώσεις, οξέα κλπ, καθώς και γεωργικές απορροές που περιέχουν νιτρικά. Τόσο στην Καλιφόρνια και στην Ελλάδα, η ποσότητα του Cr(VI) στο υπέδαφος είναι αρκετά υψηλή. Αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής παρούσας Cr. Υπάρχουν επαρκή επιστημονικά στοιχεία για την τοξικότητα του Cr(VI) στον άνθρωπο, ακόμα και μέσα από την πέψη. Όλοι οι εμπειρογνώμονες (με διάφορα επιστημονικά υπόβαθρα) συμφώνησαν σε αυτό.

2. Ρυθμιστικές πτυχές του Cr και του Cr(VI)

Γενική ομοφωνία μεταξύ των εμπειρογνομόνων είναι αμφίβολης εγκυρότητας για να οριστεί μια ρυθμιστική τιμή για το Cr_{tot} στο πόσιμο νερό. Η τρέχουσα τιμή (EPA 100 μg/l και EC 50 μg/l) για το Cr φαίνεται να είναι πολύ υψηλή για να εξασφαλίσουν την υγεία του ανθρώπου. Η EPA της Καλιφόρνια έχει δημιουργήσει ένα σχέδιο έκθεσης που συνιστά για τη δημόσια υγεία τιμή στόχου για το Cr(VI) των 0,02 μg/l. Η Ελλάδα εξετάζει τη δυνατότητα θέσπισης μιας εθνικής χαμηλότερης τιμής για το Cr(VI) και θα μπορούσε να αναζητήσει υποστήριξη από άλλες χώρες με παρόμοια προβλήματα, π.χ. Ιταλία, Γερμανία, προκειμένου να πείσει την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να αντιμετωπίσει το ζήτημα. Εμπειρογνώμονες των ΗΠΑ ενθάρρυναν τις ελληνικές αρχές να εργαστούν προς αυτή την κατεύθυνση. Συγχρόνως, αναγνωρίστηκε ότι υπάρχουν σημαντικές πρακτικές επιπτώσεις από την υποβάθμιση του επιπέδου σε ένα ποσοστό σημαντικά χαμηλότερο από 50 μg/l (π.χ. από μία ή δύο τάξεις μεγέθους):

- Το όριο ποσοτικοποίησης σε κάποια περιφερειακά ελληνικά εργαστήρια (μπορεί να είναι τόσο υψηλό όσο 10 μg/l)
- Οι συνέπειες για πολλές παροχές νερού.
- Σύμφωνα με τις ελληνικές αρχές, το πρόβλημα δεν έχει συστηματικά διερευνηθεί σε μικρές παροχές νερού που δεν δηλώνονται στην ΕΚ (<5000 άτομα ή <1000 m³ ημερησίως). Θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι οι εμπειρογνώμονες των ΗΠΑ ανέφεραν ότι το πρόβλημα μπορεί να είναι χειρότερο σε μικρές παροχές νερού, όπως συμβαίνει στη χώρα τους.

Επιπλέον, η Ελλάδα προετοιμάζεται πλήρως, για την προσέγγιση του σχεδίου ασφαλείας του νερού, το οποίο πιστεύεται πως είναι μια πολύ καλή πορεία προς τα εμπρός.

3.3.3 Πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για το Cr και το Cr(VI) στα επιφανειακά ύδατα

Η U.S.EPA αναγνωρίζει το Cr(III) και το Cr(VI) ως ρύπους προτεραιότητας (priority pollutants) και τα σχετικά όρια ποιότητας νερού έχουν ορισθεί από το 1995. Βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες συγκεντρώσεις, σε όρους του διαλυμένου μετάλλου στη στήλη του νερού, έχουν καθιερωθεί όσον αφορά τα γλυκά ύδατα, που αντιστοιχούν σε κρίσιμη μέγιστη συγκέντρωση (Critical Maximum Concentration, CMC) και κρίσιμη συνεχή συγκέντρωση (Critical Continuous Concentration, CCC), αντιστοίχως. Στον Πίνακα 5 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα κριτήρια ποιότητας νερού για το Cr(III) και Cr(VI) σε γλυκά ύδατα.

Πίνακας 5. Κριτήρια ποιότητας νερού USEPA για το Cr (III) και Cr (VI) σε γλυκά ύδατα
(CHARM, 2012)

Ρύπος	CAS No	CMC	CCC
		(µg/L)	(µg/L)
Cr(III)	16065831	570	74
Cr(VI)	18540299	16	11

Οι συνιστώμενες τιμές κριτηρίων ποιότητας των υδάτων υπολογίστηκαν με τη χρήση κριτηρίων υδρόβιας ζωής που εκφράζονται σε συνολικά αξιοποιήσιμα μέταλλα και πολλαπλασιάζοντάς με ένα συντελεστή μετατροπής (CF). Ο παράγοντας αυτός αντιπροσωπεύει το συνιστώμενο παράγοντα για τη μετατροπή μιας συγκέντρωσης μετάλλων εκφραζόμενη ως το συνολικό ανακτήσιμο κλάσμα (total recoverable fraction) στη στήλη ύδατος σε μια συγκέντρωση που εκφράζεται ως κλάσμα του διαλυμένου στη στήλη νερού (dissolved fraction in the water column). Το όριο του γλυκού νερού για το Cr(III), επιπλέον, εκφράζεται ως συνάρτηση της σκληρότητας (mg/L) στη στήλη του νερού. Η τιμή που αναφέρεται στον Πίνακα 5 αντιστοιχεί σε σκληρότητα ίση με 100 mg/L.

Εντός της ΕΕ, η έννοια των Περιβαλλοντικών Προτύπων Ποιότητας (ΠΠΠ) για τα επιφανειακά ύδατα έχει εισαχθεί στην Οδηγία Πλαίσιο για τα ύδατα (Water Framework Directive). Κατά την κατάρτιση ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων για τους ρύπους για την προστασία των υδρόβιων ζώντων οργανισμών, τα κράτη μέλη θα πρέπει να ενεργήσουν λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες διατάξεις:

- να καθοριστούν οι δέοντες παράγοντες ασφάλειας σε κάθε περίπτωση, σύμφωνα με τη φύση και την ποιότητα των διαθέσιμων δεδομένων,

- όπου υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα υπολειμματικής δράσης και βιοσυσσώρευσης, αυτά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον υπολογισμό της τελικής τιμής του ποιοτικού περιβαλλοντικού προτύπου, το υπολογιζόμενο με αυτόν τον τρόπο πρότυπο πρέπει να συγκριθεί με οποιαδήποτε αποδεικτικά στοιχεία από μελέτες στον τομέα
- το υπολογιζόμενο πρότυπο πρέπει να υπόκειται σε αξιολόγηση από ομότιμους και τη δημόσια διαβούλευση, συμπεριλαμβάνοντας τη θέσπιση ενός ακριβέστερου συντελεστή ασφάλειας που πρέπει να υπολογιστεί.

Η UKTAG (United Kingdom's Technical Advisory Group on the Water Framework Directive), επί τη βάσει αυτής της μεθοδολογίας έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη κατώτατων ορίων που ονομάζονται Προβλεπόμενες Χωρίς Επιπτώσεις Συγκεντρώσεις³ (PNEC predicted no effect concentrations). Αυτές οι τιμές πρέπει να υιοθετηθούν ως τελικά Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος, υπό την προϋπόθεση ότι τα επίπεδα αβεβαιότητας είναι χαμηλά, υπάρχει μια κατάλληλη μέθοδος χημικής ανάλυσης και οι συγκεντρώσεις στο περιβάλλον είναι γνωστές. Στην περίπτωση των Cr(III) και Cr(VI) δεν υπόκειται σε υπερβολική αβεβαιότητα και υπάρχει τρέχουσα αναλυτική ευαισθησία. Ως εκ τούτου, τα μακροπρόθεσμα PNEC γλυκού νερού για το Cr μπορούν και θα πρέπει να υιοθετηθούν ως Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος

Ανεξάρτητα από αυτό, η Ολλανδία (2002) έχει θέσει πρότυπα γενικής ποιότητας των επιφανειακών υδάτων και ιζημάτων, αφενός με βάση έναν ανώτατο παραδεκτό κίνδυνο με την αντίστοιχη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του και από την άλλη από ένα αμελητέο επίπεδο κινδύνου που συνδέονται με την τιμή-στόχο της. Η υιοθετημένη μέθοδος για την υπολογισμό των προτύπων ποιότητας του περιβάλλοντος είναι μια διαδικασία δύο σταδίων: υπολογισμός επιπέδων κινδύνου (στάδιο της έρευνας) και μετάφραση των επιπέδων κινδύνου στην ποιότητα του περιβάλλοντος πρότυπα (στάδιο πολιτικής). Καθιερωμένα Πρότυπα Ποιότητας (ΚΠΠ) για το Cr_{tot} και το Cr(VI) στα κράτη μέλη της η ΕΕ παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

³ Η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις είναι η συγκέντρωση ενός ρύπου κάτω από το οποίο δεν υπάρχουν επιζήμιες επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς, θα πρέπει να αναμένεται

Πίνακας 6. ΚΠΠ για το Cr_{tot} και το Cr(VI) που καθορίζονται για τα επιφανειακά ύδατα στους φορείς των κρατών μελών της ΕΕ (CHARM, 2012)

	Cr _{tot}	Cr(VI)
CZ	18 µg/L	
DE	10 µg/L	
FR	1,4 µg/L	
IT	7 µg/L	
NL	8,7 µg/L (μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση)	
RO	2,5 µg/L	
SE	3 µg/L	
UK		3.4 µg/L (ετήσιος μέσος όρος)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην Ελλάδα υπάρχει μια αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με την παρουσία του Cr και της εξασθενούς μορφής του στο υδάτινο περιβάλλον. Έτσι, αρκετά αυστηρά ΚΠΠ έχουν τεθεί από την κοινή υπουργική απόφαση 51354/2641/Ε103/2010 για τα επιφανειακά ύδατα. Σε τιμές από 23 έως 50 µg/L για το Cr_{tot}, ανάλογα με τη σκληρότητα του νερού και στα 3 µg/L για το Cr(VI) (Πίνακας 7). Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι για τα επιφανειακά ύδατα του Ασωπού, εκτός από τα παραπάνω πρότυπα ποιότητας, οι ετήσιες μέγιστες συγκεντρώσεις έχουν οριστεί (Κοινή Υπουργική Απόφαση 20448/2010) για το Cr_{tot} και το Cr(VI) σε 110 µg/L και 11 µg/L, αντιστοίχως.

Πίνακας 7. ΚΠΠ για το Cr_{tot} και το Cr(VI) που καθορίστηκαν για την επιφανειακά ύδατα στους φορείς στην Ελλάδα (CHARM, 2012)

	Cr _{tot}	Cr(VI)
ΚΠΠ για τους επιφανειακούς υδροφορείς της Ελλάδας <i>Κοινή Υπουργική Απόφαση 51354/2641/Ε103/2010</i>	23 µg/L (<40 mg CaCO ₃ /l) 42 µg/L (40-50 mg CaCO ₃ /l) 50 µg/L (>50 mg CaCO ₃ /l) <i>(ετήσιος μέσος όρος)</i>	3 µg/L <i>(ετήσιος μέσος όρος)</i>
ΚΠΠ για τους επιφανειακούς υδροφορείς της λεκάνης του Ασωπού <i>Κοινή Υπουργική Απόφαση 20448/2010</i>	23 µg/L (<40 mg CaCO ₃ /l) 42 µg/L (40-50 mg CaCO ₃ /l) 50 µg/L (>50 mg CaCO ₃ /l) <i>(ετήσιος μέσος όρος)</i> 110 µg/L <i>(ετήσια μέγιστη τιμή)</i>	3 µg/L <i>(ετήσιος μέσος όρος)</i> 11 µg/L <i>(ετήσια μέγιστη τιμή)</i>

3.3.4 Οριακές τιμές Cr_{tot} και Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα

Για την καταπολέμηση της ρύπανσης των υπόγειων υδατικών συστημάτων από το Cr, η USEPA έχει ορίσει το Cr ως ένα από τα δεκαεπτά χημικά που προκαλούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Ομοίως, ο Καναδάς έχει συμπεριλάβει το Cr και τις ενώσεις του στον κατάλογο των ρύπων προτεραιότητας. Στην Ευρώπη η προστασία των συστημάτων υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση Cr επιτυγχάνεται μέσω της αποτελεσματικής εφαρμογής της οδηγίας πλαίσιο για τα ύδατα, Οδηγία 2000/60/ΕΚ και τη θυγατρική της οδηγία που σχετίζονται με την προστασία των υπόγειων υδάτων, Οδηγία 2006/118/ΕΚ. Στο πλαίσιο της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, η επίτευξη της καλής χημικής κατάστασης βασίζεται στην ποιότητα των στόχων που έχουν οριστεί εν μέρει από την ΕΕ και εν μέρει από τα κράτη μέλη. Σε επίπεδο ΕΕ, τα πρότυπα ποιότητας των υπόγειων υδάτων έχουν καθοριστεί για νιτρικά, φυτοφάρμακα και βιοκτόνα. Όσον αφορά άλλους ρύπους, η υιοθέτηση της ποιότητας προτύπων σε κοινοτικό επίπεδο δεν θεωρείται βιώσιμη επιλογή λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή φυσική μεταβλητότητα των ουσιών στα υπόγεια ύδατα, ανάλογα με τις υδρογεωλογικές συνθήκες, τα επίπεδα υποβάθρου, κλπ.

Έτσι, τα κράτη μέλη καθορίζουν τις τιμές κατωφλίου για τους ρύπους, τις ομάδες ρύπων και τους δείκτες ρύπανσης οι οποίοι, εντός του εδάφους ενός κράτους μέλους, έχουν αναγνωριστεί ότι συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό των συστημάτων ή ομάδων συστημάτων υπόγειων υδάτων ως απειλούμενα. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας οι ακόλουθες κατευθυντήριες γραμμές θα πρέπει να εξετάζονται:

1. Ο καθορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών θα πρέπει να βασίζεται στα εξής:
 - την έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ υπόγειων υδάτων και συνδεδεμένων υδατικών και εξαρτώμενων χερσαίων οικοσυστημάτων,
 - την παρέμβαση στις υπάρχουσες ή δυνητικές θεμιτές χρήσεις ή λειτουργίες των υπόγειων υδάτων,
 - όλοι οι ρύποι οι οποίοι χαρακτηρίζουν τα συστήματα υπόγειων υδάτων, όπως είναι σε κίνδυνο,
 - υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά, καθώς και στοιχεία σχετικά με τα επίπεδα και το υδατικό ισοζύγιο.
2. Ο καθορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών θα πρέπει επίσης να λαμβάνει υπόψη την προέλευση των ρύπων, την ενδεχόμενη ύπαρξή τους στη φύση, την τοξικολογία και την τάση διασποράς τους, την εμμονή τους και βιοσυσσώρευσή τους.
3. Όπου υπάρχουν αυξημένα επίπεδα υποβάθρου των ουσιών ή ιόντων ή των δεικτών τους λόγω φυσικών υδρογεωλογικών φαινομένων, αυτά τα υποβόσκοντα επίπεδα του

σχετικού υπόγειου υδάτινου όγκου λαμβάνονται υπόψη κατά τον καθορισμό τιμής κατώτατου ορίου.

4. Ο καθορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών θα πρέπει να υποστηρίζεται από έναν μηχανισμό ελέγχου των συλλεγομένων δεδομένων, με βάση την αξιολόγηση της ποιότητας των δεδομένων, σε αναλυτικές εκτιμήσεις, και τα επίπεδα υποβάθρου για ουσίες που μπορεί να συμβούν και τα δύο φυσικά και ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Ανάλογα με τη διακύμανση της συγκέντρωσης υποβάθρου του ρύπου, ο καθορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών μπορεί να γίνει σε εθνικό επίπεδο, σε επίπεδο λεκάνης απορροής ποταμού ή σε επίπεδο υπόγειων υδάτων. Για καθαρά ανθρωπογενείς ρύπους (δηλαδή τα συνθετικά οργανικά) τα κράτη μέλη μπορούν να καθορίζουν τις οριακές τιμές του ρύπου σε εθνικό επίπεδο καθώς η φυσική συγκέντρωση του αναμένεται να είναι πολύ χαμηλή. Εναλλακτικά για τις προσμείξεις, όπως το Cr, που έχουν συγκεντρώσεις στο φυσικό υπόβαθρο που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των συστημάτων υπόγειων υδάτων, σύμφωνα με τις υδρογεωλογικές συνθήκες, συνιστάται ιδιαίτερα να προσδιοριστούν οι οριακές τιμές σε επίπεδο υπόγειων υδάτων.

Η συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της οριακής τιμής λαμβάνει υπόψη τα όρια για το πόσιμο νερό, σε συνδυασμό με τις φυσικές συγκεντρώσεις υποβάθρου του ρύπου. Στην περίπτωση που η τιμή υποβάθρου είναι χαμηλότερη από το όριο πόσιμου νερού, τα κράτη μέλη ορίζουν συνήθως μια οριακή τιμή πάνω από τη συγκέντρωση υποβάθρου και κάτω ή στις περισσότερες περιπτώσεις, ίση με το πρότυπο πόσιμο νερό, δεδομένου ότι ένας τέτοιος στόχος μπορεί να επιτευχθεί μέσω του αποτελεσματικού ελέγχου της ανθρωπογενούς ρύπανσης. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση υποβάθρου είναι υψηλότερη από το πρότυπο πόσιμου νερού, είναι λογικό να ρυθμιστεί η οριακή τιμή ίση ή ακόμα και ελαφρώς υψηλότερη από τη συγκέντρωση υποβάθρου. Η τελευταία περίπτωση (οριακή τιμή υψηλότερη από τη συγκέντρωση υποβάθρου) θεωρείται κατάλληλη σε περιπτώσεις όπου λόγω κοινωνικοοικονομικών συνθηκών είναι σκόπιμο να προσπαθήσει να θέσει σε κίνδυνο την αειφόρο ανάπτυξη και την οικονομική ανάπτυξη ορισμένων τουλάχιστον των υφισταμένων οικονομικών δραστηριοτήτων με την επιλογή να αντλήσει μια οριακή τιμή που θα επιτρέψει μια μικρή αύξηση των επιπέδων υποβάθρου. Και στις δύο περιπτώσεις, όμως, η πρακτική αυτή δε θα πρέπει να θέσει σε κίνδυνο την προστασία των εν λόγω υποδοχέων, δηλαδή ανθρώπινων χρήσεων, καθώς και στα επιφανειακά ύδατα και στα άμεσα εξαρτώμενα χερσαία οικοσυστήματα.

Το Cr είναι ένα από τα μέταλλα για το οποίο οι οριακές τιμές έχουν οριστεί, από 12 κράτη μέλη, καθώς παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Οι περισσότερες τιμές για το Cr_{tot}

καθορίζονται από τα κράτη μέλη, ενώ μόνο η Ιταλία έχει καθιερώσει το όριο των 5 µg/L για το Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα, σύμφωνα με την υπουργική απόφαση Νο.471-25.10.1999.

Πίνακας 8. Σύσταση οριακής τιμής για το Cr_{tot} και Cr(VI) από τα κράτη-μέλη της ΕΕ
(CHARM, 2012)

Κράτος-μέλος	Θεσμοθετημένη οριακή τιμή για το Cr _{tot}	Οριακή τιμή για το Cr _{tot} , µg/L	Θεσμοθετημένη οριακή τιμή για το Cr(VI)	Οριακή τιμή για το Cr(VI), µg/L
AT	•	50		
BE	•	50		
BG	•	50		
GR	•	50		
ES	•	30-50		
FI	•	10		
FR	•	50		
IE	•	37,5		
IT	•	50	•	5
PL	•	50		
SK	•	25,15-27		
UK	•	5-37,5		
	<i>Συνολικά: 12 κράτη-μέλη</i>	<i>Εύρος: 5-50</i>	<i>Συνολικά: 1 κράτος-μέλος</i>	<i>Εύρος: 5</i>

Η Ελλάδα, ακολουθώντας μια παρόμοια λογική, έχει θεσπίσει από το 2011, μια οριακή τιμή για το Cr_{tot} ίση με το πρότυπο πόσιμου νερού των 50 µg/L (υπουργική απόφαση 1811/2011). Ωστόσο, σύμφωνα με τις διατάξεις της παρούσας υπουργικής απόφασης, οι οριακές τιμές μπορούν να διαφοροποιούνται σε επίπεδο των υπόγειων υδάτων, ανάλογα με τις τοπικές συγκεντρώσεις υποβάθρου.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Βουτσά, Δ. ; Κουϊμπζής, Θ. ; Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ. ; Φυτιανός, Κ. (2004) *Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
2. CHARM (2012), Chromium in Asopos groundwater system: remediation technologies and measures "LIFE10ENV/GR/000601", National Technical University of Athens.
3. Cooper G.R.C. (2002), *Applied Geochemistry*, **17**, 981.
4. Deer, W.A. ; Howie, R.A.; Zussman (1975), *An introduction to the rock-forming minerals*, London: Longman J.
5. Eary, L.E. ; Rai D. (1997), *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1187.
6. Economou-Eliopoulos, M. ; Megremi, I. ; Vasilatos, C. (2011), *Chemie der Erde*, **71**, 39.
7. ECSR, European Committee of Social Rights (2011), FIDH V. Greece, Complaint No72/2011.
8. EMEA, European Medicines Agency (2007), Guidelines on the specification limits for residues of metal catalysts, Committee for Human Medicinal Products, Doc. Ref. CPMP/ SWP/ QWP/4446/00 corr., London.
9. Ένωση Ελλήνων Χημικών-Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας (2007), *Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά*.
10. Ένωση Ελλήνων Χημικών (2007), *Τεχνική Έκθεση για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στο πόσιμο νερό Δήμου Οινοφύτων*.
11. Fantoni, D. ; Brozzo, G. ; Canepa, M. ; Cipolli, F. (2002), Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks, *Environ. Geol.*, **42**, 871-882.
12. Faure G. (1992), *Principles and applications of inorganic geochemistry*.
13. Fendorf, S. C. ; Zasoski, R. (1992) Chromium(III) Oxidation by δ -MnO₂. *Characterization, Environmental Science and Technology*, **26**, 79-85.
14. Fish, W. ; Palmer, C.D. ; Wittbrodt, P.R. (1990) Cr mineral phases at a highly contaminated hard-chrome plating site. *EOS Newsletter of the American Geophysical Union*, **36**, 1068.
15. FSA, Food Standards Agency (2003), *Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Expert group on Vitamins and Minerals*.
16. Gallios, G. ; Vaclaviceva, M. (2008), *Environ. Chem. Lett.*, **6**, 235.
17. Gonzalez, A. ; Ndung, K. ; Flegel, A. (2005), *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5505.
18. Guertin, J. ; Jacobs, J. ; Avakian, C. (2005), *Chromium (VI) Handbook*.
19. Hem, J.D. (1992), Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, *U.S.G.S. Water Supply Paper*, **2254**, 263.
20. Levy, L. S. ; Rowbotham, A. L. ; Shuker, L. L. (2000) *J. Toxicol. Environ. Health*, **3**, 145-178.

21. Mitrakas, M. ; Tzoupanos, N. D. ; Kazakis, N. ; Kaprara, E. ; Simeonidis, K. ; Samaras, P. ; Zouboulis, A.I., *3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, 2012, Crete, Greece.
22. Molina, M. ; Aburto, F ; Calderon, R. ; Cazanga, M. ; Escudey, M. (2009), *Soil and Sediment Contamination*, **18**, 497.
23. Moraetis, D. ; Nikolaidis, N.P., Karatzas G.P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel L.H.E., Palaiogianni-Bellou A. (2012), **27**, 1170.
24. Morrison J.M., Goldhaber M.B., Lee L., Holloway J.M., Wanty R.B. (2009), *Geochem.*, **24**, 1500.
25. Μήτρακας, Μ. (2001), *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
26. Μήτρακας, Μ. ; Καπράρα, Ε. ; Συμεωνίδης, Κ. ; Καζάκης, Ν. ; Ζουμπούλης, Α. ; Σαμαράς, Π. (2013), Παρουσία εξασθενούς Cr Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Ελλάδας-Εκτίμηση της προέλευσής του, 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
27. Oze, C. ; Bird, D.K. ; Fendorf, S. (2007), Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, *PNAS*, **104**, 6544-6549.
28. Oze C., Fendorf S., Bird D.K., Coleman R.G. (2004), *Am. J. Sci.*, **304**, 67.
29. Rai D., Saas B., Moore D. (1987), *Inorg. Chem.*, **26**, 345.
30. RIVM, National Institute of Public Health and the Environment report no. 711701025, Netherlands, 2011.
31. Richard F.L. and Bourg A.C.M. (1991), *Water Res.*, **25**, 807.
32. ΤΕΕ, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (2009), *Το πρόβλημα του ποταμού Ασωπού, προτεινόμενες λύσεις*, Αθήνα.
33. Ure A.M. and Berrow M.L. (1982), *In Environmental Chemistry*, **94**.
34. WHO, World Health Organization (2004), Chromium in Drinking water- background document for development of WHO Guidelines for Drinking water Quality.
35. WHO, World Health Organization (2011), *Guidelines for Drinking-Water Quality (4th edition)*, Geneva.

Διαδικτυακές αναφορές

36. CDPH, California Department of Public Health (2012), Fact Sheet: Chromium-6 in drinking Water <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/Chromium6.aspx>
37. Foregs Geochemical Atlas, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>
38. OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assesment (2009), Public Health Goal for Hexavalent Chromium in Drinking Water: Pesticide and Environmental Toxicology Branch www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Cr6PHGdraft082009.pdf.

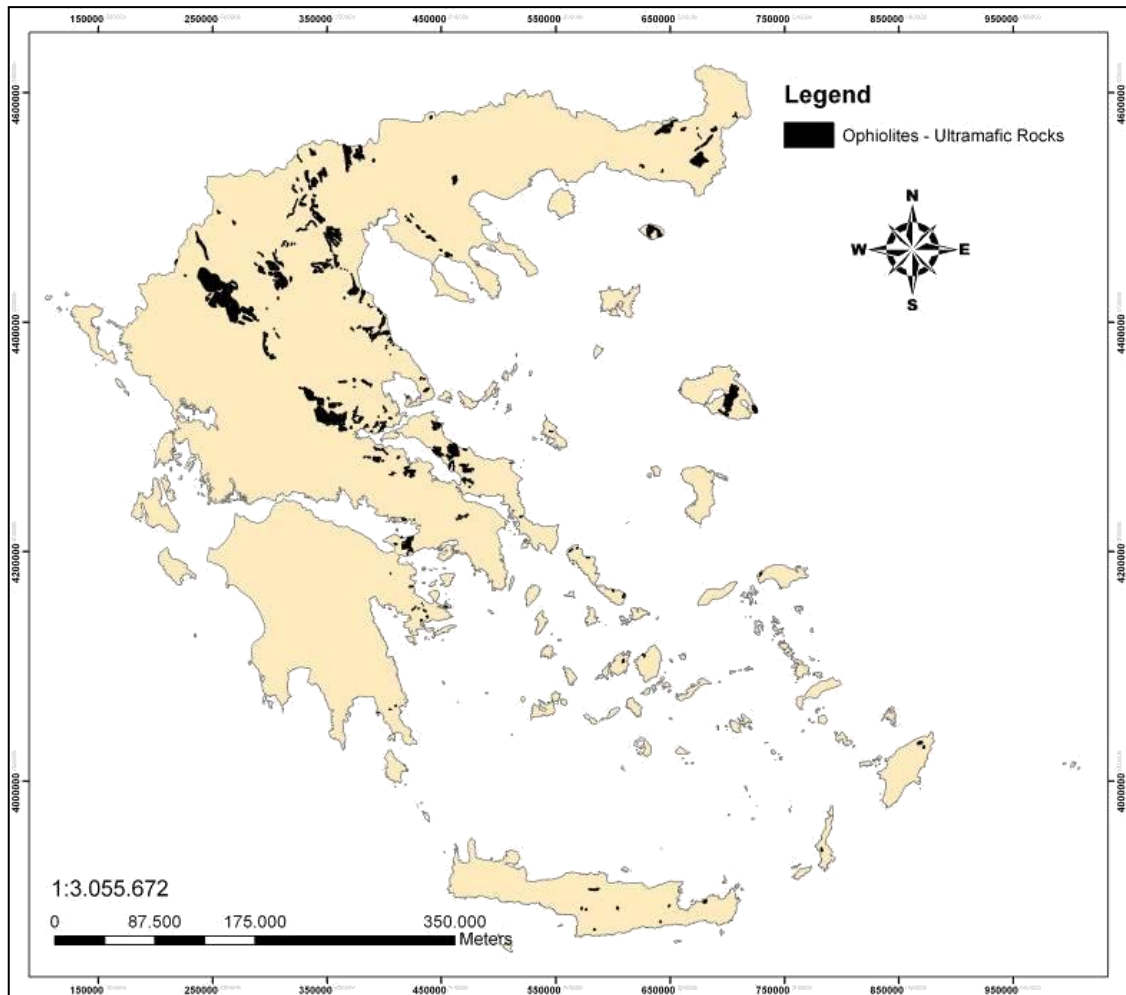
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Ρύπανση των υδροφόρων της Ελλάδας με γηγενές Cr(VI)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στις περιοχές της Ελλάδας όπου έχουν εμφανιστεί φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων ως προς ολικό και εξασθενές χρώμιο [Cr_{total} , Cr(VI)]. Τα αποτελέσματα των μελετών συγκρίνονται με το γεωλογικό υπόβαθρο των περιοχών αυτών, όπου ουσιαστικά η ρύπανση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε φυσικά αίτια.

4.1 Το γεωλογικό υπόβαθρο της Ελλάδας και ρύπανση με Cr(VI)

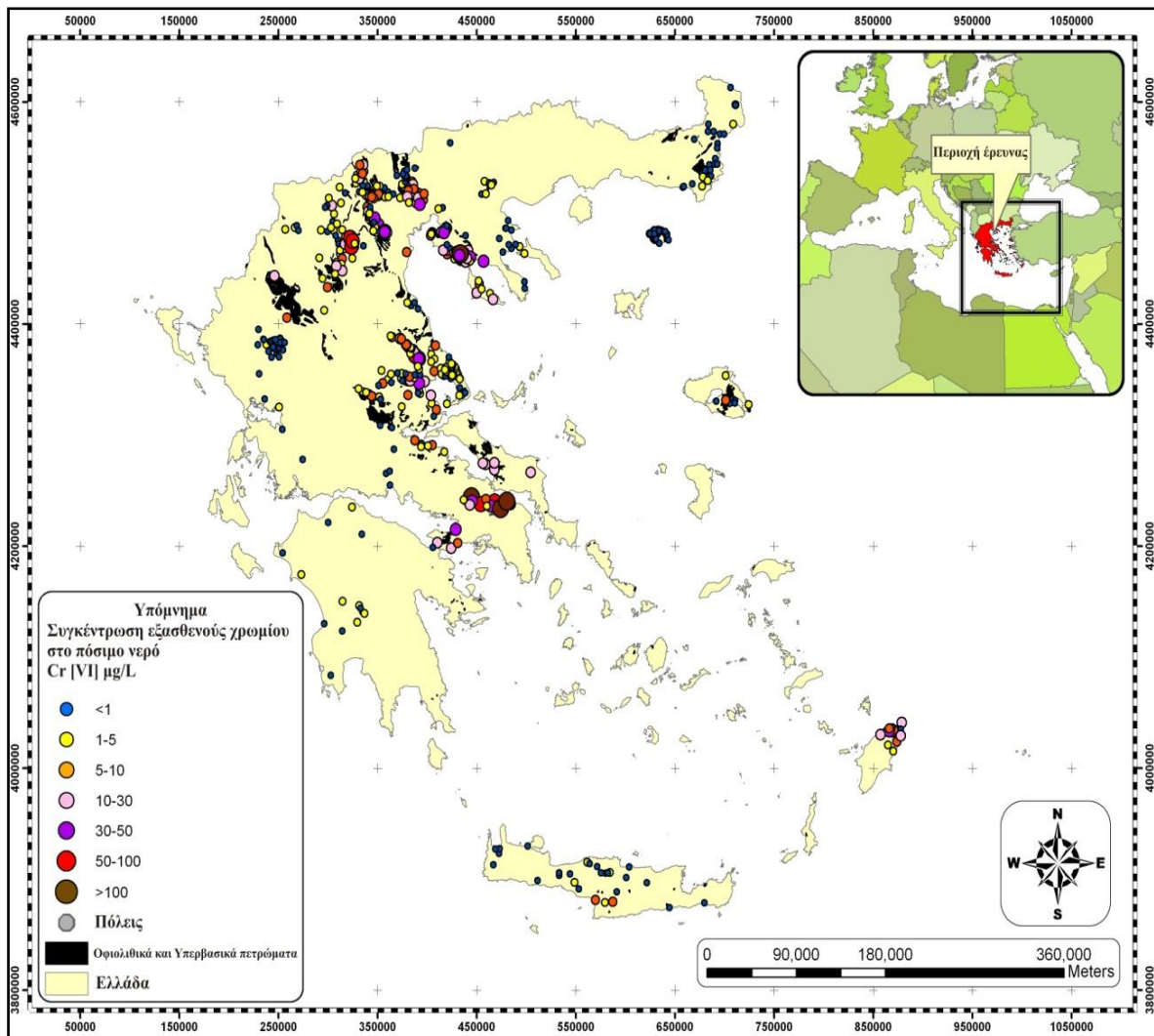
Στην Ελλάδα, τα κοιτάσματα Cr εμφανίζονται σε μανδυακής προέλευσης περιδοτίτες (υπερβασικά πετρώματα) και κυρίως μέσα σε δουνίτες οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Συγκεκριμένα κατά τη σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών σημαντικό τμήμα του ωκεάνιου φλοιού καταστράφηκε και το υπόλοιπο ανεβαίνοντας στην επιφάνεια δημιούργησε τα οφιολιθικά συμπλέγματα. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα στην Ελλάδα σχηματίζουν δύο διακριτές, παράλληλες ζώνες, με γενική ΒΔ-ΝΑ κατεύθυνση, το εσωτερικό κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και το εξωτερικό κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου (Εικόνα 11) (Mountrakis, 1986 ; Robertson et al., 1991). Υψηλές συγκεντρώσεις Cr βρέθηκαν σε ορυκτά όπως μαγνησιό-χρωμίτης και χρωμίτης και στο μαγνητίτη. Πολύ φτωχοί σε Cr (<70 mg/kg) είναι οι ολιβίνες, ενώ το Cr στους σερπεντίνες είναι της τάξης των 100 mg/kg. (Μήτρακας κ.ά., 2013)



Εικόνα 11. Χάρτης με την κατανομή των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα (Mountrakis, 1986 ; Robertson et al., 1991)

Με δεδομένο το γεωλογικό υπόβαθρο σχετικά με την κατανομή των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα, αρκετές μελέτες διεξήχθησαν ως προς τα επίπεδα συγκέντρωσης του Cr(VI) στους υδροφόρους ορίζοντες της χώρας, τα αποτελέσματα των οποίων απεικονίζονται ποιοτικά στην Εικόνα 12, ενώ εκτενέστερη αναφορά στις επιμέρους περιοχές γίνεται στη συνέχεια. Για το λόγο αυτό, η Ελλάδα διαιρείται στις εξής περιοχές μελέτης:

1. Ανατολική Μακεδονία – Θράκη
2. Κεντρική Μακεδονία
3. Δυτική Μακεδονία
4. Θεσσαλία
5. Στερεά Ελλάδα
6. Νησιά Αιγαίου Πελάγους
7. Δυτική Ελλάδα



Εικόνα 12. Χάρτης με τα επίπεδα συγκέντρωσης του Cr(VI) στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα
 (Μήτρκας κ.ά., 2013)

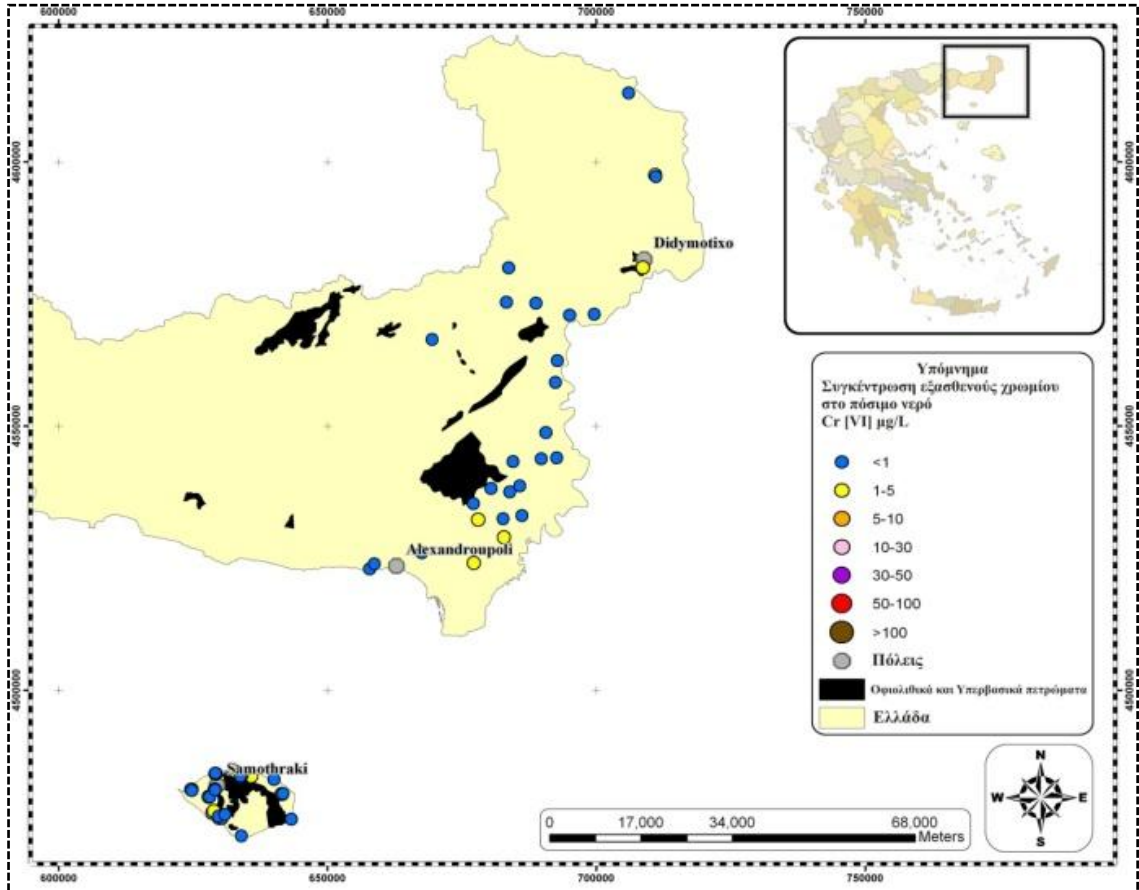
4.2 Φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων της Ελλάδας με Cr(VI)

4.2.1 Ανατολική Μακεδονία – Θράκη

4.2.1.α Περιφερειακή Ενότητα Έβρου

Στην Π.Ε. Έβρου και τη Σαμοθράκη τα επίπεδα του Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι πολύ χαμηλά (Εικόνα 13). Οι χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στα νερά της ευρύτερης περιοχής του Έβρου πιθανό οφείλονται στην υψηλή τροφοδοσία των πορωδών υδροφόρων από τον ποταμό που επηρεάζει την ποιότητα τους. Τα δείγματα από το νησί της Σαμοθράκης προέρχονται κυρίως από πηγές που εκφορτίζουν οφιολιθικούς υδροφορείς και η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μετρήθηκε είναι 3μg/L. Η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων υποδεικνύει το μικρό

χρόνο παραμονής του νερού στα πετρώματα με αποτέλεσμα τις μικρές συγκεντρώσεις του Cr(VI) (Πίνακας 9), ωστόσο σημαντική είναι η παρουσία οφιολιθικών πετρωμάτων. (Μήτρακας κ.ά., 2013)



Εικόνα 13. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Π.Ε. Έβρου (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Πίνακας 9. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Έβρου (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH ⁴	Αγωγιμότητα ⁵ , µS/cm	Cr(VI) ⁶ , µg/L	Cr _{total} ⁷ , µg/L
Καμαριώτισσα (Σαμοθράκη)	7,8	703	2	2

⁴ Πρότυπη μέθοδος 4500-H⁺

⁵ Πρότυπη μέθοδος 2520 B

⁶ Μέθοδος "diphenylcarbazide", φασματοφωτόμετρο "PERKIN ELMER UV-Vis Spectrometer Lambda 2" (κυψελίδα πάχους 100 mm)

⁷ Ατομική Απορρόφηση Φούρνου Γραφίτη (GFAAS) "Perkin Elmer AAnalyst800"

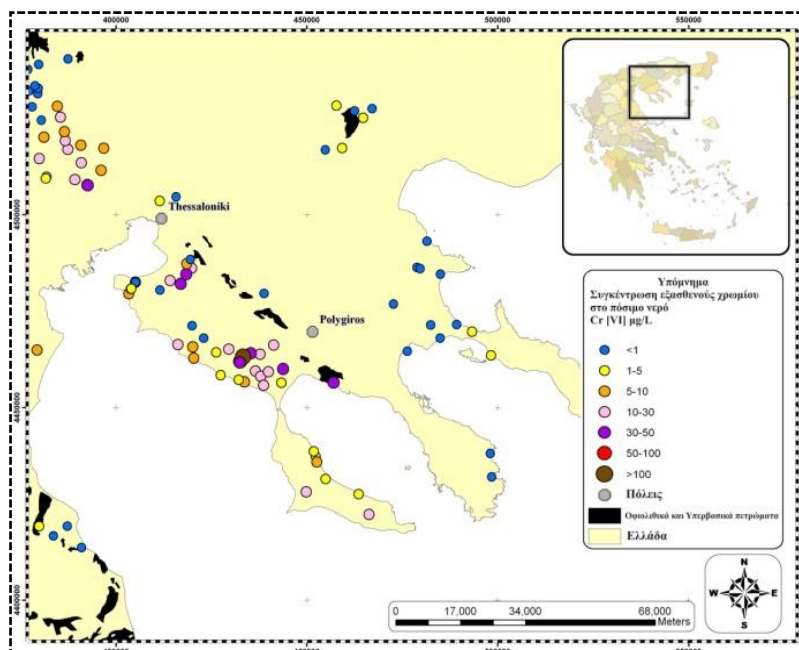
4.2.2 Κεντρική Μακεδονία

4.2.2.α Περιφερειακή Ενότητα Χαλκιδικής

Στην περιοχή της Χαλκιδικής (Εικόνα 14, Πίνακας 10), οι συγκεντρώσεις Cr(VI) που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται από 2 έως 105 $\mu\text{g/L}$ στην Κερασιά και στη Νέα Τρίγλια, αντίστοιχα. Η διαφοροποίηση στις τιμές οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα προέρχονται από υδροφορείς με διαφορετικό βάθος αλλά και διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική σύσταση υπεδάφους. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) σχετίζονται σε μεγάλο ποσοστό με την παρουσία σερπεντίνη και αμφιβόλου στα ιζήματα, καθώς τα ορυκτά αυτά προέρχονται από την αποσάθρωση και διάβρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων της γύρω περιοχής και είναι πλούσια σε Cr (Καζάκης, 2013). Αντίθετα, χαμηλές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στα δείγματα που προέρχονται από καρστικούς υδροφορείς, καθώς και απευθείας από οφιολιθικούς υδροφορείς (Τριάδι, Νέα Ραιδεστός).

Πίνακας 10. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Χαλκιδικής (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, $\mu\text{S/cm}$	Cr(VI), $\mu\text{g/L}$	Cr _{total} , $\mu\text{g/L}$
Μουδανιά	7,6	717	18	18
Σήμαντρα	7,6	822	25	25
Τρίγλια	7,9	772	45	45



Εικόνα 14. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Π.Ε. Χαλκιδικής (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.2.β Λοιπές περιοχές

Στον Πίνακα 11 που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα υδάτων από τις Περιφερειακές Ενότητες Θεσσαλονίκης, Ημαθίας, Πέλλας και Κιλκίς.

Πίνακας 11. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι πόσιμου νερού των Π.Ε. Θεσ/νίκης, Ημαθίας, Πέλλας και Κιλκίς (Μήτρακας κ.ά.)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, μS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Ταγαράδες (Θεσσαλονίκη)	8,4	670	40	47
Βαθύλακκος (Θεσσαλονίκη)	7,6	871	20	20
Ραιδεστός (Θεσσαλονίκη)	8,1	513	19	19
Αγ. Γεώργιος (Ημαθία)	8,1	510	35	41
Βεργίνα (Ημαθία)	8,1	741	37	37
Παλατίτσια (Ημαθία)	7,9	749	26	27
Αξιοχώρι (Κιλκίς)	7,4	1580	13	13
Σκύδρα (Πέλλα)	7,5	700	6	6

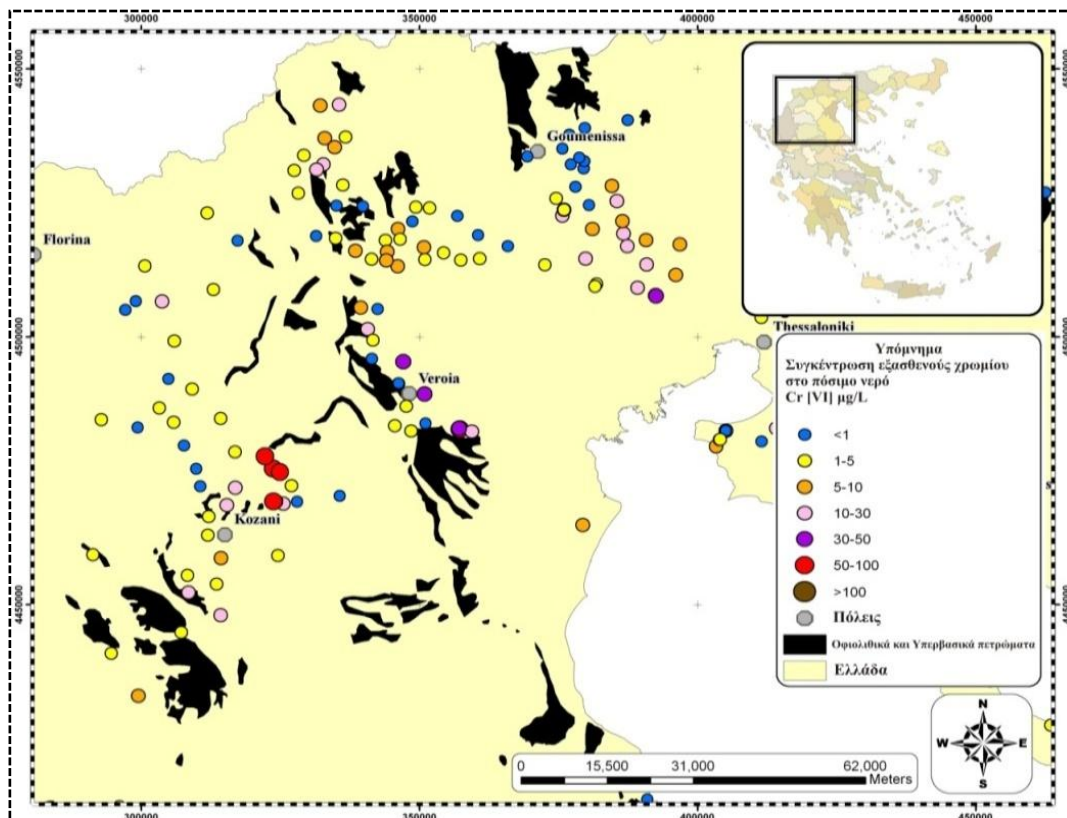
4.2.3 Δυτική Μακεδονία

4.2.3.α Λεκάνη Αξιού και Κοζάνης-Πτολεμαΐδας

Στις Λεκάνες Αξιού και Κοζάνης-Πτολεμαΐδας η συγκέντρωση Cr(VI) στα ύδατα κυμαίνεται από 1 έως 99 μg/L (Εικόνα 15). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λεκάνη Αξιού εντοπίζονται στα πεδινά τμήματα σε πορώδεις υδροφορείς εντός των τεταρτογενών ιζημάτων που περιέχουν υλικά από την αποσάθρωση και τη διάβρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων που βρίσκονται κυρίως στα ορεινά τμήματα της περιοχής. Στις υψηλές τιμές Cr(VI) στη λεκάνη της Κοζάνης είναι σίγουρη η συνεισφορά της ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρισμού που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο το λιγνίτη. Στον Πίνακα 12 που ακολουθεί αναφέρονται αποτελέσματα από ανάλυση δειγμάτων νερού σε περιοχές της Κοζάνης και των Γρεβενών.

Πίνακας 12. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στη λεκάνη Κοζάνης (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Cr(VI), $\mu\text{g}/\text{L}$	Cr _{total} , $\mu\text{g}/\text{L}$
Σαριγκιόλ	7,5	566	27	27
Αιάνη	7,6	636	15	15
Δρέπανο	7,8	875	14	14



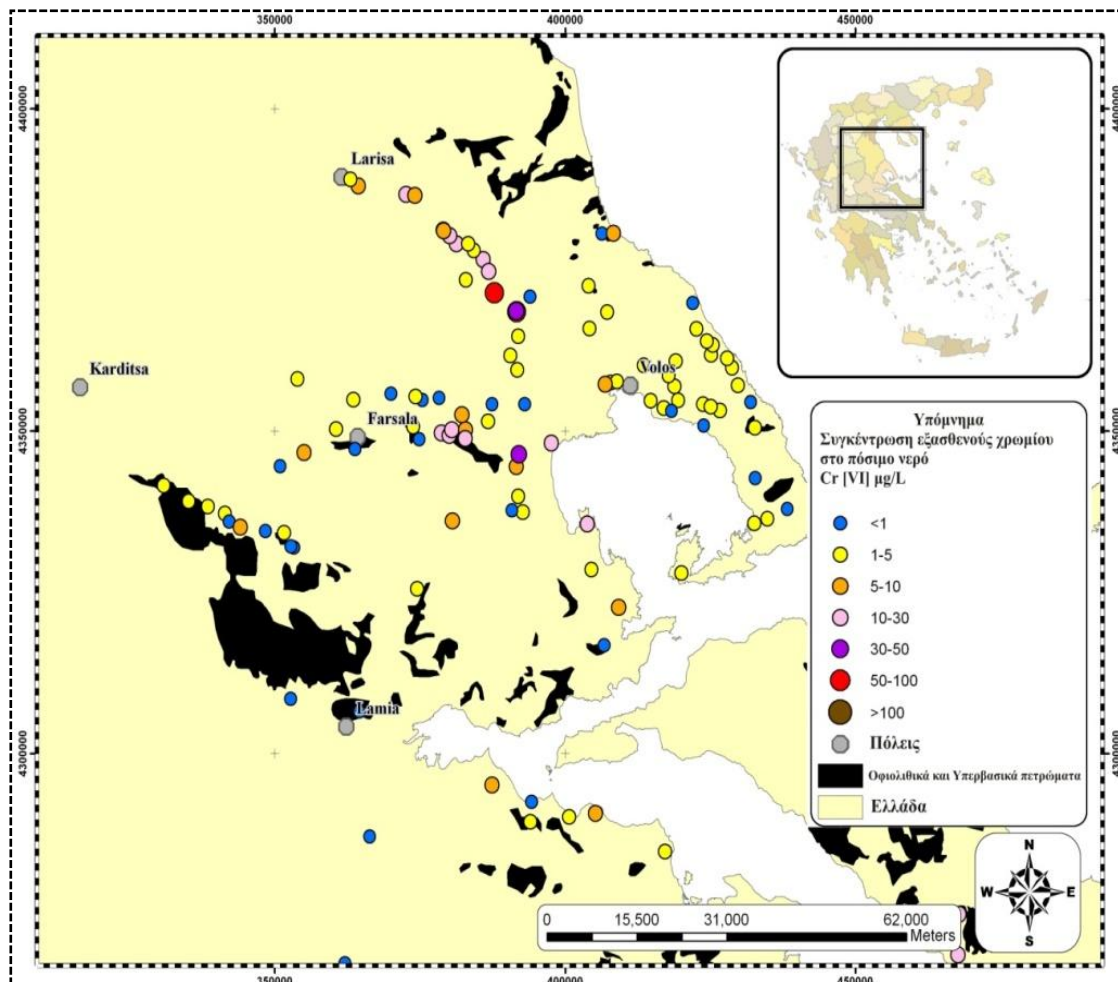
Εικόνα 15. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στη λεκάνη Αξιού και Κοζάνης-Πτολεμαΐδας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.4 Θεσσαλία

Στη Θεσσαλία (Εικόνα 16), η συγκέντρωση Cr(VI) κυμαίνεται από 1 έως 74 $\mu\text{g}/\text{L}$, με τις μεγαλύτερες τιμές να συναντώνται επίσης στους ιζηματογενείς σχηματισμούς. Στον ορεινό όγκο του Πηλίου υπάρχει μεγάλος αριθμός πηγών που εκφορτίζουν νερό από οφιολιθικά και κρυσταλλικά πετρώματα, με μικρές όμως συγκεντρώσεις Cr(VI) που δε ξεπερνούν τα 4 $\mu\text{g}/\text{L}$. Στον Πίνακα 13 αναφέρονται αποτελέσματα από ανάλυση δειγμάτων νερού περιοχών των Περιφερειακών Ενοτήτων Μαγνησίας και Λάρισας.

Πίνακας 13. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού των Π.Ε. Μαγνησίας και Λάρισας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, $\mu\text{S/cm}$	Cr(VI), $\mu\text{g/L}$	Cr _{total} , $\mu\text{g/L}$
Στεφανοβίκειο (Μαγνησία)	7,9	665	54	57
Μικροθήβες (Μαγνησία)	8,1	768	35	37
Ελευθεροχώρι (Μαγνησία)	7,8	1090	29	30
Νέα Αγχίαλος (Μαγνησία)	7,5	898	10	15
Ερέτρια (Λάρισα)	7,7	915	12	13
Παλιόμυλος (Λάρισα)	7,9	916	11	11
Λάρισα (Λάρισα)	7,8	498	5	5

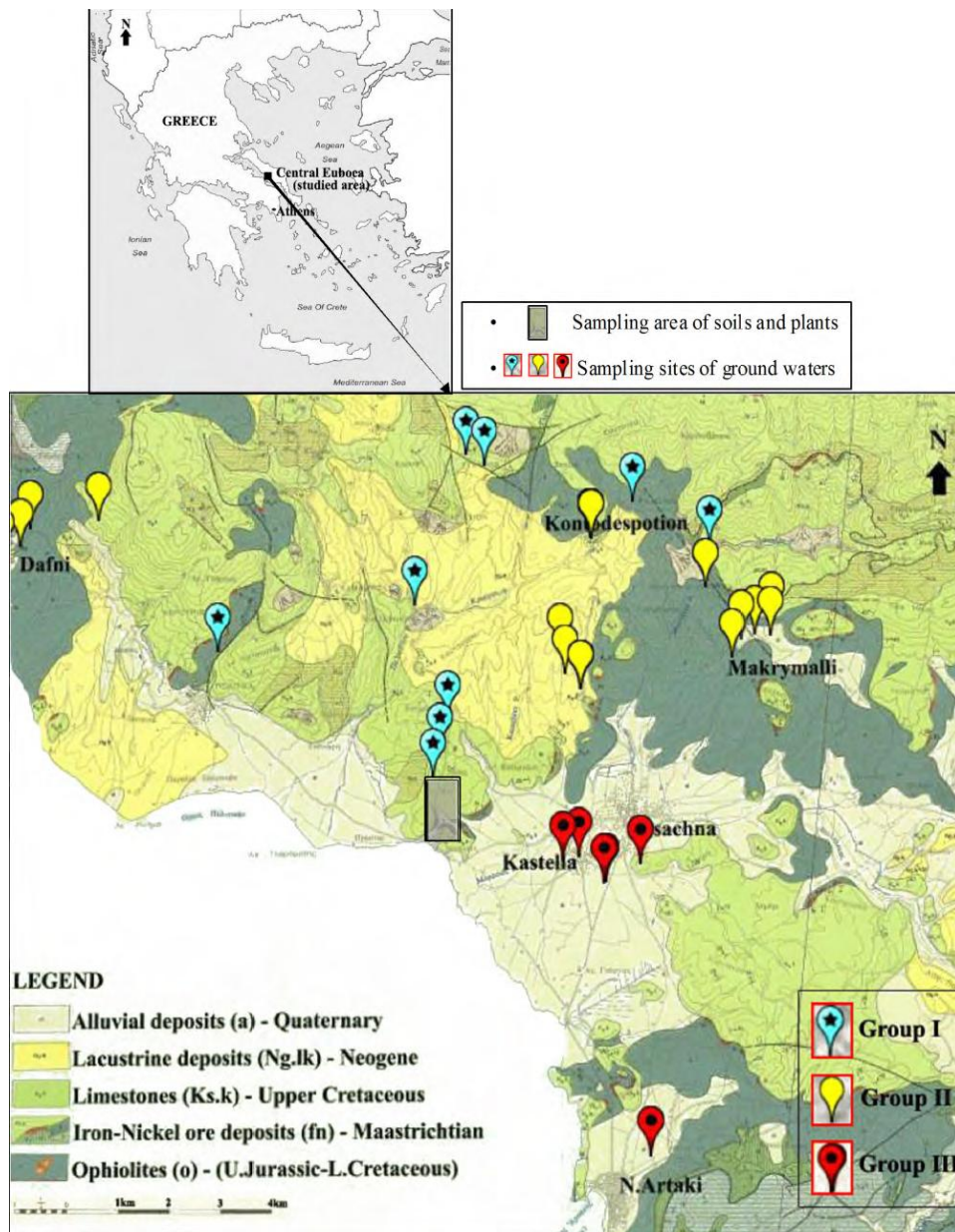


Εικόνα 16. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στην περιοχή της Θεσσαλίας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.5 Στερεά Ελλάδα

4.2.5.α Περιφερειακή Ενότητα Εύβοιας

Σχετικές μελέτες (Megremi, 2009) πραγματοποιήθηκαν σε υπόγειους υδροφορείς της κεντρικής Εύβοιας, αντιπροσωπευτικών των κύριων υδρολογικών συστημάτων, συγκεκριμένα στις περιοχές της Νέας Αρτάκης, Καστέλλας, Ψαχνών, Μακρυμάλλη, Κοντοδεσπότη και Δάφνης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17. Απεικόνιση των περιοχών δειγματοληψίας σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής μελέτης στην κεντρική Εύβοια (Megremi, 2009)

Σημαντικές συγκεντρώσεις Cr(VI) ανιχνεύθηκαν στην πλειοψηφία των δειγμάτων υπόγειων υδάτων που συλλέχθηκαν. Οι συγκεντρώσεις Cr_{tot} κυμάνθηκαν υπό του ορίου ανίχνευσης ως 130 µg/L, με μία μέση τιμή των 28 µg/L. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) κυμαίνονται υπό του ορίου ανίχνευσης ως 128 µg/L. Υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση (R=0,99) μεταξύ του ολικού και του εξασθενούς Cr, υποδεικνύοντας πως το Cr(VI) είναι η κυρίαρχη μορφή διαλυμένου Cr στην περιοχή που μελετήθηκε. Συγκεντρώσεις Cr_{tot} μεγαλύτερες του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για το πόσιμο νερό (50 µg/L) ανιχνεύθηκαν σε έξι δείγματα. Τα δείγματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 Κατηγορίες:

- Κατηγορία 1: μέση συγκέντρωση Cr(VI) κάτω του ορίου ανίχνευσης
- Κατηγορία 2: μέση τιμή συγκέντρωσης Cr(VI) ίση με 24 µg/L
- Κατηγορία 3: υψηλές συγκεντρώσεις Cr_{tot} και Cr(VI), ως και 130 και 128 µg/L, αντίστοιχα (Megremi, 2009)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14. Συγκέντρωση Cr στην κεντρική Εύβοια (Megremi, 2009)

Δείγμα	2	3	4	5	6	9	10	11	12
Δειγματοληψία	Γ*	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ
Cr_{total}, µg/L	15	16	18	37	25	5	33	32	16
Cr(VI), µg/L	15	16	18	36	25	<4	32	32	12
Δείγμα	13	14	15	16	17	18	19	20	24
Δειγματοληψία	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ
Cr_{total}, µg/L	13	52	130	53	60	114	15	14	37
Cr(VI), µg/L	12	51	128	51	59	110	15	14	36
Δείγμα	25	26	27	28	29	30	31	32	34
Δειγματοληψία	Γ	Γ	Π**	Π	Π	Π	Π	Π	Π
Cr_{total}, µg/L	33	70	31	33	27	26	17	5	18
Cr(VI), µg/L	32	68	30	32	26	25	12	<4	18

*Γ: Γεώτρηση, **Π: Πηγή

Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις Cr_{tot} στα δείγματα υπόγειων υδάτων έχουν ως αποτέλεσμα την κατηγοριοποίηση των δειγμάτων σε τρεις κατηγορίες (Κατηγορία 1, 2, 3).

Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα δείγματα νερών της Κατηγορίας 2 μπορούν να προέρχονται από τους οφιόλιθους που υπάρχουν στην περιοχή μελέτης. Οι οφείτες και οι μαγνητίτες που υπάρχουν στην περιοχή μελέτης, περιέχουν σημαντικές ποσότητες Cr που ανέρχονται σε 0,80 ή 0,39-%wt Cr₂O₃, αντίστοιχα. Λεπτόκοκκα πυριτικά μέταλλα, όπως ο χλωρίτης και Fe-υδροξείδια όπως ο γκαϊτίτης από την περιοχή μελέτης, διαπιστώθηκε πως περιέχουν μία σημαντική ποσότητα Cr, ως και 0,97 και 1,69 %wt Cr₂O₃, αντίστοιχα.

Η παραπάνω υπόθεση σχετικά με την προέλευση του Cr(VI) από οφιολιθικά πετρώματα, μπορεί να υποστηριχθεί από την καλή θετική συσχέτιση μεταξύ ολικού-εξασθενούς Cr έναντι του μαγνησίου ($R = 0,74$ και $0,75$ αντίστοιχα) και μεταξύ μαγνησίου έναντι πυριτίου ($R = 0,98$), στην εν λόγω περιοχή μελέτης. Παρατηρείται επίσης μια αμυδρή σύνδεση μεταξύ του Cr(VI) και της παρουσίας ανόργανων Fe-Ni. Δείγματα υδάτων με υψηλές συγκεντρώσεις Cr, που ανταποκρίνονται στην Κατηγορία 3, συνδέονται με αβαθής πηγές (το βάθος κυμαίνεται μεταξύ 10-35 m), οι οποίες χωροθετούνται στις αλλουβιακές αποθέσεις μεταξύ των κατοικημένων των Ψαχνών και της Νέας Αρτάκης και συνεπώς είναι πιο ευαίσθητες σε φαινόμενα ρύπανσης λόγω και της ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

4.2.5.β Περιφερειακή Ενότητα Φθιώτιδας

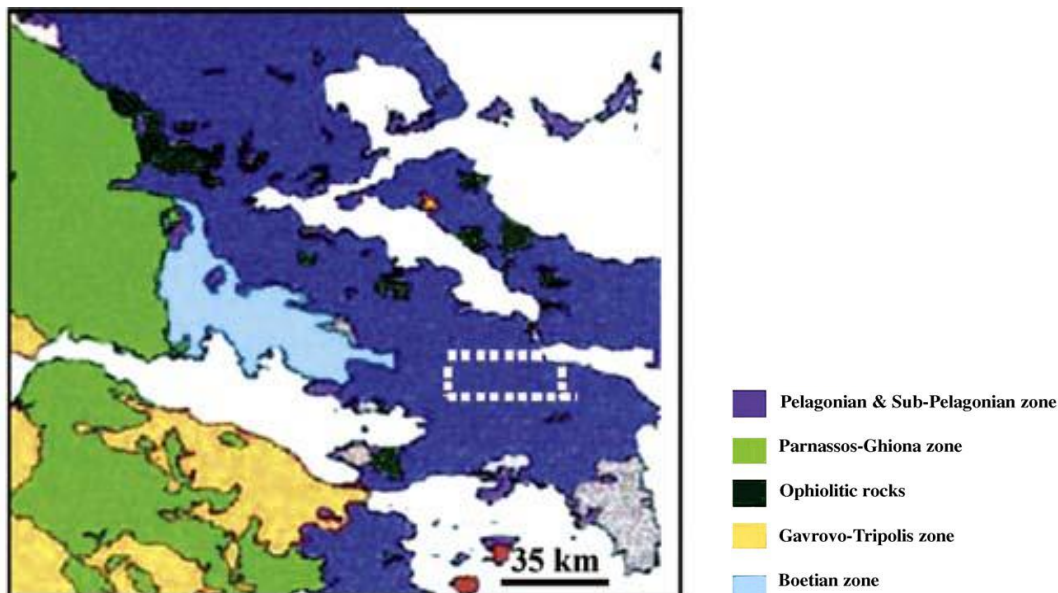
Στον Πίνακα 15 που ακολουθεί αναφέρονται τα αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων πόσιμου νερού από περιοχές της Φθιώτιδας, όπου ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI).

Πίνακας 15. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού της Π.Ε. Φθιώτιδας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, μS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Λογγός	7,6	747	9	9
Άγιος Σεραφείμ	7,6	800	8	8

4.2.5.γ Περιφερειακή Ενότητα Βοιωτίας

Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται η περιοχή όπου εστιάζονται οι περισσότερες των μελετών, σε συνδυασμό με το γεωλογικό της υπόβαθρο, εστιάζοντας στη λεκάνη του Ασωπού.



Εικόνα 18. Κατανομή οφιολίθων στη λεκάνη του Ασωπού (Economidou-Eliopoulos et al., 2011)

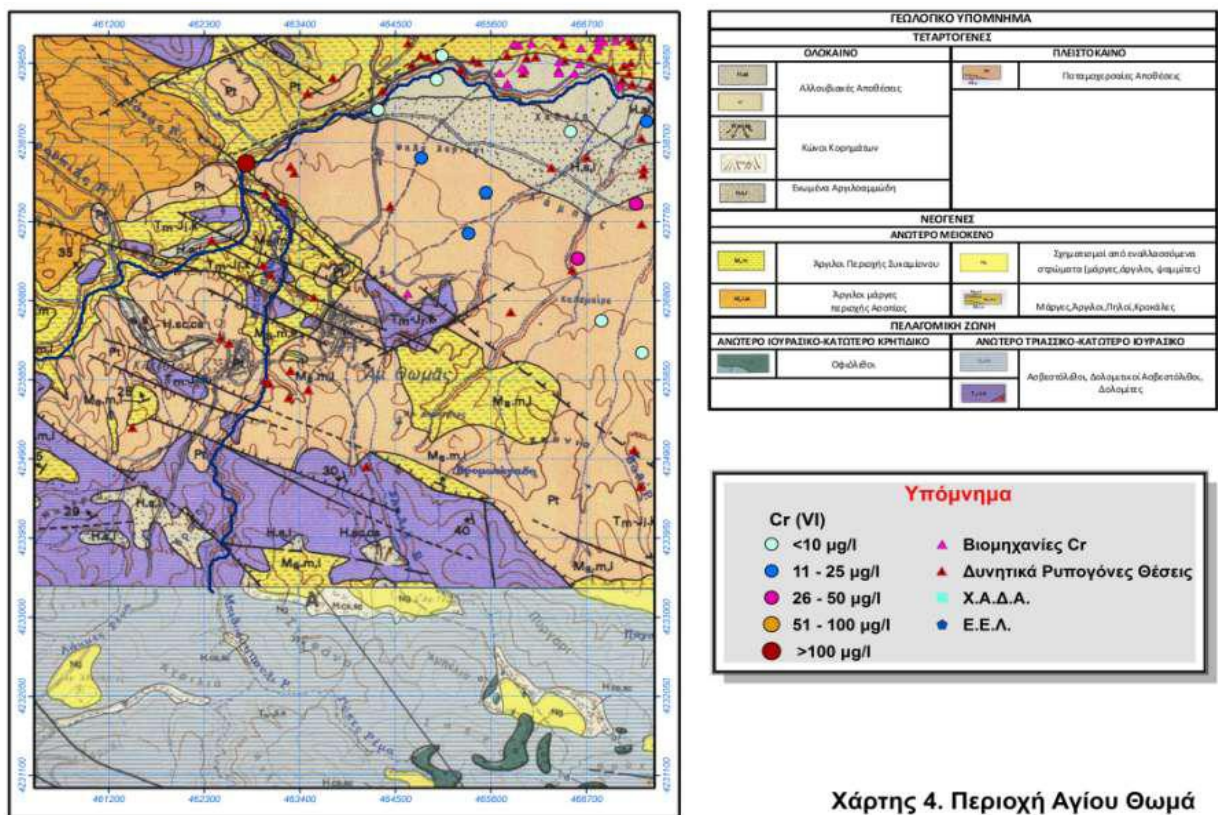
Αρκετοί ερευνητές έχουν δραστηριοποιηθεί στη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης, καθώς αποτέλεσε το εφελθτήριο των μελετών σχετικά με την εμφάνιση Cr(VI) κυρίως στο πόσιμο νερό, γι' αυτό και στη συγκεκριμένη περιοχή οι μελέτες είναι πολυάριθμες και εκτείνονται σε διάφορα πεδία. Στη συνέχεια αναφέρονται εκτενώς περιοχές της λεκάνης του Ασωπού στις οποίες η ρύπανση των υδάτων με Cr(VI) μπορεί να συνδεθεί με τα εκάστοτε γεωλογικά δεδομένα.

- *Περιοχή Αγίου Θωμά*

Ο Άγιος Θωμάς είναι οικισμός στο νομό Βοιωτίας, ανήκει στον Καλλικρατικό Δήμο Τανάγρας από το 2011, απέχει από την πρωτεύουσα 70 km και εντοπίζεται νότια του Ασωπού ποταμού.

Η γεωλογική σύνθεση της περιοχής φαίνεται στην Εικόνα 19. Το μεγαλύτερο μέρος καλύπτεται από ποταμοχερσαίες αποθέσεις. Σημαντική είναι επίσης η εμφάνιση ασβεστόλιθων, δολομιτικών ασβεστόλιθων και δολομιτών ενώ μεγάλο μέρος καλύπτεται από αργίλους, πηλούς, αμμούχες μάργες, κροκάλες και αλλουβιακές αποθέσεις. Τέλος, εξίσου σημαντική είναι η εμφάνιση οφιολιθικών πετρωμάτων. Πρόκειται για περιδοτίτες, επωθημένοι στους ασβεστόλιθους-δολομίτες της περιοχής, εμφανίζοντας διαφορετικό βαθμό σερπεντινίωσης και αποσάθρωσης από θέση σε θέση.

Ενώ υπάρχουν ανθρωπογενείς πιέσεις, διάσπαρτες στην ευρύτερη περιοχή, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) που ανιχνεύθηκαν ωστόσο αντιστοιχούν σε περιοχές όπου υπάρχει μόνο το γεωλογικό υπόβαθρο. Συγκεκριμένα, για το χαρακτηρισμό της ποιότητας των υπογείων υδάτων διατίθεται ένα πλήθος 13 δειγμάτων, από τα οποία από τα οποία αξίζει να αναφερθεί πως το μοναδικό υδροσημείο που ξεπερνά το όριο ποσιμότητας, με συγκέντρωση ίση με 156 µg Cr(VI)/L, ανήκει σε γεώτρηση 2,25 km βορειοδυτικά του Αγίου Θωμά χωρίς την παρουσία βιομηχανιών, ενώ εδράζεται σε αργίλους-μάργες (Εικόνα 19). Η παρουσία δηλαδή του Cr(VI) στο συγκεκριμένο υδροσημείο οφείλεται πιθανότατα στη γεωμορφολογία της περιοχής, μιας και δεν υπάρχει ανθρωπογενής πηγή που να δικαιολογεί τη ρύπανση.



Χάρτης 4. Περιοχή Αγίου Θωμά

Εικόνα 19. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αγίου Θωμά σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο (Δερματάς κ.ά, 2012)

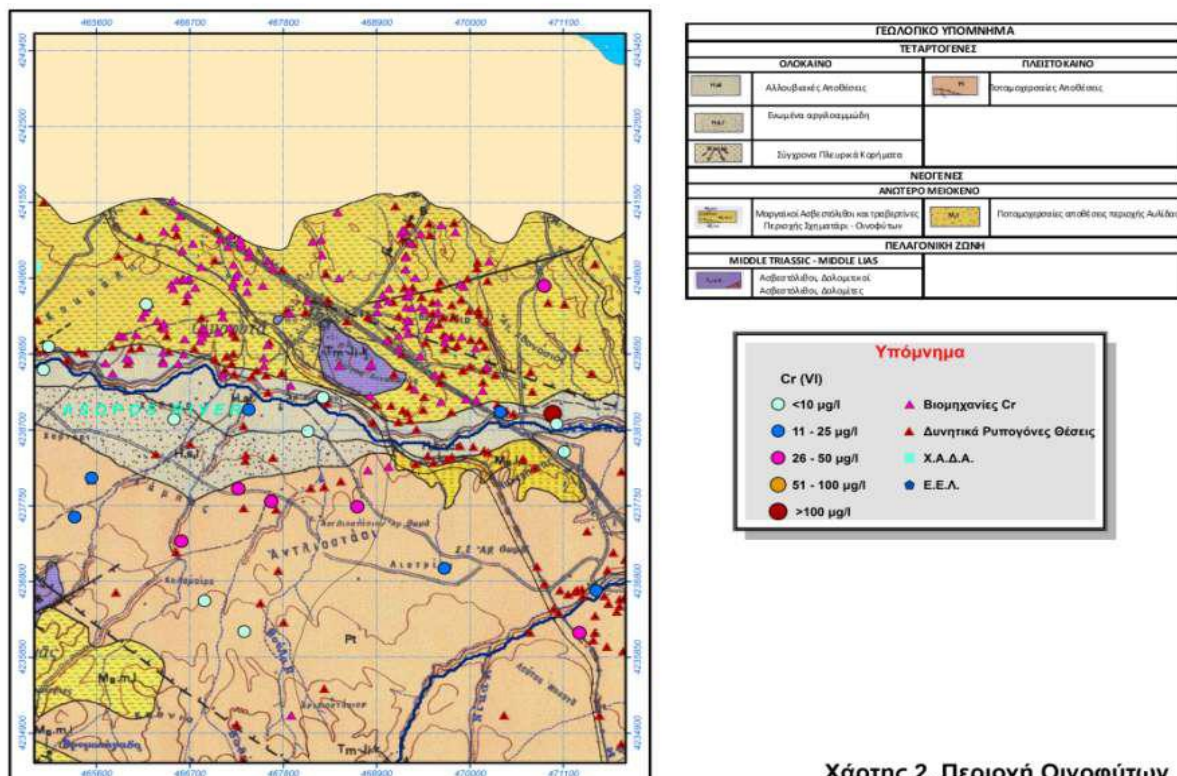
- *Περιοχή Οινόφυτων*

Τα Οινόφυτα είναι κωμόπολη του νομού Βοιωτίας και ανήκει στο δημοτικό διαμέρισμα του Δήμου Τανάγρας. Η περιοχή βρίσκεται στα νότια του νομού, στην κοιλάδα του Ασωπού ποταμού και οριοθετείται νότια από τον ποταμό.

Ο γεωλογικός σχηματισμός που κυριαρχεί στην περιοχή είναι οι ποταμοχερσαίες αποθέσεις. Ένα κομμάτι της περιοχής καλύπτεται από μάργες, αργίλους, πηλούς, κροκάλες και

άμμο και ένα μεγάλο μέρος της καλύπτεται από ασβεστολίθους, δολομιτικούς ασβεστολίθους και δολομίτες. Τέλος, σε μικρότερη ποσότητα γύρω από τη κοίτη του ποταμού συναντώνται αλλουβιακές αποθέσεις.

Στην περιοχή στεγάζονται αρκετές βιομηχανίες, οι οποίες χρησιμοποιούν στην παραγωγική τους διαδικασία Cr είτε παράγουν απόβλητα με Cr. Ενώ όμως υπάρχουν σημαντικές ανθρωπογενείς πιέσεις, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) που ανιχνεύθηκαν ωστόσο αντιστοιχούν σε περιοχές όπου δεν υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, ανατολικά της περιοχής, υδροσημεία όπου ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) της τάξης των 13 μg/L και 35 μg/L βρίσκονται εκτός των ορίων της βιομηχανικής περιοχής ενώ εδράζονται σε αλλουβιακές αποθέσεις και σε αργίλους-άμμους της περιοχής Οινοφύτων και Σχηματαρίου, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί πως το υδροσημείο όπου ανιχνεύθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση Cr(VI) (104 μg/L) απέχει από το κέντρο των Οινοφύτων 3 km και εντοπίζεται αρκετά εκτός της βιομηχανικής περιοχής, σε απόσταση 250 m βόρεια του Ασωπού ποταμού, ενώ εδράζεται σε αλλουβιακές αποθέσεις. Ομοίως, δυτικά της περιοχής, σε 8 υδροσημεία, τα οποία βρίσκονται γύρω από τη βιομηχανική περιοχή, δεν ανιχνεύθηκε Cr(VI), ενώ το μοναδικό υδροσημείο στο οποίο ανιχνεύτηκε Cr(VI) σε συγκέντρωση ίση με 11 μg/L, βρίσκεται 200m νότια του Ασωπού ποταμού και εδράζεται σε αλλουβιακές αποθέσεις (Εικόνα 20).



Χάρτης 2. Περιοχή Οινοφύτων

Εικόνα 20. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή των Οινοφύτων σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο (Δερματάς κ.ά, 2012)

- *Περιοχή Ωρωπού*

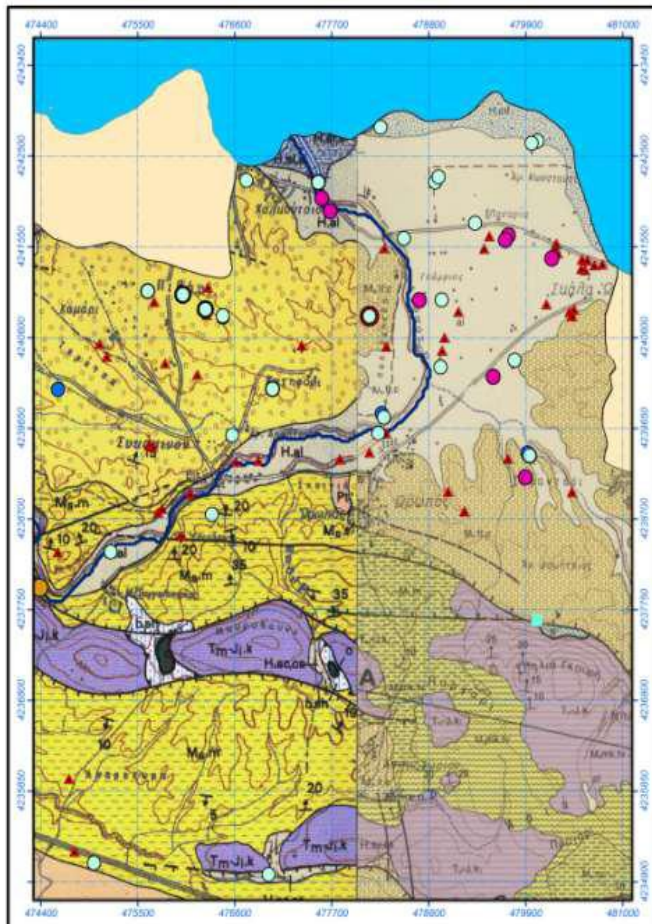
Ο Ωρωπός είναι οικισμός στις ακτές του Ευβοϊκού κόλπου. Απέχει 54 km από την Αθήνα και βρίσκεται βορειοανατολικά στη λεκάνη απορροής του Ασωπού, νοτιότερα ως προς τη ροή του ποταμού και ανατολικότερα ως προς τα Οινόφυτα.

Η συγκεκριμένη περιοχή απαρτίζεται κατά κύριο λόγο από αλλουβιακές αποθέσεις, κώνους κορημάτων, κροκαλοπαγή, μάργες, ποταμοχερσαίες αποθέσεις, ασβεστόλιθους και οφιολίθους, ομοίως με τις προηγούμενες περιοχές.

Στην περιοχή του Ωρωπού δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες βιομηχανίες που χρησιμοποιούν Cr στις παραγωγικές τους διαδικασίες ή παράγουν απόβλητα Cr. Έτσι, εντοπίζονται μόνο πιθανά ρυπασμένες περιοχές οι οποίες δυνητικά μπορεί να επιβαρύνουν τη περιοχή.

Για το χαρακτηρισμό της ποιότητας του υπογείου νερού της περιοχής διαθέτουμε ένα πλήθος υδροσημείων με μετρήσεις ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI), από το οποία αξίζει να αναφερθούν τα εξής (Εικόνα 21):

- 20 υδροσημεία, στα οποία οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στο νερό κυμαίνονται μεταξύ 26-50 $\mu\text{g/L}$. Τα εν λόγω σημεία βρίσκονται στο βόρειο κομμάτι, ανατολικά της κοίτης του Ασωπού, στην πλειοψηφία τους, κοντά στην όχθη του ποταμού. Από άποψη γεωλογίας τα υδροσημεία εμφανίζονται σε αλλουβιακές αποθέσεις και κροκαλοπαγή.
- 4 υδροσημεία, στα οποία οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στο νερό ξεπερνούν το όριο ποσιμότητας, με δύο εξ' αυτών να ξεπερνούν τα 100 $\mu\text{g/L}$. Τα σημεία εντοπίζονται 2 km βόρεια του Ωρωπού χωρίς να εμφανίζεται στην περιοχή ανθρωπογενείς πιέσεις, σημειώνεται ωστόσο η ύπαρξη αλλουβιακών αποθέσεων κατάντη οφιολιθικών σχηματισμών. Σύμφωνα με το υδρογραφικό δίκτυο είναι πολύ πιθανή η διάβρωση του οφιολιθικού σχηματισμού και εναπόθεσή του στις αλλουβιακές αποθέσεις.



ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΜΝΗΜΑ			
ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ			
ΟΛΟΚΑΙΝΟ		ΠΛΙΣΤΟΚΑΙΝΟ	
	Αλλουβιακές Αποθέσεις		Κίτρινα Κοιμητήριων
	Υλεις Τεταρτων Αλλησι και Κροαδεις		Ποταμοχερσαιες Αποθεσεις
ΝΕΟΓΕΝΕΣ			
ΑΝΩΤΕΡΟ ΜΙΟΚΕΝΟ			
	Ποταμοχερσαιες Αποθεσεις Περιοχης Αιολιδας, Διχκος		Κροαδοπηγη Μαρμαριουλου Οροσειρα
	Μαργαλιαι Αδελφοειδων και Τραφεριαιες		Μιργες
	Μιργες Περιοχης Σουλακων		
ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗ ΖΩΝΗ			
ΜΕΣΟ ΤΡΑΔΙΚΟ - ΑΝΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΙΚΟ		ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ - ΜΑΙΣΤΡΗΚΟ	
	Ασβεστολιθια		Ανωκορνηθιασι Ασβεστολιθια
ΜΕΛΗ ΗΕΣΕΛΗΝΙΚΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ			
	Υπερβασιαια Πετρωματα		Ηφιστοπυροκλαστικη Συστηματισμα

Υπόμνημα	
Cr (VI)	
	<10 µg/l
	11 - 25 µg/l
	26 - 50 µg/l
	51 - 100 µg/l
	>100 µg/l
	Βιομηχανιες Cr
	Δυμητικη Ρυπογονες Θεσεις
	Χ.Α.Δ.Α
	Ε.Ε.Λ.

Χάρτης 5. Περιογή Ωρωπού

Εικόνα 21. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Ωρωπού σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο (Δερματάς κ.ά, 2012)

- **Περιοχή Αυλώνα**

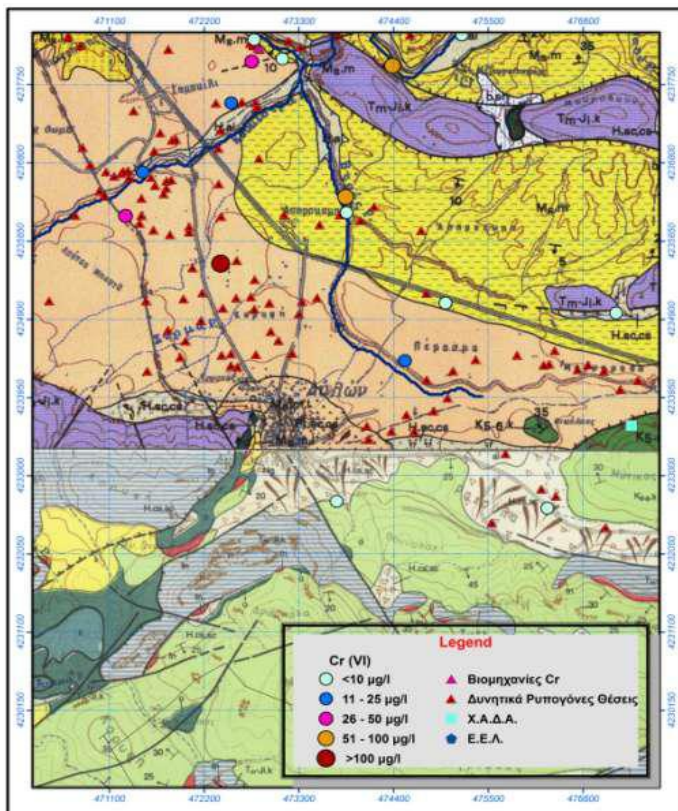
Ο Αυλώνας είναι κωμόπολη, η οποία ανήκει διοικητικά στο Δήμο Ωρωπού εντοπίζεται νοτιότερα από τον Ασωπό ποταμό.

Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη υπερβασικών πετρωμάτων στο νότιο τμήμα της περιοχής. Με βάση το υδρογραφικό δίκτυο, αρκετοί παραπόταμοι του Ασωπού πηγάζουν κοντά στα υπερβασικά πετρώματα και διασχίζουν την περιοχή του Αυλώνα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανίχνευση Cr στα υδροσημεία κατάντη των υπερβασικών πετρωμάτων, που ανήκουν σε ποταμοχερσαίες αποθέσεις. Επίσης, υπερβασικά πετρώματα εμφανίζονται και στην κοιλάδα του Ασωπού βορειότερα του Αυλώνα. Τέλος, διαπιστώνεται πως η περιοχή του Αυλώνα συγκεντρώνει όλα τα στοιχεία που δικαιολογούν την παρουσία γηγενούς Cr, από άποψη γεωλογίας-μορφολογίας.

Χαρακτηριστικό της περιοχής είναι ότι δεν υπάρχει κάποια καταγεγραμμένη βιομηχανία, η οποία να χρησιμοποιεί στις παραγωγικές της διαδικασίες Cr ή να παράγει απόβλητα Cr. Στην

περιοχή έγιναν μετρήσεις στη συγκέντρωση του Cr(VI) στο νερό σε 6 υδροσημεία με μετρήσεις Cr(VI), εκ των οποίων η ανώτερη μέτρηση αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 19 µg Cr(VI)/L, το οποίο εντοπίζεται σε ποταμοχερσαίες αποθέσεις, ενώ γενικά στην περιοχή εμφανίζονται επίσης κώνοι κορημάτων και αλλουβιακές αποθέσεις.

Βόρεια του Αυλώνα συναντάται μία καταγεγραμμένη βιομηχανία, η οποία χρησιμοποιεί στην παραγωγική της διαδικασία Cr ή παράγει απόβλητα με Cr. Στην περιοχή αυτή 13 υδροσημεία με μετρήσεις ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI), συνθέτουν την ποιότητα των υπόγειων υδάτων, εκ των οποίων αξίζει να σημειωθούν δύο περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του Cr(VI) στο νερό υπερβαίνει το όριο ποσιμότητας, ως και δύο φορές (54 µg/L και 106 µg/L). Τα σημεία αυτά εντοπίζονται 2,5 km βόρεια της Αυλώνα και εδράζονται σε ποταμοχερσαίες αποθέσεις. Αξίζει επίσης να αναφερθεί πως τα σημεία στα οποία δεν ανιχνεύθηκε Cr εντοπίζονται στο βορειότερο κομμάτι, εκτός της ζώνης επιρροής των ανθρωπογενών πιέσεων (Εικόνα 22).



ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΜΝΗΜΑ	
ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ	
ΟΛΟΚΑΙΝΟ	ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ
Αλλουβιακές Αποθέσεις	Σύγχρονα Πλάσμα Κορήματα
	Παλαιά Πλάσμα Κορήματα και Κώνοι Κορημάτων
	Ποταμοχερσαίες Αποθέσεις
ΝΕΟΓΕΝΕΣ	
ΑΝΩΤΕΡΟ ΜΕΣΟΚΑΙΝΟ	
Μίλγες	Σχηματισμοί από ενδοκλασμάτια στρώματα (ελαφές, αργίλιες, φουφάτες)
Άργιλα πετρώδη Ευπύκνωτα	Κροαίτες Μαρμαρίσκου - Ορεσίου
Neogene formations of 3fentia	Άργιλοι
Μίλγες, Άργιλοι, Πηλοί, Κροαίτες, Πεσσεφί, Σχηματισμοί Ορυκτοφύτων	
ΠΕΛΑΓΟΝΙΝΗ ΖΩΝΗ	
ΠΑΛΑΙΟΚΑΙΝΟ	
Φιόσιτες	Φιόσιτες
ΚΕΝΟΜΑΝΟ - ΜΑΙΣΤΡΙΑΧΟ	
Ακυκλωτά Σύστημα	Σιδηροπηλώματα
ΜΕΣΟΤΡΑΖΙΚΟ - ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΪΚΟ	
Ασβεστόλιθοι	Ασβεστόλιθοι
Ηθαστοκλιμακωτή Σιμλίεσσα	
ΣΕΙΡΑ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ	
ΑΝΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΪΚΟ ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΚΡΗΤΑΪΚΟ	
Υπερβασιικοί Πηλτισμοί	

Χάρτης 3. Περιοχή Αυλώνας

Εικόνα 22. Ποιότητα υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αυλώνα σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο (Δερματάς κ.ά, 2012)

- *Λοιπές περιοχές*

Στους Πίνακες 16 και 17 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σχετικά με την περιεκτικότητα σε ολικό και Cr(VI) σε δείγματα υδάτων υπόγειων υδροφορέων από τη λεκάνη του Ασωπού και της Θήβας.

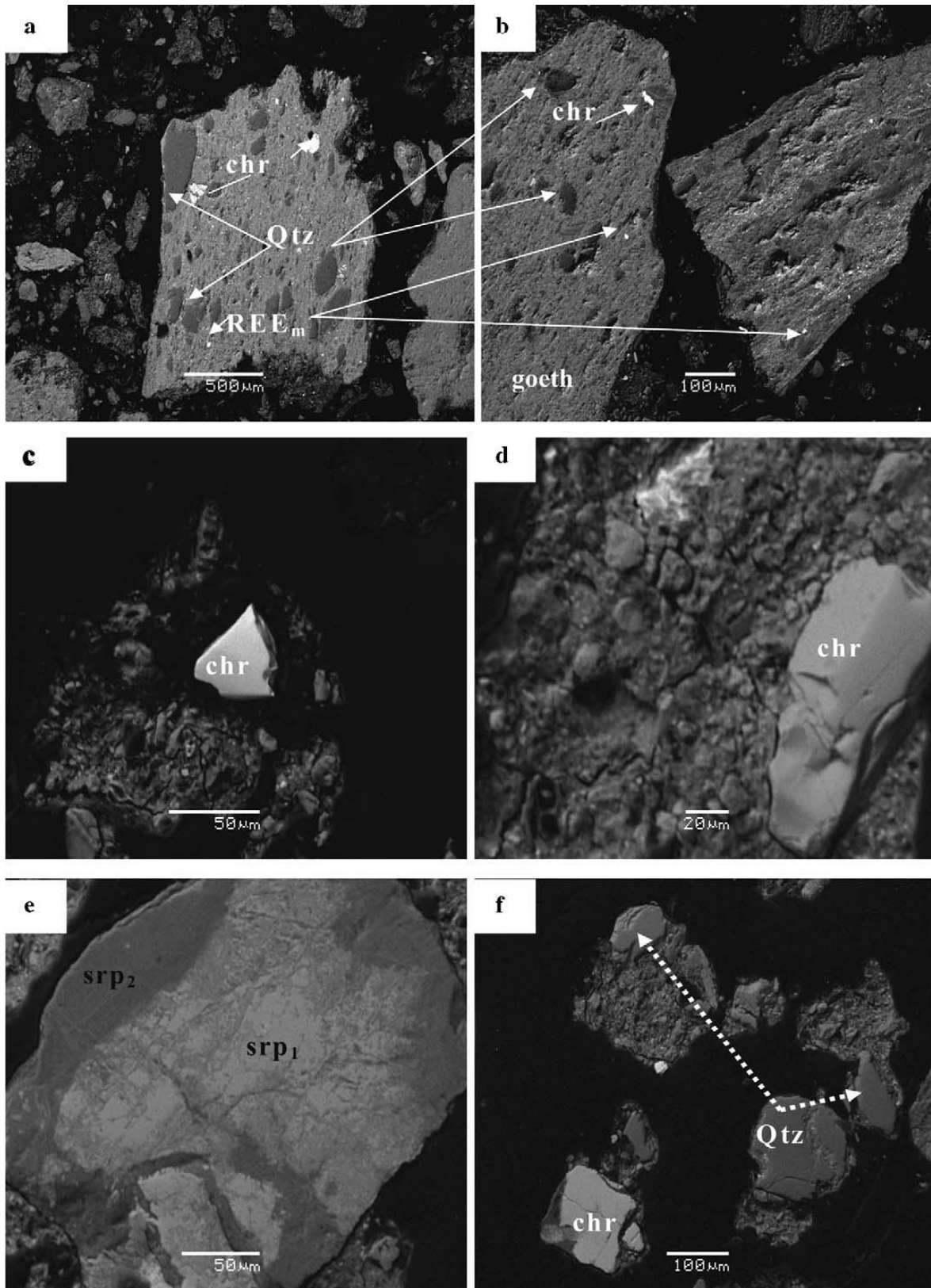
Εκτενείς μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στη συγκεκριμένη περιοχή, στην προσπάθεια απόδοσης της ρύπανσης των υδάτων, ή μέρος αυτής, από εξασθενές και ολικό Cr σε φυσικά αίτια. Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται η ανάλυση των πετρωμάτων στη λεκάνη του Ασωπού, όπου είναι ξεκάθαρη η παρουσία του Cr στα ορυκτά.

Πίνακας 16. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι στη Λεκάνη του Ασωπού (Karavoltsos et al., 2008)

Περιοχή	Δείγμα	pH	Αγωγιμότητα, mS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Οινόφυτα	1	7,31	1,17	53	53
	2	7,44	0,94	41	47
Σχηματάρι	1	7,66	0,81	20	22
	2	7,51	0,99	40	42
Ωροπός	1	7,43	1,21	76	79
	2	7,61	0,93	16	21
	3	7,46	1,19	80	84
Αυλίδα	1	7,39	2,31	150	160
	2	7,62	1,11	9	13
	3	7,24	2,11	108	120
	4	7,57	2,32	48	54
	5	7,38	1,54	110	120
	6	7,33	3,44	20	25
	7	7,31	3,61	40	56
	8	7,57	1,15	13	13
	9	7,14	2,09	50	52
	10	7,20	1,56	92	93
	11	7,74	0,96	11	13

Πίνακας 17. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι στη Λεκάνη της Θήβας
(Karavoltsos et al., 2008)

Περιοχή	Δείγμα	pH	Αγωγιμότητα, mS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Μουρίκι	1	7,46	0,58	14	15
	2	7,76	0,76	12	14
	3	7,12	0,80	14	17
	4	7,76	0,90	6	8
Ύπατο-Ελαιώνας	1	7,32	0,72	33	37
	2	7,27	0,91	27	29
	3	7,55	0,90	27	29
Χαραϊδινή	1	7,78	0,51	26	27
	2	8,09	0,51	21	27
	3	7,78	0,60	27	29
	4	7,54	0,58	19	20
	5	7,53	0,56	27	29
	6	7,54	0,74	22	26



Εικόνα 23. Εικόνες SEM με εμφανή την παρουσία Cr στα πετρώματα
(Economou-Eliopoulos et al., 2011)

Αποτελέσματα επόμενων μελετών (Floros et al., 2011) δείχνουν πως το περιεχόμενο δειγμάτων εδάφους ως προς Cr και Ni που συλλέχθηκαν από περιοχές, οι οποίες θεωρούνται μη ρυπασμένες, ήταν υψηλό (έως και 418 και 919 mg/kg δείγματος εδάφους, ολικού Cr και Ni, αντίστοιχα). Οι συγκεντρώσεις ως προς Cr, Ni και Cr(VI) σε δείγματα, που συλλέχθηκαν από πιθανές ρυπασμένες περιοχές, ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους, δηλαδή:

- Cr_{tot}: 61-849 mg/kg (μέση τιμή: 240 ± 154 mg/kg)
- Cr(VI): <0,1 έως 10,1 mg/kg (μέση τιμή: 2,7 mg/kg)
- Ni: 257-1080 mg / kg (μέση τιμή: 668 ± 189 mg/kg)

Σε όλα σχεδόν τα δείγματα που εξετάστηκαν, τόσο στα «μη ύποπτα» όσο και στα «δυσνητικά ρυπασμένα», υπάρχει ένας θετικός συσχετισμός μεταξύ των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ο οποίος αποτελεί ένδειξη πως η εμφάνισή τους στο έδαφος έχει φυσική προέλευση.

Ειδικότερα για τα φαινόμενα της ρύπανσης των υδάτων στη Λεκάνη του Ασωπού έχουν πραγματοποιηθεί ολοκληρωμένες μελέτες από καταρτισμένες διεπιστημονικές ομάδες, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως ποιοτικούς ελέγχους των υδάτων και των εδαφών, αναλύσεις του γεωλογικού υποβάθρου αλλά χρήση των τεχνικών της Περιβαλλοντικής Οικονομίας (ενδεικτικά στο Παράρτημα).

4.2.5.δ Περιφερειακή Ενότητα Κορινθίας

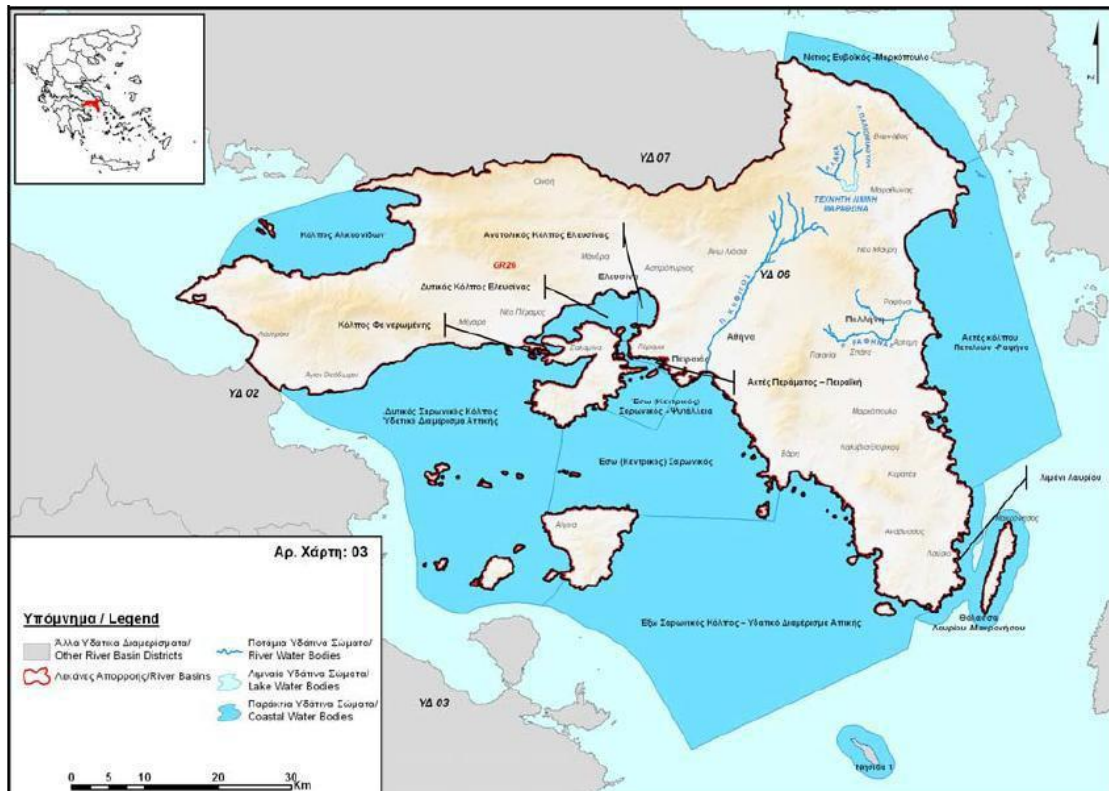
Στον Πίνακα 18 που ακολουθεί, αναφέρονται τα αποτελέσματα από ανάλυση δειγμάτων νερού των περιοχών Λουτρακίου και Αλεποχωρίου της Περιφερειακής Ενότητας Κορινθίας, όπου στη συνέχεια θα γίνει εκτενής ανάλυση της περίπτωσης του Λουτρακίου. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) εντοπίστηκαν μέσα σε ιζήματα.

Πίνακας 18. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι σε δείγματα πόσιμου νερού στην Π.Ε. Κορινθίας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, μS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Λουτράκι	8,1	715	17	17
Αλεποχώρι	8,1	782	33	33

- Περιοχή Λουτρακίου (Παντελόγλου, 2012)

Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται δεδομένα της μελέτης που κατάρτισε και δημοσίευσε η Ελληνική Κυβέρνηση τον Ιανουάριο του 2012 «Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής GR06-Έκθεση Επισκόπησης Σημαντικών Ζητημάτων Διαχείρισης Υδάτων», η οποία περιλαμβάνει την περιοχή GR06 Αττικής και τον Καλλικρατικό Δήμο Λουτρακίου, βάσει μετρήσεων/διαπιστώσεων του ΙΓΜΕ κατά το χρονικό διάστημα 2006-2008. Η περιοχή μελέτης φαίνεται στο χάρτη της Εικόνας 24.



Εικόνα 24. Χάρτης επιφανειακών υδατικών σωμάτων ΥΔ Αττικής

(Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής, 2012)

Πρόκειται για δύο θαλάσσια υδατικά συστήματα, ένα του κόλπου των Αλκυονίδων (GR06-26C005N) και ένα του Δυτικού Σαρωνικού Κόλπου (GR06-26C0011N) και για τέσσερα διακριτά υπόγεια υδατικά συστήματα (υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες - GR06-00010, -00020, -00030, -00040) που ανήκουν στον Καλλικρατικό δήμο Λουτρακίου και παρουσιάζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19. Υπόγεια Υδατικά Συστήματα ΥΔ Αττικής

(Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής, 2012)

Κωδικός ΥΣ	Όνομα ΥΣ	Έκταση, km ²
GR0600010	Λουτρακίου	41
GR0600020	Δυτικών Γερανείων	114
GR0600030	Κεντρικών Γερανείων-Καλαμακίου	99
GR0600040	Ανατολικών Γερανείων-Μαυροβουνίου	123
GR0600050	Μεγάρων-Αλεποχωρίου	187
GR0600060	Πατέρα	325
GR0600070	Οινόης	19
GR0600080	ΒΑ/κής Πάρνηθας	444
GR0600090	Θριάσιου Πεδίου	79
GR0600100	Καπανδριτίου	137

Στο δίκτυο ποσίμου νερού από όπου όπου γίνεται λήψη πόσιμου νερού για τους κατοίκους του Σχίνου-Λουτρακίου, έχει εντοπιστεί ποσότητα Cr_{tot} της τάξης των 1-2 $\mu\text{g/L}$, με το νερό να χαρακτηρίζεται σχετικά ασφαλές. Αυτό το νερό αντλείται αποκλειστικά από τις γεωτρήσεις της ΔΕΥΑΛ-Π Βερικόκα και Μπελούσι.

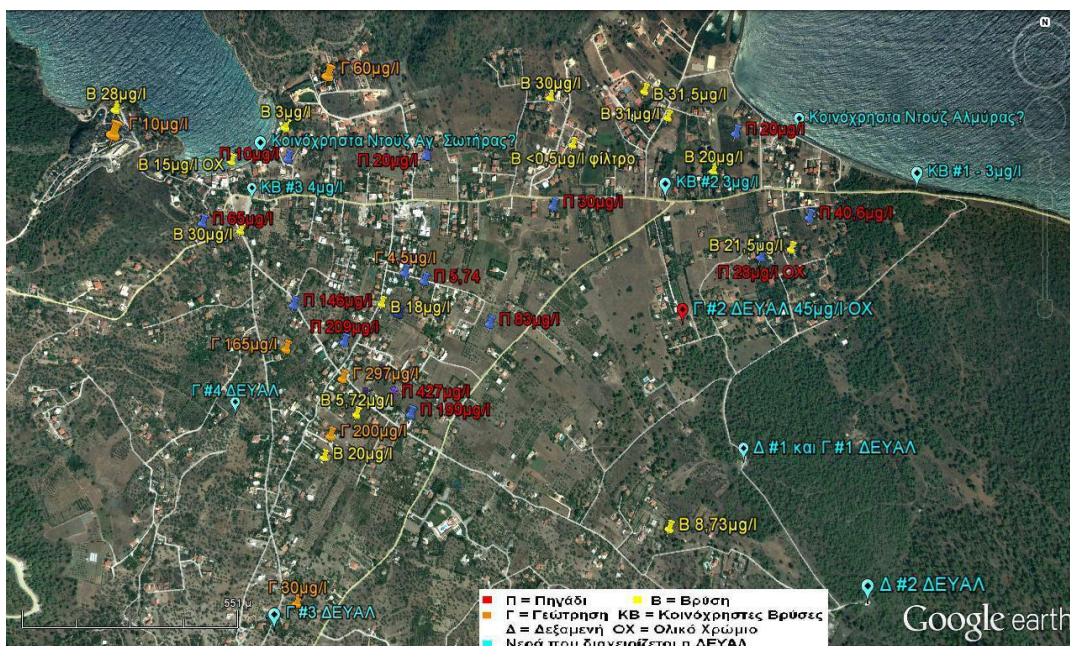
Στο έτερο, ξεχωριστό τοπικό δίκτυο διανομής νερού στις οικίες της περιοχής, αντλείται αρχικά, κατά δήλωση της ΔΕΥΑΛ-Π, νερό «μη πόσιμο». Σε δεξαμενές του δικτύου, αναμειγνύονται-αραιώνονται το νερό των παραπάνω αντλήσεων με νερό της γεώτρησης Σερβέση και υδρευτικών πηγαδιών της ΔΕΥΑΛ-Π, με αποτέλεσμα να καταλήγει στις οικίες της περιοχής του Σχίνου νερό με περιεκτικότητα $Cr(VI)$ 15-33 $\mu\text{g/L}$.

Τέλος, στον υδροφόρο -00020 και στα πηγάδια του επιφανειακού καρσικού, βάθους 8-20 m, όπως και στην τοπική γεώτρηση άντλησης Σερβέση της ΔΕΥΑΛ-Π και τα ενοικιαζόμενα πηγάδια υδροληψίας (το νερό των όποιων προορίζεται για συμπλήρωση νερού του τοπικού δικτύου διανομής στις οικίες), μετρήθηκαν σοβαρότατες ποσότητες $Cr(VI)$ στα υψηλά επίπεδα των 427 $\mu\text{g/L}$, 407 $\mu\text{g/L}$, 209 $\mu\text{g/L}$, 145 $\mu\text{g/L}$, ενώ στη γεώτρηση Γ της ΔΕΥΑΛ-Π τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι 45 $\mu\text{g/L}$ ως προς $Cr(VI)$. Μάλιστα, το μετρούμενο $Cr(VI)$ αποτελεί το 90-95% του ολικού στα ύδατα των πηγαδιών που εξετάστηκαν (Εικόνα 25).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως διαπιστωμένη είναι η παρουσία Cr από το 1983 στα νερά των διάφορων υδατικών συστημάτων της ευρύτερης περιοχής του Δήμου Λουτρακίου, βάσει στοιχείων του ΙΓΜΕ, με περιεκτικότητες σε Cr_{tot} μεγαλύτερες των 100 $\mu\text{g/L}$.

Σχετικά με τα γεωλογικά δεδομένα της περιοχής μελέτης, το υπόγειο υδατικό σύστημα του Λουτρακίου (GR0600010) αναπτύσσεται σε προσχωματική ζώνη η οποία περιλαμβάνει τριτογενή ιζήματα, κυρίως κροκαλοπαγή οφιολιθικής προέλευσης, άμμους, μάργες και πηλούς. Το υπόγειο υδατικό σύστημα Κεντρικών Γερανείων-Καλαμακίου (GR0600030) αναπτύσσεται σε

οφιολιθικούς σχηματισμούς. Επομένως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η σοβαρή πιθανότητα της γηγενούς προέλευσης του Cr(VI) από τους χρωμίτες-οφιολίθους των Γερανείων Όρεων.



Εικόνα 25. Συγκεντρώσεις Cr(VI) στα ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Λουτρακίου (Παντελόγλου, 2012)

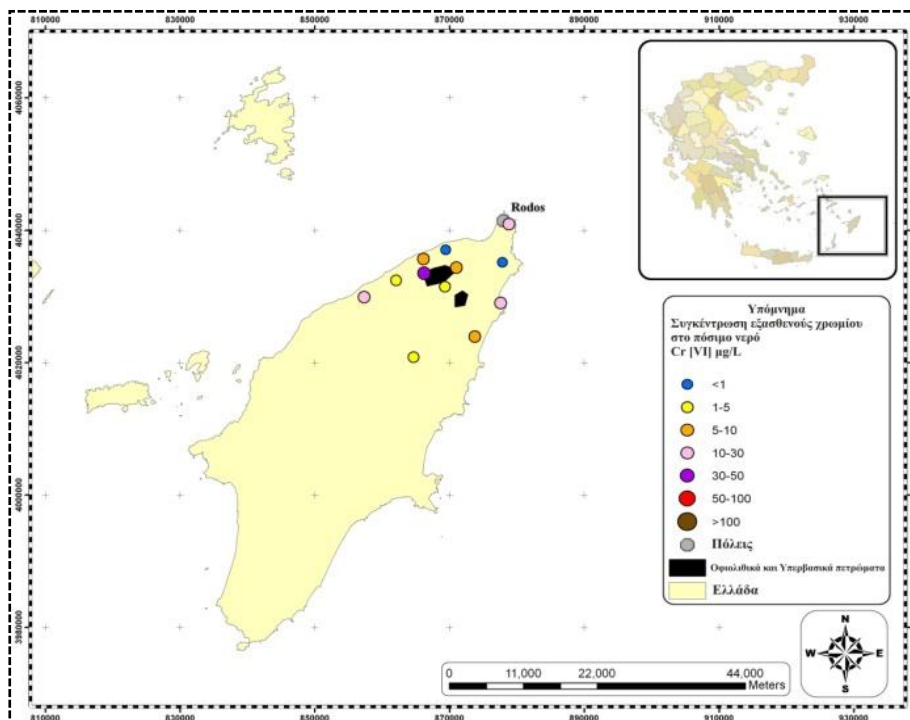
4.2.6 Νησιά του Αιγαίου Πελάγους

4.2.6.α Περιφερειακή Ενότητα Ρόδου

Στο νησί της Ρόδου, παρά τη μικρή επιφανειακή εμφάνιση οφιολιθικών πετρωμάτων (στο βόρειο τμήμα του νησιού), φαίνεται ότι η ποιότητα του υπόγειου νερού έχει επηρεαστεί σημαντικά καθώς οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του Cr(VI) κυμαίνονται από 3 έως 36 µg/L (Εικόνα 26, Πίνακας 20). Οι υψηλότερες τιμές εντοπίζονται εντός των πορωδών υδροφορέων, ενώ στην πηγή που βρίσκεται στην κοιλάδας των Πεταλούδων και εκφορτίζει οφιολιθικό υδροφορέα η συγκέντρωση του Cr(VI) είναι 15 µg/L.

Πίνακας 20. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στην Π.Ε. Ρόδου (Μήτρακας κ.ά., 2013)

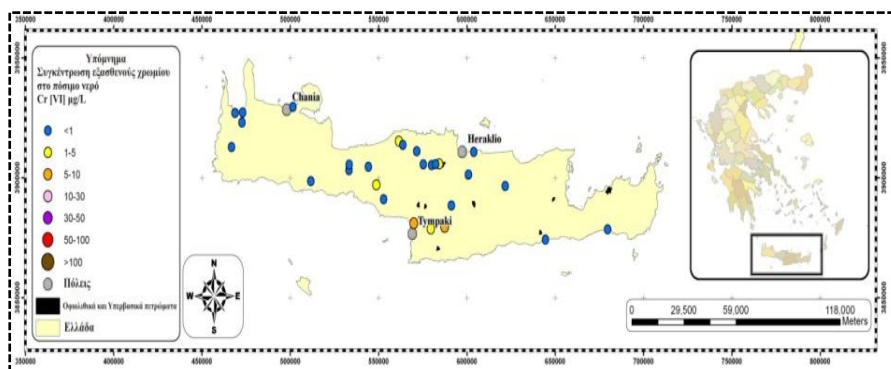
Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, µS/cm	Cr(VI), µg/L	Cr _{total} , µg/L
Κοιλάδα Πεταλούδων	7,9	677	16	16
Ρόδος	8,1	725	15	15
Παστίδα	8,0	715	9	9



Εικόνα 26. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στο νησί της Ρόδου (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.6.β Περιφερειακή Ενότητα Κρήτης

Στην Κρήτη υπάρχουν μικρές διάσπαρτες εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων που εντοπίζονται στο κεντρικό και ανατολικό τμήμα της. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται από 1 έως 8 μg/L με την υψηλότερη τιμή να έχει μετρηθεί στο Τυμπάκι, ενώ στην πλειοψηφία των δειγμάτων που συλλέχθηκαν δεν εντοπίστηκε Cr(VI) (Εικόνα 27). Φαίνεται ότι στη διαμόρφωση της κοιλάδας Τυμπακίου σημαντική υπήρξε και η συνεισφορά των προϊόντων αποσάρθρωσης των υπερκείμενων οφιολιθικών πετρωμάτων.



Εικόνα 27. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό στο νησί της Κρήτης (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.6.γ Περιφερειακή Ενότητα Λέσβου

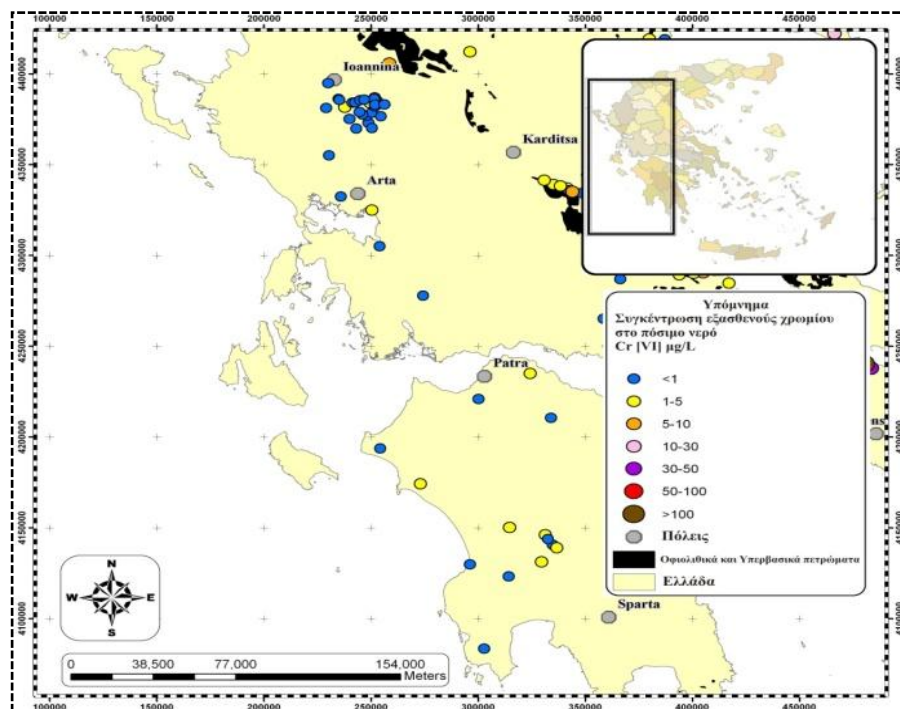
Η παρουσία Cr(VI) ανιχνεύθηκε και στο νησί της Λέσβου, με τα αποτελέσματα να αναφέρονται στον Πίνακα 21 που ακολουθεί.

Πίνακας 21. Συγκέντρωση Cr και κύριες φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πόσιμου νερού στο νησί της Λέσβου (Μήτρακας κ.ά., 2013)

Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα, μS/cm	Cr(VI), μg/L	Cr _{total} , μg/L
Πηγή Τσίγκου	7,9	780	9	9

4.2.7 Δυτική Ελλάδα

Η Δυτική Ελλάδα, από τα Ιωάννινα έως και νότια της Πελοποννήσου, αποτελείται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι και δολομίτες) και καθόλου οφιολιθικά. Η δειγματοληψία από την περιοχή αυτή αποσκοπούσε στη σύγκριση της ποιότητας του υπόγειου νερού με τις περιοχές όπου επικρατούν οφιολιθικά πετρώματα. Όπως ήταν αναμενόμενο στην πλειοψηφία των δειγμάτων δεν ανιχνεύτηκε Cr(VI), ενώ σε ορισμένα χωριά, που ανιχνεύτηκε, δεν ξεπερνούσε τα 3 μg/L (Εικόνα 28) (Μήτρακας κ.ά., 2013). Εκτενέστερη αναφορά για την ευρύτερη περιοχή του Μεσολογίου γίνεται στη συνέχεια.

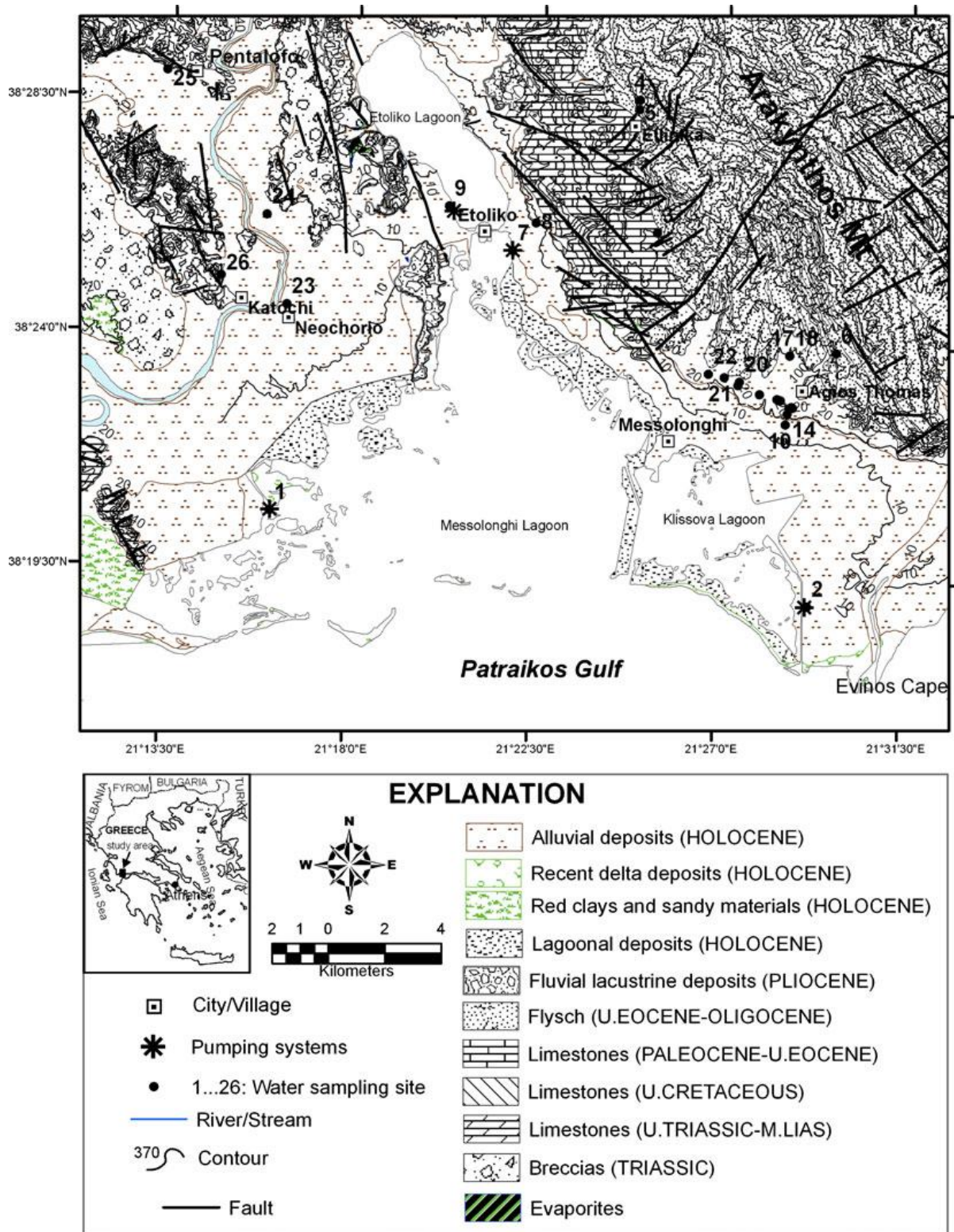


Εικόνα 28. Επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Δυτικής Ελλάδας (Μήτρακας κ.ά., 2013)

4.2.7.α Περιφερειακή Ενότητα Αιτωλοακαρνανίας (Alexakis, 2011)

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της κεντρικής Ελλάδας (Εικόνα 29). Η περιοχή Μεσολογγίου-Αιτωλικού και Νεοχωρίου βρίσκεται περίπου 250 km βορειοδυτικά από την Αθήνα. Περιλαμβάνει τις πόλεις του Νεοχωρίου, Αιτωλικού και Μεσολογγίου και τα χωριά του Πενταλόφου, Κατοχή, Ελληνικά, και του Αγίου Θωμά. Η περιοχή Μεσολογγίου-Αιτωλικού και Νεοχωρίου συνορεύει στα δυτικά και ανατολικά από τη λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου, αντίστοιχα. Η περιοχή που μελετήθηκε εκτείνεται από το χωριό Πεντάλοφο στα βόρεια και το ακρωτήριο του Ευήνου στο νότο, από το χωριό Νεοχώριο στα δυτικά με το όρος Αράκυνθος στα ανατολικά. Μορφολογικά, η περιοχή μελέτης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τμήματα, ένα πεδινό και ένα ημιορεινό. Η πεδιάδα του Μεσολογγίου, με υψόμετρο που κυμαίνεται από 0 έως 20 m βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής και η πεδιάδα Νεοχωρίου, με υψόμετρο που κυμαίνεται από 0 έως 20 m, βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της περιοχής. Οι λόφοι του Πενταλόφου, με υψόμετρο που κυμαίνεται από 30 έως 200 m, βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της περιοχής. Το όρος Αράκυνθος, με υψόμετρο μεταξύ 100 και 800 m, βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής.

Η γεωλογική δομή των περιοχών Μεσολογγίου-Αιτωλικού και Νεοχωρίου περιλαμβάνει ασβεστόλιθους, φλύσχη, λατυποπαγή, εβαπορίτες (κυρίως μικροκρυσταλλική γύψο: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ιζηματογενείς αποθέσεις (ΙΓΜΕ, 1989 ; 1991 ; 1998). Η πρόσχωση καλύπτει το κεντρικό τμήμα της περιοχής μελέτης περιλαμβάνοντας προσχωσιγενείς αποθέσεις, οι πρόσφατες αποθέσεις δέλτα, λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις, κόκκινο άργιλο και αμμώδη υλικά. Το πάχος της πρόσχωσης κυμαίνεται μέχρι και λίγα μέτρα. Οι ποτάμιες αποθέσεις του Πλειόκαινου, που αποτελούνται από χονδρόκοκκους ψαμμίτες, γαιϊκούς ψαμμίτες και κροκαλοπαγή, εμφανίζονται στο κεντρικό τμήμα της περιοχής μελέτης και το πάχος των ιζημάτων υπολογίζεται στα 80-100 m. Το ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης ελέγχεται από ένα σύστημα ρηγμάτων με κυρίαρχη τη βορειοανατολική-νοτιοανατολική κατεύθυνση, καθώς και από μικρότερα ρήγματα με βορειοδυτική-νοτιοανατολική κατεύθυνση. Σε γενικές γραμμές, η περιοχή μελέτης μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κύρια υδροφόρα στρώματα: ένα σκληρό, βραχώδη υδροφορέα (που αναπτύχθηκε σε ασβεστόλιθους και λατυποπαγή) και ένα προσχωσιγενή υδροφορέα. Οι ασβεστόλιθοι και τα λατυποπαγή αποτελούν το σημαντικότερο υδροφόρο ορίζοντα του δυτικού τμήματος της περιοχής μελέτης ενώ οι αλλουβιακές αποθέσεις συνιστούν τον πιο σημαντικό υδροφόρο ορίζοντα του ανατολικού τμήματος της περιοχής μελέτης, ο οποίος τροφοδοτεί πηγάδια με βάθη 5-15 μ., απορρίπτοντας έως 10 m³/h. Ο σκληρός βραχώδης υδροφορέας τροφοδοτεί γεωτρήσεις με βάθη 30-40 m, απορρίπτοντας ως και 100 m³/h.



Εικόνα 29. Μεσολόγγι-Αιτωλικό-Νεοχώριο: η περιοχής μελέτης με τη γεωλογία και τη θέση των σημείων δειγματοληψίας νερού (Alexakis, 2011)

Συνολικά συλλέχθηκαν είκοσι έξι δείγματα νερού (οκτώ επιφανειακών και δεκαοκτώ υπόγειων υδάτων) κατά τη διάρκεια του Δεκεμβρίου 2009. Σχετικά με τα επιφανειακά ύδατα, τέσσερις δειγματοληψίες (σημεία 1, 2, 7, και 9) πραγματοποιήθηκαν κατά μήκος τεχνητών καναλιών και τέσσερα σημεία δειγματοληψίας (3, 4, 5 και 18) βρίσκονταν κατά μήκος ρεμάτων. Σχετικά με τα υπόγεια ύδατα, δεκατέσσερα δείγματα νερού συλλέχθηκαν από πηγάδια (6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21 και 22), τρία δείγματα συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις (23, 24 και 26) και ένα δείγμα συλλέχθηκε από πηγή (25). Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, διενεργήθηκαν ταυτόχρονα έρευνες στο χώρο προκειμένου να υπάρξουν δεδομένα σχετικά με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες κοντά στα σημεία δειγματοληψίας.

Ο προσδιορισμός των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων περιελάμβανε μεταξύ άλλων και των προσδιορισμό διάφορων ιχνοστοιχείων, συμπεριλαμβανομένου και του Cr⁸. Τα αποτελέσματα σχετικά με την περιεκτικότητα των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων σε Cr δίνονται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22. Σύσταση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων ως προς Cr_{total} (Alexakis, 2011)

Παράμετρος	Cr _{total} Επιφανειακά ύδατα	Cr _{total} Υπόγεια ύδατα
Πλήθος δειγμάτων, N	8	18
Όριο ανίχνευσης, µg/L	0,01	0,01
Ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, µg/L	<0,015	<0,015
Μέγιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, µg/L	4,28	2,20
Παραμετρικά όρια ⁹ , µg/L	50	50
Ποσοστό των δειγμάτων που υπερβαίνει τα παραμετρικά όρια, %	0	0
Όρια για αγροτική χρήση νερού ¹⁰ , µg/L	12,9	12,9
Ποσοστό των δειγμάτων που υπερβαίνει τα όρια για αγροτική χρήση, %	0	0

Από τα δεδομένα του Πίνακα 22 παρατηρείται πως ποσότητες Cr έχουν ανιχνευθεί στην περιοχή μελέτης, τόσο σε επιφανειακά όσο και σε υπόγεια ύδατα, ωστόσο σε πολύ μικρές ποσότητες, επιβεβαιώνοντας έτσι τα παραπάνω.

⁸ με χρήση φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (μοντέλο συσκευής: Agilent 7700 MassHunter της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ).

⁹ Βάσει της Οδηγίας 98/83/EC (EC 1998)

¹⁰ Υιοθετημένα από CCME (1999)

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Alexakis, D. (2011), Assessment of water quality in the Messolonghi–Etoliko and Neochorio region (West Greece) using hydrochemical and statistical analysis methods, *Environ. Monit. Assess.*, **182**, 397–413.
2. Cooper, G.R.C. (2002), *Applied Geochemistry*, **17**(981).
3. Deer, W.A. ; Howie, R.A. ; Zussman, P. (1975), Longman J., *An introduction to the rock-forming minerals*, London.
4. Δερματάς, Δ. ; Τέττας, Κ. ; Μαμάης, Δ. ; Μαμάσης, Ν. (2012) *Γηγενές χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
5. Eary, L.E. ; Rai, D. (1997), *Environ. Sci. Technol.*, **21**(1187).
6. Economou-Eliopoulos, M. ; Megremi, I. ; Vasilatos, C. (2011), Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr(VI) in soil, plants and groundwater: Evidence from the Assopos basin, Greece, *Chemie derErde*, **71**, 39–52.
7. Ένωση Ελλήνων Χημικών (2007), Τεχνική Έκθεση για την επικινδυνότητα Παρουσίας Cr(VI) στο πόσιμο νερό Δήμου Οινοφύτων.
8. Fantoni, D. ; Brozzo, G. ; Canepa, M. ; Cipolli, F. ; Marini, L. ; Ottonello, G. ; Zuccolini, M.V. (2002) *Environmental Geology*, **42**(871).
9. Faure, G. (1992) Principles and applications of inorganic geochemistry.
10. Floros, N. ; Panagopoulos, J. ; Karagiannis, A. ; Papassiopi, N. ; Xenidis, A. (2012) Investigation of potential soil contamination with Cr in the facilities of a metal finishing unit at Asopos Industrial Area, *EUROPA*, Crete, Greece.
11. Gallios, G. ; Vaclaviceva, M. (2008), *Environ. Chem. Lett.*, **6**(235).
12. Gonzalez, A. ; Ndung, K. ; Flegel, A. (2005), *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5505).
13. Guertin, J. ; Jacobs, J. ; Avakian, C. (2005) *Chromium (VI) Handbook*.
14. Hem, J.D. (1992) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, *U.S.G.S. Water Supply Paper*, 2254, 263.
15. IGME (1989), Echinades Sheet. Geological Map 1:50000, Department of Geological Maps, Athens: Institute of Geology and Mineral Exploration.
16. IGME (1991), Evinokhorion Sheet. Geological Map 1:50000, Department of Geological Maps, Athens: Institute of Geology and Mineral Exploration.
17. IGME (1998), Messolonghion Sheet. Geological Map 1:50000, Department of Geological Maps, Athens: Institute of Geology and Mineral Exploration.

18. Karavoltsos, S. ; Sakellari, A. ; Mihopoulos, N. ; Dassenakis, M. ; Scoullou, M.J. (2008), Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece, *Desalination*, **224**, 317–329.
19. Καζάκης, Ν. (2013), *Εκτίμηση της διακινδύνευσης του υπόγειου νερού στην εξωτερική ρύπανση. Εφαρμογή στη λεκάνη του Ανθεμούντα*, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
20. Megremi, I. (2009), Distribution and bioavailability of Cr in central Euboea, Greece, *Central European Journal of Geosciences*
21. Mitrakas, M. ; Tzoupanos, N.D. ; Kazakis, N. ; Kaprara, E. ; Simeonidis, K. ; Samaras, P. ; Zouboulis, A.I. (2012), *3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Crete, Greece.
22. Molina, M. ; Aburto, F. ; Calderon, R. ; Cazanga, M. ; Escudey, M. (2009), *Soil and Sediment Contamination*, **18**(497).
23. Moraetis, D. ; Nikolaidis, N.P. ; Karatzas, G.P. ; Dokou, Z. ; Kalogerakis, N. ; Winkel, L.H.E. ; Palaiogianni-Bellou, A. (2012), **27**(1170).
24. Morrison, J.M. ; Goldhaber, M.B. ; Lee, L. ; Holloway, J.M. ; Wanty, R.B. (2009) *Geochem.*, **24**(1500).
25. Mountrakis, D. (1986), *J. Geol.*, 94(335).
26. Μήτρακας, Μ. (2001), Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
27. Μήτρακας, Μ. ; Καπράρα, Ε. ; Συμεωνίδης, Κ. ; Καζάκης, Ν. ; Ζουμπούλης, Α. ; Σαμαράς, Π. (2013), Παρουσία εξασθενούς Cr Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Ελλάδας-Εκτίμηση της προέλευσής του, *9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
28. Oze, C. ; Fendorf, S. ; Bird, D.K. ; Coleman, R.G. (2004), *Am. J. Sci.*, **304**(67).
29. Palmer, C.D. ; Wittbrodt, P.R. (1990) *Geochemical Characterization of the United Chrome Products Site*, Final Report. IN: Stage 2 Deep Aquifer Drilling Technical Report.
30. Παντελόγλου, Θ. (2012) Παρουσίαση, Σχίνος Λουτρακίου, Ελλάδα.
31. Rai, D. ; Saas, B. ; Moore, D. (1987), *Inorg. Chem.*, **26**(345).
32. Richard, F.L. ; Bourg, A.C.M. (1991), *Water Res.*, **25**(807).
33. Robertson, A.H.F. ; Clift, P.D. ; Degnan, P.J. ; Jones, G. (1991) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **87**(289).
34. Ure, A.M. ; Berrow, M.L. (1982) *In Environmental Chemistry*, **94**.

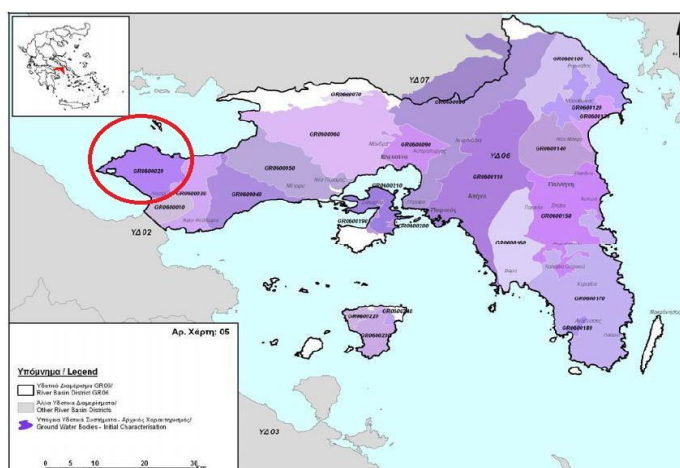
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μελέτη της ρύπανσης του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων με Cr(VI) με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων

Κατόπιν της ανάλυσης του προβλήματος της φυσικής ρύπανσης των υδάτων της Ελλάδας με Cr(VI), η συγκεκριμένη έρευνα προσανατολίζεται στο ιδιαίτερο ζήτημα που αντιμετωπίζει η Π.Ε. Κορινθίας από το αντίστοιχο είδος ρύπανσης. Συγκεκριμένα, ερευνάται το Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων Όρεων, όπου εκφράζεται η σοβαρή πιθανότητα της γηγενούς προέλευσης του Cr(VI) στους υδροφόρους ορίζοντες της περιοχής από τους χρωμίτες-οφιόλιθους των Γερανείων. Τα αποτελέσματα της έρευνας διεξάγονται μέσω της κατασκευής των κατάλληλων θεματικών χαρτών, με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, μέσω του λογισμικού ArcGIS.

5.1 Πορεία προσέγγισης – Μεθοδολογία

Έπειτα από την εκτενή αναφορά και ανάλυση των φαινομένων ρύπανσης των υδροφορέων της Ελλάδας με Cr(VI), προερχόμενο από φυσικές πηγές ρύπανσης, το ενδιαφέρον της μελέτης στράφηκε στην Π.Ε. Κορινθίας, συγκεκριμένα στο υπόγειο υδατικό σύστημα των Δυτικών Γερανείων (Κωδικός ΥΣ: GR0600020, Έκταση: 114 km²) (Εικόνα 30).



Εικόνα 30. Υπόγεια υδατικά συστήματα του υδατικού διαμερίσματος Αττικής, με έμφαση στο υπόγειο υδατικό σύστημα των Δυτικών Γερανείων (Υ.Π.Ε.Κ.Α., 2012)

Η περαιτέρω μελέτη της προέλευσης της ρύπανσης στη συγκεκριμένη περιοχή έγινε με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, σε περιβάλλον ArcGIS, με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη συνέχεια.

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι αφενός η εξαγωγή των κατάλληλων συμπερασμάτων που αφορούν τα φαινόμενα έντονης ρύπανσης του συγκεκριμένου υδατικού διαμερίσματος με Cr(VI), μέσω των αντίστοιχων θεματικών χαρτών και αφετέρου η δημιουργία μίας βάσης δεδομένων (*γεωβάση*), η οποία θα περιλαμβάνει ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα, κατάλληλα προς περαιτέρω επεξεργασία και να επαναχρησιμοποιήσει, στο πλαίσιο μιας μελλοντικής μελέτης που να σχετίζεται με τη συγκεκριμένη περιοχή

5.2 Τα δεδομένα

Για τη σύνταξη των κατάλληλων θεματικών χαρτών και τη διεξαγωγή των αντίστοιχων συμπερασμάτων, αρχικά απαραίτητη κρίθηκε η συλλογή δεδομένων σχετικών με τα φυσικά διαθέσιμα (υδατικό περιβάλλον, γεωλογικό υπόβαθρο) και τις πιθανές ανθρωπογενείς πιέσεις στην αύξηση της έντασης των φαινομένων ρύπανσης, έτσι ώστε να σχηματιστεί μία ολοκληρωμένη και σαφής εικόνα για την περιοχή μελέτης. Κατόπιν συλλογής, εισήχθησαν σε περιβάλλον ArcGIS, τα εξής δεδομένα:

- **Corine 2000:** Κάλυψη γης για την Ελλάδα κατά το έτος 2000, σύμφωνα με τα παραδοτέα του προγράμματος CORINE της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Όρια Νομών (ΕΛ.ΣΤΑΤ.):** Τα όρια των νομών της χώρας, όπως χρησιμοποιούνται από την ΕΛ.ΣΤΑΤ. για λόγους απογραφής (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Ποταμοί:** Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν χαρτογραφημένες υδάτινες επιφάνειες ποταμών της Ελλάδας και δημιουργήθηκαν σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία περί υδάτων (2000/60/EC). (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Υπόγειες Υδάτινες Επιφάνειες:** Περιλαμβάνονται τα όρια των Υπογείων Υδάτων της Ελλάδας. Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν το σύνολο των υδάτων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους στη ζώνη κορεσμού και σε άμεση επαφή με το έδαφος ή το υπέδαφος. (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Λεκάνες Απορροής:** Περιλαμβάνει τις λεκάνες απορροής της Ελλάδας. Τα δεδομένα αυτά δημιουργήθηκαν με βάση την κοινοτική οδηγία περί υδάτων (2000/60/EC). (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)

- **Ορεινές λεκάνες απορροής 1^{ης} τάξης:** Περιλαμβάνονται οι ορεινές λεκάνες απορροής 1ης τάξης της Ελλάδας και στοιχεία για τη χειμαρρικότητα των ρεμάτων τους. (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Σιδηροδρομικό δίκτυο Ελλάδας:** Περιλαμβάνονται μόνο οι οδεύσεις του σιδηροδρομικού δικτύου, χωρίς να περιλαμβάνεται περιγραφική πληροφορία. (Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, 2010)
- **Χάρτης κατανομής οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων:** Περιλαμβάνει τις περιοχές εμφάνισης οφιολιθικών σχηματισμών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Ελλάδα. (Mountrakis, 1986 ; Robertson et al., 1991)
- **Ψηφιακή απεικόνιση γεωγραφικών περιοχών,** μέσω της υπηρεσίας “Χάρτες Google”.

Τα παραπάνω δεδομένα συνδυάστηκαν κατάλληλα, μέσω των βασικών λειτουργιών του λογισμικού ArcGIS και τεχνικών των Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, με αποτέλεσμα τη ειδικών θεματικών χαρτών, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

5.3 Θεματικοί χάρτες

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία δημιουργίας θεματικών χαρτών (παράγραφοι 5.3.1-5.3.5) και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων (παράγραφος 5.3.6).

5.3.1 Υδατικό Περιβάλλον Π.Ε. Κορινθίας

Ο συγκεκριμένος θεματικός χάρτης αναφέρεται στο υδατικά χαρακτηριστικά της Π.Ε. Κορινθίας και περιλαμβάνει ψηφιακές απεικονίσεις των ποταμών, των υπόγειων υδάτινων επιφανειών, των κύριων λεκανών απορροής και των ορεινών λεκανών απορροής 1^{ης} τάξης (Εικόνα 31).

Περίληπτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αρχικά την επιλογή και απομόνωση της Π.Ε. Κορινθίας από τις υπόλοιπες Π.Ε. της χώρας και κατόπιν την απομόνωση των δεδομένων σχετικά με το υδατικό περιβάλλον εντός της Π.Ε. Κορινθίας, με χρήση των βασικών λειτουργιών του λογισμικού ArcGIS. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η δημιουργία τεσσάρων θεματικών επιπέδων (*layers*), η επικάλυψη των οποίων δίνει μια σαφή εικόνα για υδατικό περιβάλλον και τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, με τα εξής περιεχόμενα:

1. Θεματικό επίπεδο 1: η Π.Ε. Κορινθίας

2. Θεματικό επίπεδο 2: τα επιφανειακά ύδατα της Π.Ε. Κορινθίας
3. Θεματικό επίπεδο 3: οι υπόγειες υδάτινες επιφάνειες της Π.Ε. Κορινθίας
4. Θεματικό επίπεδο 4: οι λεκάνες απορροής της Π.Ε. Κορινθίας
5. Θεματικό επίπεδο 5: οι ορεινές λεκάνες απορροής 1^{ης} τάξης της Π.Ε. Κορινθίας

5.3.2 Γεωλογικό υπόβαθρο Π.Ε. Κορινθίας – Οφιόλιθοι και Υπερβασικά πετρώματα

Στο συγκεκριμένο θεματικό χάρτη απεικονίζεται το γεωλογικό υπόβαθρο που αφορά την εμφάνιση οφιολιθικών σχηματισμών και υπερβασικών πετρωμάτων εντός της Π.Ε. Κορινθίας (Εικόνα 32).

Η διαδικασία περιλαμβάνει την εισαγωγή στο περιβάλλον ArcGIS της απεικόνισης (μορφή εικόνας, όπου απουσιάζουν τα βασικά στοιχεία του προσανατολισμού, γεγονός που αρχικά καθιστά αδύνατη τη χρήση των δεδομένων) της κατανομής των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Ελλάδας, σύμφωνα με τους Mountrakis (1986) και Robertson et al. (1991). Η χρήση του αρχείου στη δημιουργία του θεματικού χάρτη προϋποθέτει αρχικά τη γεωαναφορά (*georeference*) της εικόνας με υπόβαθρο την Π.Ε. Κορινθίας, έτσι ώστε να αποκτήσει σύστημα συντεταγμένων και μάλιστα ταυτόσημο του υποβάθρου και κατόπιν την ψηφιοποίηση των περιοχών εμφάνισης των συγκεκριμένων πετρωμάτων και η δημιουργία ενός νέου θεματικού επιπέδου απεικόνισης τους, το οποίο πλέον θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ανεξάρτητο θεματικό επίπεδο σε περιβάλλον ArcGIS. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η δημιουργία δύο θεματικών επιπέδων, η επικάλυψη των οποίων δίνει μια σαφή εικόνα για γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής ως προς την εμφάνιση υπερβασικών και οφιολιθικών πετρωμάτων, με τα εξής περιεχόμενα:

1. Θεματικό επίπεδο 1: η Π.Ε. Κορινθίας
2. Θεματικό επίπεδο 2: τα οφιολιθικά και υπερβασικά πετρώματα της Π.Ε. Κορινθίας

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί πως οι διαδικασίες της γεωαναφοράς και της ψηφιοποίησης της αρχικής εικόνας, πραγματοποιούνται αποκλειστικά από τον ερευνητή και απαιτείται ακρίβεια, καλή αντίληψη και σωστός χειρισμός των βασικών λειτουργιών του λογισμικού.

Με βάση το χάρτη της Εικόνας 32, παρατηρείται πως οι οφιολιθικοί και υπερβασικοί σχηματισμοί συγκεντρώνονται στο βορειοανατολικό τμήμα της Π.Ε. Κορινθίας, καταλαμβάνοντας σημαντική έκταση, η οποία συμπίπτει γεωγραφικά με την περιοχή των Γερανείων Όρων.

5.3.3 Ανθρωπογενείς πιέσεις

Στο συγκεκριμένο θεματικό χάρτη περιλαμβάνονται τα πιθανά ανθρωπογενή αίτια που μπορούν να εντείνουν ή ακόμη και να προκαλέσουν τα φαινόμενα ρύπανσης των υδροφόρων με Cr(VI) (Εικόνα 33).

Πιθανές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, σημειακές ή μη, θεωρούνται οι εξής κατηγορίες:

- Βιομηχανικές Περιοχές (Ζώνες Ανάπτυξης),
- χώροι εξόρυξης μετάλλων,
- εθνικό σιδηροδρομικό δίκτυο,
- ΧΥΤΑ/ΧΑΔΑ.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αρχικά την επιλογή και απομόνωση της Π.Ε. Κορινθίας από τις υπόλοιπες Π.Ε. της χώρας και κατόπιν την απομόνωση των δεδομένων σχετικά με τις ανθρωπογενείς πιέσεις ως προς τη ρύπανση των υδάτων με Cr(VI) εντός της Π.Ε. Κορινθίας, με χρήση των βασικών λειτουργιών του λογισμικού ArcGIS.

Σύμφωνα με το χάρτη χρήσεων γης Corine2000, βιομηχανικές και εξορυκτικές δραστηριότητες καταλαμβάνουν μικρή έκταση και συγκεντρώνονται στα δυτικά της Π.Ε.. Εμπορικές δραστηριότητες και μικρές επιχειρήσεις που θα μπορούσαν να συνδράμουν στην αύξηση της έντασης των φαινομένων της ρύπανσης, αναφέρονται στα παράλια της περιοχής του Λουτρακίου (Υ.ΠΕ.Κ.Α., 2012), χωρίς ωστόσο τα δεδομένα αυτά να είναι διαθέσιμα προς επεξεργασία με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων. Αναφέρονται επίσης και δύο ενεργοί Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) στην περιοχή του Λουτρακίου και των Αγίων Θεόδωρων (Υ.ΠΕ.Κ.Α., 2012). Το εθνικό σιδηροδρομικό δίκτυο διέρχεται επίσης από την Π.Ε. Κορινθίας, με τρόπο που αποτυπώνεται στην Εικόνα 33.

Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η δημιουργία τεσσάρων θεματικών επιπέδων, η επικάλυψη των οποίων δίνει μια σαφή εικόνα για τις πιθανές ανθρωπογενείς πιέσεις εντός της Π.Ε., με τα εξής περιεχόμενα:

1. Θεματικό επίπεδο 1: η Π.Ε. Κορινθίας
2. Θεματικό επίπεδο 2: οι ζώνες ανάπτυξης (βιομηχανικές περιοχές) της Π.Ε. Κορινθίας
3. Θεματικό επίπεδο 3: οι χώροι εξόρυξης της Π.Ε. Κορινθίας
4. Θεματικό επίπεδο 4: το εθνικό σιδηροδρομικό δίκτυο

5.3.4 Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα της Π.Ε. Κορινθίας - Το Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων

Στο συγκεκριμένο θεματικό χάρτη απεικονίζεται η εμφάνιση Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων, σε συνδυασμό με τα γεωλογικά δεδομένα, τα υδατικά χαρακτηριστικά της περιοχής και τις πιθανές ανθρωπογενείς πιέσεις (Εικόνα 34).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αρχικά την επιλογή και απομόνωση της Π.Ε. Κορινθίας από τις υπόλοιπες Π.Ε. της χώρας και κατόπιν την απομόνωση των δεδομένων σχετικά με το υδατικό περιβάλλον (ύδατα και λεκάνες απορροής), την εμφάνιση οφιολιθικών σχηματισμών, τις ανθρωπογενείς πιέσεις ως προς τη ρύπανση των υδάτων με Cr(VI), τις αστικές περιοχές εντός της περιοχής μελέτης και το πλήθος των σημείων δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων (υδροσημεία), με χρήση των βασικών λειτουργιών του λογισμικού ArcGIS.

Συγκεκριμένα, επεξεργάστηκαν τα δεδομένα σχετικά με τις ορεινές λεκάνες απορροής 1^{ης} τάξης, όπου επιλέχθηκε η λεκάνη απορροής που σχετίζεται με τον ορεινό όγκο των Γερανείων Όρεων, το γεωλογικό υπόβαθρο που αφορά την εμφάνιση οφιολιθικών σχηματισμών και υπερβασικών πετρωμάτων εντός Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων και τα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων (πηγάδια, γεωτρήσεις) στα οποία ανιχνεύθηκαν αυξημένες ποσότητες Cr(VI).

Οι σημειακές περιοχές εμφάνισης της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων με Cr(VI) αντιστοιχούν συνολικά σε 20 σημεία δειγματοληψίας, εκ των οποίων 7 υδροσημεία αντιστοιχούν σε γεωτρήσεις και 13 υδροσημεία αντιστοιχούν σε πηγάδια, με συγκεντρώσεις Cr(VI) που αναφέρονται στον Πίνακα 23, με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης (Παντελόγλου, 2012).

Πίνακας 23. Συγκέντρωση Cr(VI) σε δείγματα υπόγειων υδάτων του Υδατικού Συστήματος των Δυτικών Γερανείων

Γεωτρήσεις		Πηγάδια			
A/A υδροσημείου	Cr(VI), µg/L	A/A υδροσημείου	Cr(VI), µg/L	A/A υδροσημείου	Cr(VI), µg/L
1	4,5	1	5,74	8	65
2	10	2	10	9	83
3	30	3	20	10	146
4	60	4	20	11	199
5	165	5	29	12	209
6	200	6	30	13	427
7	297	7	40,6		

Η διαδικασία επεξεργασίας προϋποθέτει την εισαγωγή στο περιβάλλον ArcGIS των δεδομένων αυτών σε μορφή εικόνας, η οποία αφού γεωαναφέρθηκε με υπόβαθρο την Π.Ε. Κορινθίας, ψηφιοποιήθηκε ως προς τα συγκεκριμένα στοιχεία. Τα ποσοτικά δεδομένα της ρύπανσης με Cr(VI) που αντιστοιχούν στα υδροσημεία αυτά χρησιμοποιήθηκαν για στατιστική ανάλυση, όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Επίσης, σε μορφή εικόνας εισήχθη και η απεικόνιση των αστικών περιοχών πλησίον των σημείων εμφάνισης της ρύπανσης, η οποία γεωαναφέρθηκε με υπόβαθρο την Π.Ε. Κορινθίας και ψηφιοποιήθηκε. Οι παραπάνω διαδικασίες είναι ταυτόσημες με τη διαδικασία που αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.3.2.

Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η δημιουργία τεσσάρων θεματικών επιπέδων, η επικάλυψη των οποίων δίνει μια σαφή εικόνα για την προέλευση της ρύπανσης εντός της περιοχής μελέτης, με τα εξής περιεχόμενα:

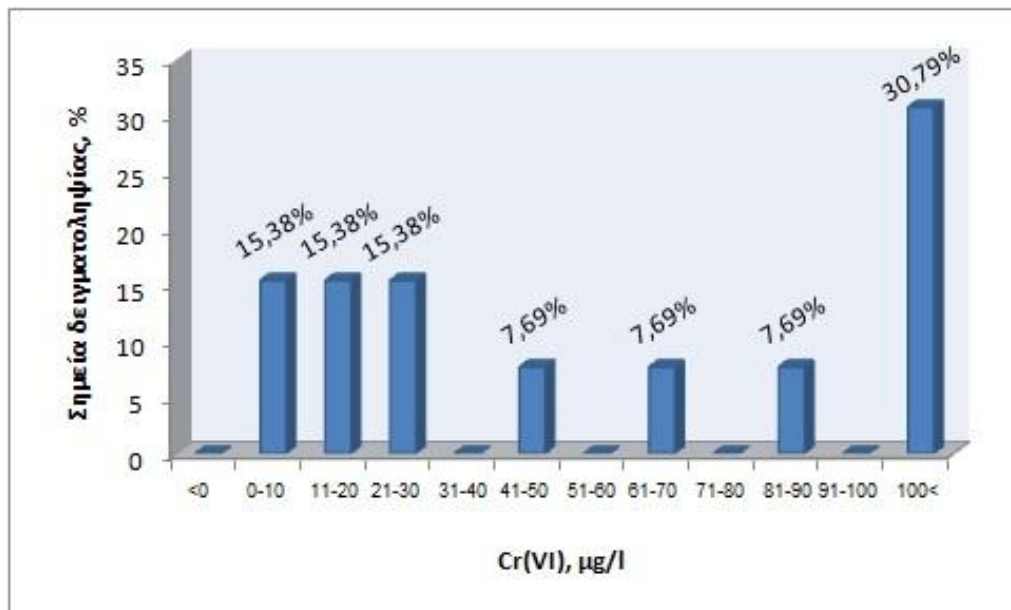
1. Θεματικό επίπεδο 1: το Υδατικό Σύστημα των Δυτικών Γερανείων
2. Θεματικό επίπεδο 2: γεωτρήσεις-σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων
3. Θεματικό επίπεδο 3: πηγάδια-σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων
4. Θεματικό επίπεδο 4: τα οφιολιθικά και υπερβασικά πετρώματα εντός του Υ.Σ. των Δυτικών Γερανείων
5. Θεματικό επίπεδο 5: περιοχή αστικής δόμησης (Αγία Σωτήρα) εντός του Υ.Σ. των Δυτικών Γερανείων
6. Θεματικό επίπεδο 6: το τμήμα της ορεινής λεκάνης απορροής 1^{ης} τάξης εντός του Υ.Σ. των Δυτικών Γερανείων.

Με βάση το χάρτη της Εικόνας 35 παρατηρείται πως στο υδατικό σύστημα των Δυτικών Γερανείων, η ορεινή λεκάνη απορροής 1^{ης} τάξης εκτείνεται από τα Δυτικά Γεράνια και περιλαμβάνει την περιοχή της Αγίας Σωτήρας και τα σημεία εμφάνισης της ρύπανσης. Επίσης, η περιοχή της Αγίας Σωτήρας συμπίπτει γεωγραφικά με την εμφάνιση οφιολιθικών σχηματισμών και υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία αποτελούν τα φυσικά αίτια ρύπανσης των υδροφόρων με Cr(VI), εντός της λεκάνης απορροής που μελετάται.

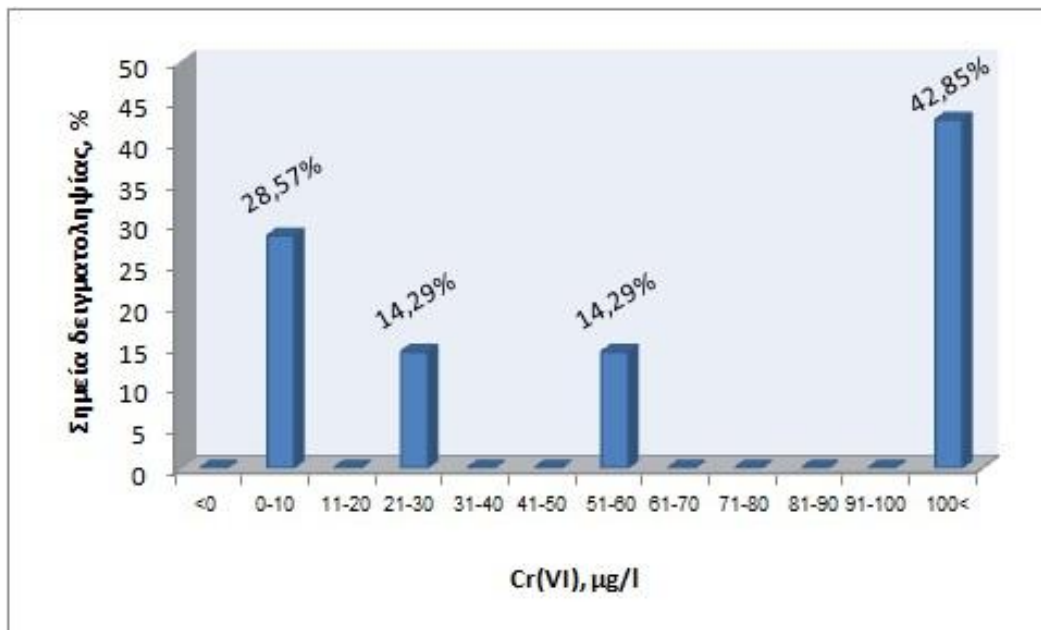
Στα συγκεκριμένα σημεία δειγματοληψίας ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα και μάλιστα αρκετά αυξημένες, με τη μέση τιμή να ανέρχεται στην περίπτωση των πηγαδιών στα 98,7 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$ και στην περίπτωση των γεωτρήσεων στα 109,5 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$, δηλαδή η μέση τιμή του Cr(VI) κυμαίνεται και στις δύο περιπτώσεις περίπου 4 φορές μεγαλύτερη από το θεσμοθετημένο όριο των 50 $\mu\text{g/L}$, ως προς Cr_{tot}, με το νερό να χαρακτηρίζεται μη πόσιμο. Πρέπει να σημειωθεί πως παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση μεταξύ των τιμών της συγκέντρωσης του Cr(VI), με κατώτερη τιμή τα 4,5 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$ και ανώτερη τιμή τα 297 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$ στην περίπτωση των γεωτρήσεων και παρόμοια για την περίπτωση των πηγαδιών κατώτερη τιμή

τα 5,74 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$ και ανώτερη τιμή τα 427 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από το ότι οι γεωτρήσεις και τα πηγάδια έχουν διαφορετικά βάθη και ανιχνεύονται διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Με βάση τα δεδομένα των Εικόνων 35-36, στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγματοληψιών ανιχνεύθηκαν εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), με πιο χαρακτηριστικά τα εξής:

- το 46,15% των σημείων δειγματοληψίας περιείχαν συγκέντρωση Cr(VI) μεγαλύτερη του θεσμοθετημένου ορίου ποσιμότητας, με το 30,77% αυτών να περιέχουν Cr(VI) σε συγκέντρωση υψηλότερη των 100 $\mu\text{g/l}$ και μόνο το 15,38% να κυμαίνεται μεταξύ 0-10 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$, χωρίς ωστόσο να υπάρχουν υδροσημεία όπου η συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό να εμφανίζεται <0, στην περίπτωση των πηγαδιών
- το 71,43% των σημείων δειγματοληψίας περιείχαν συγκέντρωση Cr(VI) μεγαλύτερη του θεσμοθετημένου ορίου ποσιμότητας, με το 42,86% αυτών να περιέχουν Cr(VI) σε συγκέντρωση υψηλότερη των 100 $\mu\text{g/l}$ και 28,57% να κυμαίνεται μεταξύ 0-10 $\mu\text{g Cr(VI)/l}$, χωρίς ωστόσο να υπάρχουν υδροσημεία όπου η συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό να εμφανίζεται <0, στην περίπτωση των γεωτρήσεων.



Εικόνα 35. Εμφάνιση Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα πηγαδιών στο υδατικό σύστημα Δυτικών Γερανείων (περιοχής Αγίας Σωτήρας)



Εικόνα 36. Εμφάνιση Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα γεωτρήσεων στο υδατικό σύστημα Δυτικών Γερανείων (περιοχής Αγίας Σωτήρας)

Στην περιοχή που μελετάται, δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες ενδείξεις επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με Cr(VI) λόγω συγκεκριμένων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η ύπαρξη βιομηχανιών, λατομείων, ΧΥΤΑ/ΧΑΔΑ αλλά και το εθνικό σιδηροδρομικό δίκτυο. Για το λόγο αυτό, η κατάσταση της λεκάνης απορροής στην οποία εντάσσονται οι περιοχές, χαρακτηρίζεται από μεσαίας έντασης πίεση, προερχόμενη από ανθρωπίνες δραστηριότητες, όπως αναφέρεται στο Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής GR06.

Συμπερασματικά, με βάση τα προαναφερθέντα, προκύπτει πως τα φαινόμενα ρύπανσης των υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Αγίας Σωτήρας, είτε εμφανίζονται σε μικρό είτε σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό, σχετίζονται προφανώς με την ύπαρξη οφιολίθων και υπερβασικών πετρωμάτων που συμπύκνουν με μέρος της έκτασης των Γερανείων Όρεων, εφόσον απουσιάζουν από την ευρύτερη περιοχή οι ανθρωπογενείς παράγοντες που θα μπορούσαν να προκαλέσουν ή και να εντείνουν τα συγκεκριμένα φαινόμενα ρύπανσης. Το Cr(VI) που ρυπαίνει τα υπόγεια ύδατα της περιοχής μπορεί επομένως να χαρακτηριστεί ως γηγενές.

5.3.5 Σφάλματα μεθόδου

Η διαδικασία της κατασκευής των θεματικών χαρτών, όπως αναφέρθηκαν στις παραγράφους 5.3.1 – 5.3.4 και παρουσιάζονται στην παράγραφο 5.3.6, έλαβε χώρα με τις εξής προϋποθέσεις, σχετικά με τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο περιβάλλον ArcGIS:

1. έχουν αξιόπιστη προέλευση και αποτελούν επίσημα δημοσιοποιημένα δεδομένα, καθώς απαιτήθηκε ορθότητα των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν
2. βρίσκονται στο ίδιο σύστημα συντεταγμένων, γεγονός που ευνοεί την επεξεργασία και το συνδυασμό τους.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος περιέχει σφάλμα που σχετίζεται με το μελετητή, ως προς το χειρισμό του συγκεκριμένου λογισμικού και αφορά τα εξής:

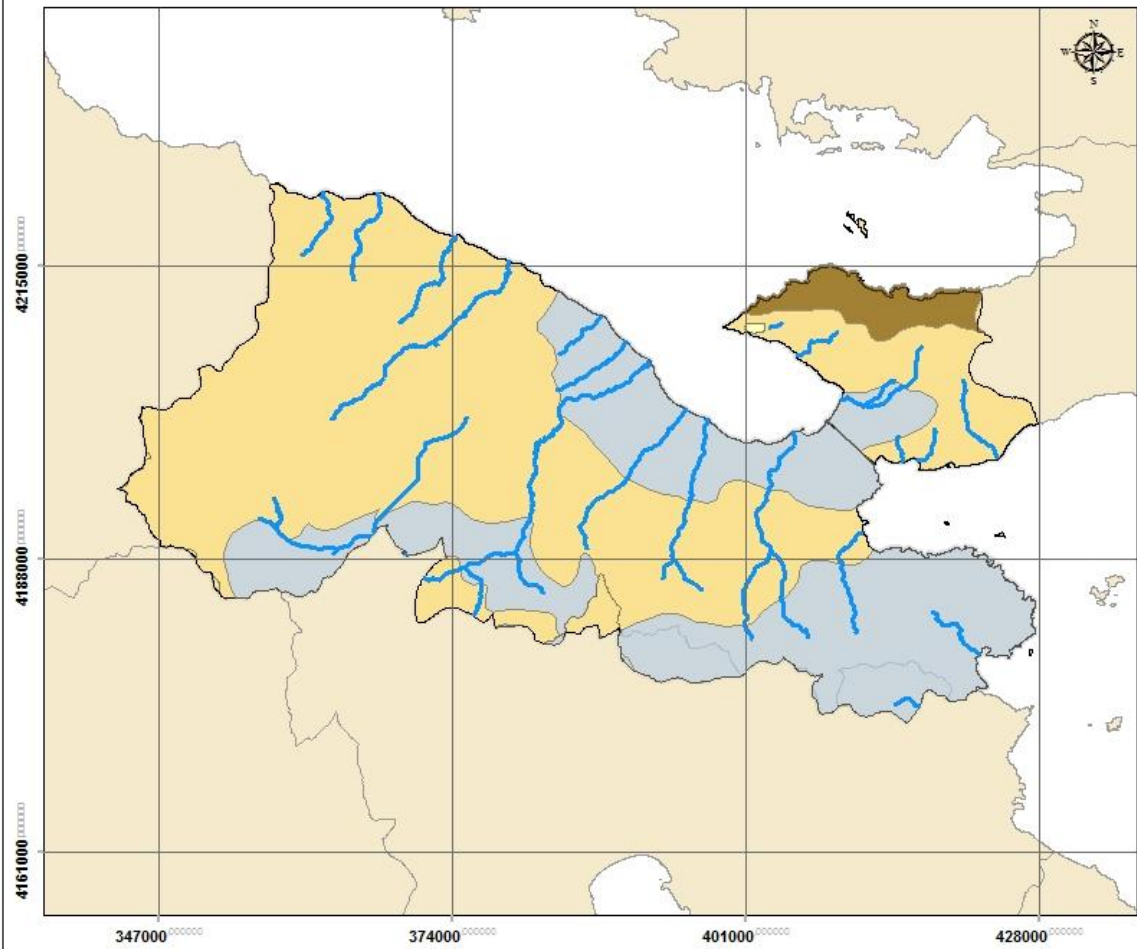
1. απόκλιση θέσης μέσω της γεωαναφοράς των ψηφιακών εικόνων που εισήχθησαν στο περιβάλλον ArcGIS σε δύο περιπτώσεις:
 - στην απεικόνιση οφιολίθων και υπερβασικών πετρωμάτων
 - στην απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων,διαδικασία απαραίτητη ώστε να αποκτήσουν τα συγκεκριμένα δεδομένα το σύστημα συντεταγμένων που χρησιμοποιήθηκε. Το γεγονός αυτό αντιμετωπίστηκε με επαναλαμβανόμενες δοκιμές γεωαναφοράς των συγκεκριμένων αρχείων και με ιδιαίτερη προσοχή από το μελετητή, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το προκύπτον σφάλμα.
2. απόκλιση θέσης μέσω της ψηφιοποίησης των δεδομένων στις δύο περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν. Το γεγονός αυτό αντιμετωπίστηκε με επαναλαμβανόμενες δοκιμές ψηφιοποίησης των δεδομένων και με ιδιαίτερη προσοχή από το μελετητή, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το προκύπτον σφάλμα.

Τα θεματικά επίπεδα που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν τα ελάχιστα σφάλματα σε κάθε περίπτωση. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως η απόλυτη ακρίβεια για τη δεδομένη περιοχή μελέτης δεν ήταν απαραίτητη και ούτε επηρεάζει το αποτέλεσμα και τα συμπεράσματα που απορρέουν, χωρίς αυτό να σημαίνει πως ο χειρισμός των δεδομένων από το μελετητή δεν ήταν όσο το δυνατόν ακριβέστερος.

5.3.6 Παρουσίαση θεματικών χαρτών

Ακολουθεί η παρουσίαση των θεματικών χαρτών, όπως αυτοί αναφέρθηκαν στις παραγράφους 5.3.1-5.3.4.

Π.Ε. Κορινθίας Υδατικό περιβάλλον



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

----- Όρια Π.Ε.

— Επιφανειακά ύδατα

Π.Ε. Κορινθίας

Ορεινή λεκάνη απορροής 1ης τάξης

Υπόγειες υδάτινες επιφάνειες

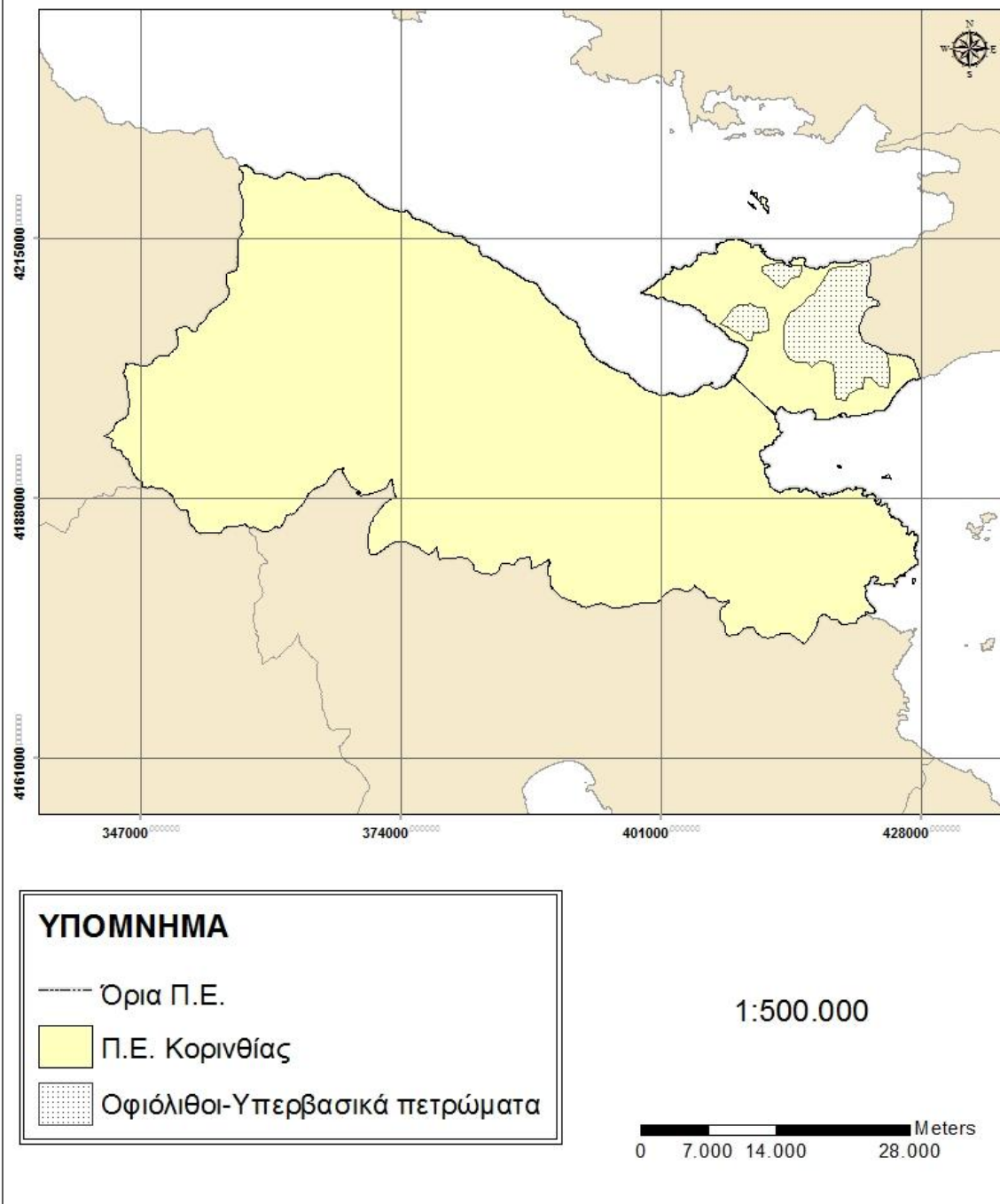
Λεκάνες απορροής

1:500.000

0 7.000 14.000 28.000 Meters

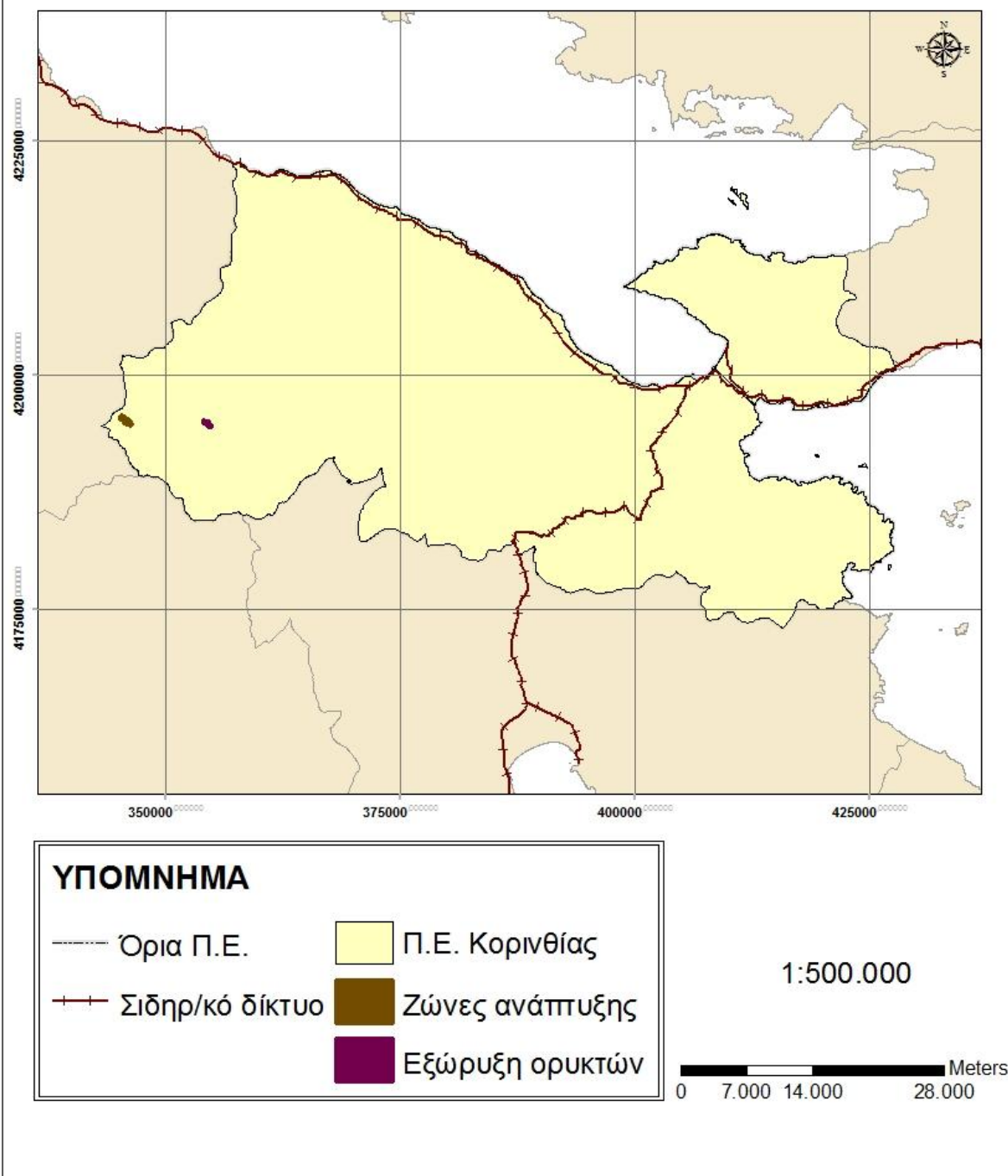
Εικόνα 31. Χάρτης απεικόνισης του υδατικού περιβάλλοντος της Π.Ε. Κορινθίας

Π.Ε. Κορινθίας Γεωλογικό υπόβαθρο-Οφιολιθοί/Υπερβασικά πετρώματα



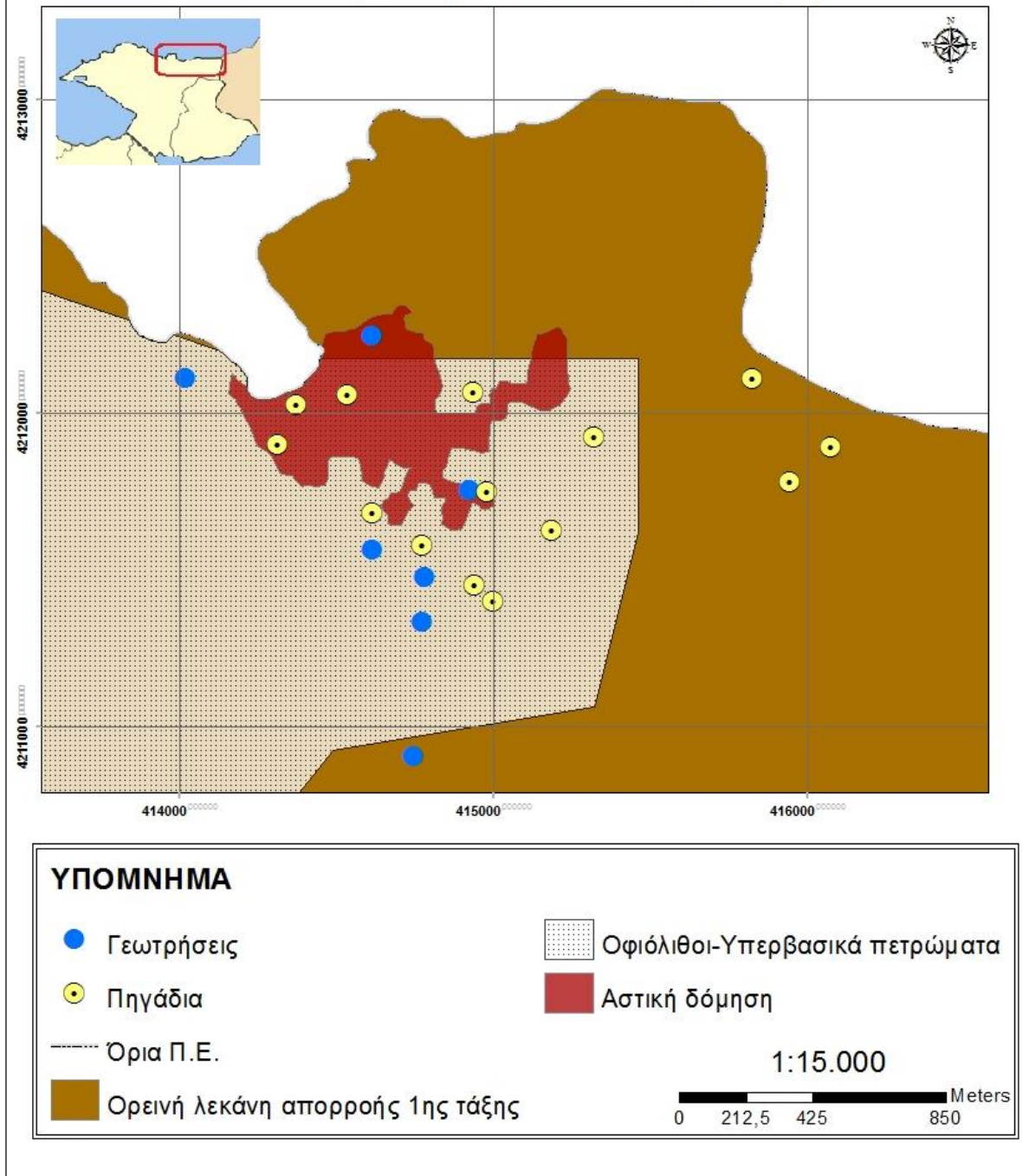
Εικόνα 32. Χάρτης κατανομής των οφιολιθικών και υπερβασικών πετρωμάτων στην Π.Ε. Κορινθίας

Π.Ε. Κορινθίας Πιθανά ανθρωπογενή αίτια ρύπανσης με Cr(VI)



Εικόνα 33. Χάρτης απεικόνισης των πιθανών ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης των υδροφόρων με Cr(VI) στην Π.Ε. Κορινθίας

Π.Ε. Κορινθίας
Υδατικό σύστημα Δυτικών Γερανείων-Περιοχή Αγίας Σωτήρας
Ρύπανση υπόγειων υδάτων με Cr(VI)



Εικόνα 34. Χάρτης απεικόνισης των σημείων ρύπανσης των υπόγειων υδάτων με Cr(VI) του υδατικού συστήματος των Δυτικών Γερανείων (περιοχή Αγίας Σωτήρας)

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Mountrakis, D. (1986), *J. Geol.*, **94**(335).
2. Robertson, A.H.F. ; Clift, P.D. ; Degnan, P.J. ; Jones, G. (1991) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **87**(289).
3. Παντελόγλου, Θ. (2012) Παρουσίαση, Σχίνος Λουτρακίου, Ελλάδα.
4. Υ.Π.Ε.Κ.Α. (2012), Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής GR06 – Έκθεση Επισκόπησης Σημαντικών Ζητημάτων Διαχείρισης Υδάτων.

Διαδικτυακές αναφορές

5. Δημόσια, Ανοικτά Δεδομένα, geodata.gov.gr
(2010)Corine2000,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=16&sobi2Id=54&Itemid=
(2010) Όρια Νομών (ΕΛ.ΣΤΑΤ.),
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=21&sobi2Id=50&Itemid=
(2010) Ποταμοί,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=31&sobi2Id=62&Itemid=
(2010) Υπόγεια Ύδατα,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=18&sobi2Id=91&Itemid=
(2010) Λεκάνες Απορροής,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=18&sobi2Id=63&Itemid=
(2010) Ορεινές λεκάνες απορροής 1^{ης} τάξης,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=18&sobi2Id=113&Itemid=
(2010) Σιδηροδρομικό δίκτυο Ελλάδας,
http://geodata.gov.gr/geodata/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=20&sobi2Id=25&Itemid=

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στις περιοχές που έχουν τεθεί υπό μελέτη ως σήμερα, γεγονός αποτελεί η παρουσία ενός ευρέος φάσματος συγκεντρώσεων Cr, με τις περισσότερες από αυτές να κυμαίνονται υπό του τρέχοντος και ταυτόχρονα αμφισβητήσιμου ορίου των 50 $\mu\text{g/L}$, που αφορά μόνο τις συγκεντρώσεις Cr_{tot} στα ύδατα.

Εστιάζοντας στο υδατικό σύστημα των Δυτικών Γερανείων και με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, μέσω της δημιουργίας ειδικών θεματικών χαρτών με χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, προκύπτει συμπερασματικά, ως μία αρχική προσέγγιση, πως η ρύπανση των υπόγειων υδάτων της ευρύτερης περιοχής (περιοχή Αγίας Σωτήρας) με Cr(VI) προέρχεται πιθανότατα από την έκπλυση στοιχείων των υπερβασικών πετρωμάτων και των οφιόλιθων που συνθέτουν το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής. Το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα πετρώματα έχουν υποστεί διάβρωση και δεν έχουν συμπαγή μορφή, μπορεί να αιτιολογήσει τις αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα. Σημαντικό στοιχείο επίσης αποτελεί η απουσία ανθρωπογενούς δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή που να αιτιολογεί την πιθανή ρύπανση του περιβάλλοντος με Cr(VI), με κατάληξη αυτού στα υπόγεια ύδατα. Συνεπώς, το Cr(VI) που προκαλεί ρύπανση των υπόγειων υδροφόρων του υδατικού συστήματος των Δυτικών Γερανείων μπορεί να χαρακτηριστεί φυσικής προέλευσης [γηγενές Cr(VI)]. Ειδικότερα για τα φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων με Cr(VI) στη συγκεκριμένη περιοχή, προτείνεται περαιτέρω έρευνα (έρευνα πεδίου) σχετικά με το βάθος των υδροφόρων στους οποίους πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία, το ποσοστό αποσάθρωσης των συγκεκριμένων πετρωμάτων και ο τρόπος με τον οποίο αυτοί οι δύο παράγοντες επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του Cr(VI) στο νερό.

Το ζήτημα της ρύπανσης των υδροφόρων με Cr(VI) είναι εξαιρετικά σημαντικό, ξεκινώντας από την υποβάθμιση που προκαλεί στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στην πανίδα, συνεπώς η αντιμετώπισή του θα έπρεπε να απασχολεί ολόκληρη την κοινωνία, από τους απλούς πολίτες μέχρι τους δημόσιους και ιδιωτικούς φορείς. Λόγω της μοναδικής φύσης της περιβαλλοντικού αυτού ζητήματος, πλέον η ρύπανση των υδροφόρων στην Ελλάδα έχει χαρακτηριστεί ως «περιβαλλοντική κρίση».

Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού θα πρέπει να είναι ολοκληρωμένη, περιλαμβάνοντας μία σειρά από δράσεις, όπου ο ανθρώπινος παράγοντας θα έχει καθοριστικό

ρόλο. Έτσι, ο πολίτης θα πρέπει να έχει αναπτυγμένο το αίσθημα της περιβαλλοντικής συνείδησης και να χαρακτηρίζεται από προθυμία, επιμονή και υπομονή στην αντιμετώπιση των προκυπτόντων περιβαλλοντικών ζητημάτων, αξιοποιώντας σε κάθε περίπτωση τα μέγιστα δυνατά διαθέσιμα, δρώντας με σεβασμό και προστατευτικά προς τη φύση, ως αναπόσπαστο μέλος αυτής. Στο πλαίσιο αυτό, προτείνονται οι εξής δράσεις:

- να θεσπιστεί νομικά ανεξάρτητο ανώτερο όριο ως προς το Cr(VI) για το πόσιμο νερό της Ελλάδας, για τις περιπτώσεις που τα φαινόμενα ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων έχουν ανθρωπογενή αίτια,
- να αποτιμηθεί η οικονομική αξία των υπόγειων ρυπασμένων υδάτων, ξεκινώντας από τις περιοχές που αντιμετωπίζουν σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης [όπως οι περιοχές του υδατικού συστήματος των Δυτικών Γερανείων, οι οποίες αποδείχθηκε πως εμφανίζουν έντονο πρόβλημα φυσικής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων με Cr(VI)]. Να εξεταστούν οι εναλλακτικές:

1. της καταβολής ετήσιου σταθερού ποσού από τους κατοίκους της εκάστοτε περιοχής με σκοπό την εξυγίανση του εδάφους και κατ' επέκταση την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων (συνεργασία της τοπικής κοινωνίας-κράτους)
2. την αντικατάσταση του πόσιμου νερού με τη χρήση εμφιαλωμένου (ιδιωτική πρωτοβουλία)
3. τη σύνδεση των περιοχών όπου εμφανίζεται έντονο το ζήτημα της ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων με Cr(VI) με εναλλακτική πηγή πόσιμου νερού (κρατική μέριμνα)

με χρήση των μεθόδων της περιβαλλοντικής οικονομίας, κατ' αντιστοιχία με μελέτες για την περίπτωση της ρύπανσης των υδάτων του Ασωπού,

- να χρησιμοποιηθούν οι σύγχρονες τεχνολογίες της τηλεπισκόπησης, της φωτοερμηνείας και των Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων με σκοπό τον εντοπισμό και την ανάλυση φαινομένων ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων της χώρας με Cr(VI) γηγενούς προέλευσης,
- να αξιοποιηθεί το υπάρχον ερευνητικό έργο και το ερευνητικό δυναμικό των Ανώτατων Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων της χώρας ως προς την ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνολογιών αντιρρύπανσης, να τεθούν νέοι στόχοι στο πλαίσιο της έρευνας και της καινοτομίας,
- να δραστηριοποιηθεί η επιστημονική κοινότητα με στόχο την πλήρη ενημέρωση των κατοίκων των περιοχών όπου έχουν σημειωθεί φαινόμενα ρύπανσης των υδάτων με Cr(VI), σχετικά με τα αίτια της ρύπανσης, τις επιπτώσεις της και τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να προστατευθούν.

Water Resour Manage (2012) 26:147–164
DOI 10.1007/s11269-011-9910-2

The Lost Value of Groundwater: The Case of Asopos River Basin in Central Greece

Georgios Tentis · Dimitrios Damigos

Received: 8 February 2011 / Accepted: 19 September 2011 /
Published online: 5 October 2011
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

Abstract Due to the unique nature of the environmental damage, mainly by Cr(VI), the pollution of the Asopos river basin aquifer in Greece has been recently characterized as an ‘environmental crisis’. This paper presents the results of the first attempt in Greece to value the environmental damage to groundwater and to estimate its total economic value using environmental economics. Towards this direction a Contingent Valuation study was conducted, covering the settlements mostly affected in the area. The results indicate that local households are willing to pay an extra monthly charge in voluntary basis for ten years, in order to restore the aquifer under investigation. Different household profiles show different willingness to pay, depending on attitudes against the environmental damage, population age and place of residence. The elicited estimates seem to reflect mostly non-use values and, although smaller than actual private and public expenses for the replacement of the lost public good, the findings are promising and may serve as a spark for future research.

Keywords Contingent valuation · Groundwater value · Mixed model · Replacement cost · Non-use values

Abbreviations

CVM	Contingent Valuation Method
ELSTAT	Hellenic Statistical Authority
EYDAP S.A.	Athens Water Supply and Sewerage Company
NTUA	National Technical University of Athens
TEV	Total Economic Value
TCG	Technical Chamber of Greece
TOC	Total Organic Carbon
WTP	willingness to pay

G. Tentis (✉) · D. Damigos
School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens,
9 Heroon Polytechniou str, Zografou Campus, GR 15780 Athens, Greece
e-mail: geotentis@gmail.com

1 Introduction

The problem of groundwater depletion and quality deterioration has been in the centre of attention in countries where groundwater constitutes a basic source for potable and irrigation water. Various studies have been elaborated in order to understand the origin of diluted salts and the influence of human activities on water quality (e.g. Carreira et al. 2010) and to assess the value that people hold for groundwater and thus inform groundwater resources management (e.g. Traore et al. 1999; Birol et al. 2006; Arouna and Dabbert 2010).

The Asopos river basin environmental problem has been in the centre of attention for almost fifteen years, because of the unique nature of the environmental damage that has been taking place in the area for more than forty years. Situated at the boundary of Attica and Viotia regions, Asopos river is an important natural watercourse, one of the closest to the capital city of Athens. In the wider area of the middle and lower river reaches, near town of Inofyta, an unofficial Industrial Zone was established in 1969 and at the same time Asopos river was declared an effluents receiver, and remained so until May 2010 when the resulting situation was characterized as an “environmental crisis” and appropriate legislative action was taken by the Greek Government.

Inadequate environmental standards in over 400 industries, mainly textile, metal finishing, chemical, food, fertilizer, paint, tannery and pharmaceutical (Massoura 2008), as well as false environmental audit by the authorities, resulted in various environmental problems such as: river and underground disposal of untreated or poorly treated industrial effluents, uncontrolled sludge and solid waste disposal, non-filtered air emissions, etc. Known negative impacts of these practices are:

- Groundwater contamination by heavy metals like As, Pb, Cr(III) and mostly Cr(VI)
- Water scarcity in the neighboring settlements
- Possible accumulation of toxic substances at the river delta ecosystem (GBWC 2010), although not yet exhaustively studied

Acknowledging that groundwater in Asopos river basin has foregone any ability to provide services to both humans and the ecosystem and has suffered a total loss of value, the present study attempts for the first time in greek literature to value the environmental damage to groundwater and to estimate its total economic value (TEV) using environmental valuation approaches. To this effect, a Contingent Valuation survey was conducted between May and August 2009, by means of personal interviews in the towns of Inofyta, Agios Thomas, Oropos and Halkutsi.

Firstly, the survey analyzed the public perception of groundwater environmental conditions and at the same time the behavioral determinants of households for remediation. Secondly, it explored households' willingness to pay (WTP) for remediation using a voluntary payment vehicle. Finally, an attempt to measure non-use values was made, assuming that WTP coincides with TEV of groundwater.

2 Study Area

Asopos river flows from west to east, crosses Viotia Prefecture, flows by Asopia, Inofyta and Agios Thomas settlements, enters Attica region and finally meets the sea near Oropos and Halkutsi settlements. The northern side of the basin develops in the Vagia-Lefktra lowlands (west) and Thiva Plain (east). The southern side develops on Pamitha-Kitheronas mountain range, up to 1500 m altitude (Fig. 1). The total river basin area sums up to about

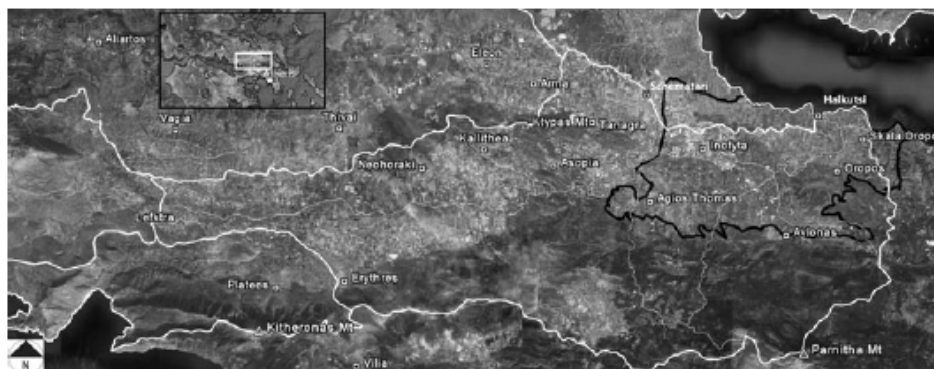


Fig. 1 Asopos river basin terrain plan view with nested orientation map. Thick white lines: watersheds; thin white lines: Asopos river and tributaries; black line: Asopos middle and lower reaches aquifer boundary (includes semi-pervious quaternary and neogene formations which are considered related to Asopos river); white rectangles: towns; white triangles: mountains; dark areas: sea [Source: Google Earth 2010; Giannouloupolous 2008. Image processed by authors]

720 km² and the main stream length is 75 km, starting from Lefktra plateau at the north side of Kitheronas Mountain up to the river delta near the town of Oropos.

From a hydrogeological point of view, 55% of the river basin area is covered by semi-pervious Neogene-Quaternary formations, 41% of the basin is covered by highly pervious calcite formations and 4% is covered by impervious formations (Dounas et al. 1978 as referred to in Massoura 2008; Massoura 2008). Spring flow is very limited and widespread karstic formations convert precipitation to direct infiltration further limiting surface water flow. Thus, most of the river water flow accounts for raw or semi-processed industrial or domestic effluents. In dry season, there is no significant water flow and at the river delta the sea has intruded for many hundreds of meters (Giannouloupolous 2008). The groundwater of interest to this study is related to the semi-pervious water-bearing formations of the middle and lower reaches of the river basin, which are well differentiated from the rest of the basin hydrogeological formations. More specifically, they include a deep neogene aquifer, a pliocenic-pleistocenic conglomerates aquifer and quaternary formations in hydraulic contact to Asopos river. Although the hydrogeological behavior of these formations is not uniform, they cannot be easily distinguished from each other and that is why Karavokyris et al. (2008) consider them as one, herewith called the Asopos river aquifer. The area of this aquifer is about 150 km² and it is located at the eastern part of the river basin. Very recently, Stamatis et al. (2011) studied the hydrogeology and hydrochemistry of Oropos-Kalamos basin, which includes the southeastern part of Asopos river aquifer, as well as other aquifers further to the south.

Groundwater recharge from direct infiltration has been estimated to be between 10 hm³ and 16.5 hm³ and there is also an unknown amount of river water that infiltrates through pervious riverbed zones (Morfis 1995 in Giannouloupolous 2008; Karavokyris et al. 2008). Since annual water flow from upper reaches is 6.5 hm³ on average and there have been no flow measurements in middle and lower reaches, the total groundwater annual recharge still remains unknown, but it may not exceed 20 hm³ on average. Furthermore, karstic formations expand below the Asopos aquifer increasing groundwater losses (Giannouloupolous 2008), as well as the inaccuracy of available calculations. According to data available from Giannouloupolous (2008) and Karavokyris et al. (2008), the maximum volume of groundwater used for irrigation, public water supply and industry in 2007 did not exceed 11 hm³, until the water quality problem emerged. Today, only irrigation (1–1.5 hm³) and an unknown fraction

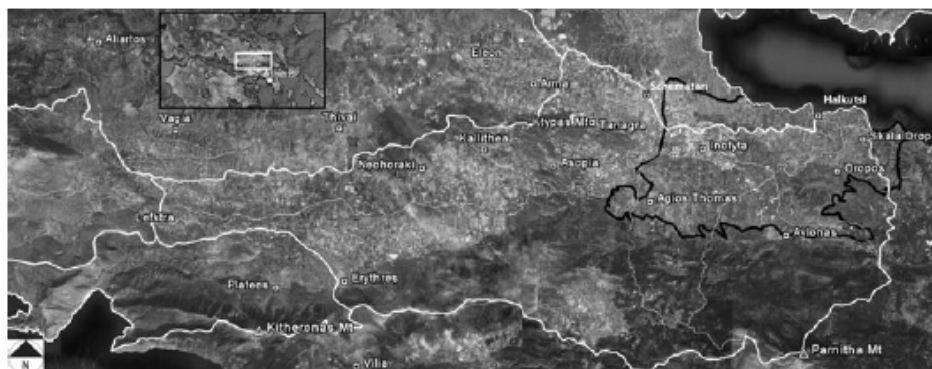


Fig. 1 Asopos river basin terrain plan view with nested orientation map. Thick white lines: watersheds; thin white lines: Asopos river and tributaries; black line: Asopos middle and lower reaches aquifer boundary (includes semi-pervious quaternary and neogene formations which are considered related to Asopos river); white rectangles: towns; white triangles: mountains; dark areas: sea [Source: Google Earth 2010; Giannouloupolos 2008. Image processed by authors]

720 km² and the main stream length is 75 km, starting from Lefktra plateau at the north side of Kithironas Mountain up to the river delta near the town of Oropos.

From a hydrogeological point of view, 55% of the river basin area is covered by semi-pervious Neogene-Quaternary formations, 41% of the basin is covered by highly pervious calcite formations and 4% is covered by impervious formations (Dounas et al. 1978 as referred to in Massoura 2008; Massoura 2008). Spring flow is very limited and widespread karstic formations convert precipitation to direct infiltration further limiting surface water flow. Thus, most of the river water flow accounts for raw or semi-processed industrial or domestic effluents. In dry season, there is no significant water flow and at the river delta the sea has intruded for many hundreds of meters (Giannouloupolos 2008). The groundwater of interest to this study is related to the semi-pervious water-bearing formations of the middle and lower reaches of the river basin, which are well differentiated from the rest of the basin hydrogeological formations. More specifically, they include a deep neogene aquifer, a pliocenic-pleistocenic conglomerates aquifer and quaternary formations in hydraulic contact to Asopos river. Although the hydrogeological behavior of these formations is not uniform, they cannot be easily distinguished from each other and that is why Karavokyris et al. (2008) consider them as one, herewith called the Asopos river aquifer. The area of this aquifer is about 150 km² and it is located at the eastern part of the river basin. Very recently, Stamatis et al. (2011) studied the hydrogeology and hydrochemistry of Oropos-Kalamos basin, which includes the southeastern part of Asopos river aquifer, as well as other aquifers further to the south.

Groundwater recharge from direct infiltration has been estimated to be between 10 hm³ and 16.5 hm³ and there is also an unknown amount of river water that infiltrates through pervious riverbed zones (Morfis 1995 in Giannouloupolos 2008; Karavokyris et al. 2008). Since annual water flow from upper reaches is 6.5 hm³ on average and there have been no flow measurements in middle and lower reaches, the total groundwater annual recharge still remains unknown, but it may not exceed 20 hm³ on average. Furthermore, karstic formations expand below the Asopos aquifer increasing groundwater losses (Giannouloupolos 2008), as well as the inaccuracy of available calculations. According to data available from Giannouloupolos (2008) and Karavokyris et al. (2008), the maximum volume of groundwater used for irrigation, public water supply and industry in 2007 did not exceed 11 hm³, until the water quality problem emerged. Today, only irrigation (1–1.5 hm³) and an unknown fraction

of industry needs are covered by Asopos' groundwater, since the Athens Water Supply and Sewerage Company (EYDAP S.A.) provided the public water supply and industrial networks with fresh water from alternative uncontaminated water sources.

The total number of industries in the unofficial Inofyta Industrial Area still remains unknown. Latest records (Massoura 2008) inform us of at least 407 licensed units discharging 0.3 to 3,000 m³/day of waste water each. According to Ziogas et al. (2009), 12,000 m³/day is a fair estimation of the total waste water emissions to the river, while there is a rough estimation of 660 kt solid waste and no estimation of wastewater disposed of on topsoil or in water wells, a practice which was widely accepted by local environmental authorities, until 2009 (Ziogas et al. 2009). As far as groundwater quality is concerned, Giannouloupoulos (2008) as well as previous researchers (recapitulated in Massoura 2008) have demonstrated that:

- NO₃ concentration values in most groundwater samples exceed the 50 mg/l limit, reaching 100 mg/l.
- NO₂ groundwater concentrations were also high. Pollution is attributed to fertilizers used in farm land covering areas not covered by settlements or industries.
- Total Cr exceeds the 50 µg/L limit of the Directive 98/83/EC (EU Council 1998), increasing from west to east, reaching 180 µg/L in the Oropos wider area (especially groundwater at the river delta).
- Cr(VI) concentration values show a spatial distribution similar to total Cr. Maximum values are around 150 µg/L, which many researchers (Massoura 2008; Vasilatos et al. 2008; Giannouloupoulos 2008) consider an indicator of industrial pollution.
- Other heavy metals (As, Pb, etc.) were present in significant concentrations in scattered wells, either close to the river or associated with known industrial waste emitters.
- Total Organic Carbon (TOC) concentrations were also high in various polluted wells.

Focusing on Cr(VI), Vasilatos et al. (2008) argue that anthropogenic sources such as industries, farming and sewage are responsible for the current levels of groundwater contamination stressing that "*the absence of any significant correlation between Cr(VI) and Mg, Fe or Si is consistent with the anthropogenic origin of the hexavalent chromium*" in the area. On the other hand, Stamatis et al. (2011) consider increased concentrations of total Cr and Cr(VI) a combination of both natural (ultrabasic rock masses and ultrabasic fragments within Neogene–Quaternary deposits) and anthropogenic sources. More specifically they argue that in the wider region there are Cr-bearing ultrabasic rocks contributing to the Cr(III) loads in alluvial deposits; Cr(III) under favorable conditions (e.g. existence of NO₃ ions) is transformed to Cr(VI).

The resulting situation can be described briefly as extremely stressing to clean water resources availability. In local settlements (Agios Thomas, Inofyta, Oropos, Halkutsi, etc.) residents have ceased drinking tap water, and many of them do not use it to cover their domestic needs (house cleaning, personal hygiene etc). Farmers, on the other hand, are been accused of ignoring the problem and of providing the market with products (especially roots) that are enriched in harmful heavy metals (Kirkillis et al. 2010).

3 Methodology

3.1 Literature Review

The contingent valuation method (CVM) has been in use for over 40 years and is perhaps the most frequently and widely applied stated preference valuation technique (Carson

2004). The method has two advantages over indirect methods, i.e. it is capable of capturing non-use values and, in principle, CVM answers go directly to the theoretically corrected measures of utility changes (Perman et al. 2003). The overall process has significantly improved as other relative scientific fields have shown considerable improvements (e.g. Bateman and Willis 1996; Bjornstad and Kahn 1996; Carson et al. 1996). On the other hand, the method has been the subject of a continuous debate due to its hypothetical character and its biases (e.g. Diamond and Hausman 1994; Navrud and Pruckner 1997; Ajzen et al. 2004; Pemberton et al. 2010).

As far as groundwater is concerned, the application of CVM has been wide-spread during the 1990s in the USA. As National Research Council (1997) reports, the method was recognized by the authorities, such as EPA's Science Advisory Board at both state and national level. Parallel to the USA, economists in Europe also acknowledged the need for environmental valuation (Press and Söderqvist 1998; Stenger and Willinger 1998) and recently there is a new tendency for improving its application to water and groundwater valuation (Hasler et al. 2005; Aulong and Rinaudo 2008). Applications of CVM are also met in the literature of other countries like Canada (Traore et al. 1999), China (Wei et al. 2006), Philippines (Martinez and Prantilla 2007), Jordan (Salman and Al-Karablieh 2004), Iran (Khorshiddoust 2004), etc.

The empirical results diverge. For example, Lyttle-N'Guessan (2003) showed that residents (both users and non-users) in the USA were willing to pay for protecting the groundwater table from nitrate pollution between 52\$ and 61\$ annually (in 2003 prices), depending on the payment vehicle. In a similar CVM survey in China North Plain by Wei et al. (2006) concluded that WTP was as low as 1.26 Yuan per household per year (2006 prices), that is about 0.13€ per household. They attributed this low value to the respondents' low income level as well as to their low educational level. In all the above-mentioned cases, groundwater protection under valuation was pro-active since the aquifers were reported to be in a rather acceptable quality and quantity status. As regards European studies, Hasler et al. (2005) found that households in Denmark were willing to pay an annual amount of 106€ for the protection of groundwater quality compared to an average annual income equivalent to at least 42,294€ (2005 prices). Stenger and Willinger (1998) estimated that households in France were willing to contribute on average 94.60€ per year to protect the Alsatian aquifer, compared to an average annual income equivalent to 22,612€ (1999 prices). The estimated WTP was much greater in Italy (Press and Söderqvist 1998), where annual WTP was between 215€ and 231€, compared to an average annual income of at least 18,580€ (1998 prices). In all cases, willingness to contribute was influenced by demographic characteristics such as age, income, and education, as well as environmental attitudes and beliefs.

Focusing on Greece, there has not been any attempt to estimate the lost value of a polluted aquifer as a resource for either its use or non-use value, although quite a few valuation studies of water services have been conducted. Mallios (2005) elicited the value of irrigation water from farmers via both Hedonic Pricing and CVM approaches. The estimated mean value was between 220€ and 350€ per ha (total area 14,451 ha), depending on the applied statistical model. Genius and Tsagarakis (2006) studied the WTP of Heraklion residents (a town in Crete Island) for the implementation of projects that would lead to a continuous water supply. On average, respondents were willing to pay an additional 42.6% of their 3-month bill for the proposed plan, which was equal to 55.2€ per household per year. In another town of Crete Island, namely Rethymno, Genius et al. (2008) elicited residents' WTP, expressed as a percentage increase in the water bill for implementing appropriate projects to avoid shortages and improve tap water quality. The

study concluded that mean WTP of Rethymno residents was 17.67% over their water bill (quarterly billing, 2005 prices), which is equivalent to 42.6 € per household per year. There is no direct estimation of water resource value and the resource itself was reported as a mixture of groundwater, surface water and recycled water from the municipality waste water treatment plant. Other studies refer to valuation of recycled water (Menegaki et al. 2007), coastal waters (Kontogianni et al. 2003; Jones et al. 2008) and wetlands (Birol et al. 2006).

3.2 Survey Design—Data Collection

CVM answers were collected from a sample of 310 households by personal interviews and the response rate was about 65%. According to Pearce and Özdemiroglu (2002) for every data collection method there are advantages and disadvantages. Surveys based on personal interviews are more costly and time-consuming but elicited lower percentage of denials. Parallel to this, personal interviews are highly flexible and provide the greatest sample control. The population of interest comprised all households of the Inofyta, Agios Thomas, Oropos and Halkutsi settlements. Respondents were collected randomly from town-maps with a probability proportional to the total number of households in each town on the basis of the most previous available national census data of March 18, 2001 (ELSTAT 2010). The population of the surveyed area is 15,100 people, organized in 5,025 households. Given the described probability sampling procedure, the sample is considered to be representative of the population. Small deviations between census data for the area and sample demographics are related to denials which lead to adjustments on the initial selection of households, especially among older respondents and women respondents.

The survey used a questionnaire which consisted of three parts:

- (a) a set of questions concerning the state of environment in general and of groundwater in particular.
- (b) a set of questions regarding groundwater valuation
- (c) a set of typical demographic notes, e.g. sex, age, family status, annual income etc.

The first part included 17 questions grouped in three different categories. The first group of questions aimed at investigating attitudes towards current environmental conditions. The respondents were asked to identify and rate the most important environmental problems. The second part focused on groundwater and it concerned impacts of contamination to society and themselves. The third part regarded the necessity of remediation measures and their nature. Respondents were asked to rate this necessity (if any), define whether measures already taken had been effective, and define the role of themselves and the State.

The second part included a description of a hypothetical (although realistic) remediation scenario, which referred to a “*voluntary monthly contribution to a new organization that would involve scientists, residents and local environmental organizations with the authority to take measures and remediate groundwater pollution for the next 10 years*”, as the payment vehicle.

Four questions were asked concerning the valuation of groundwater remediation. Firstly, there was a binary question for a voluntary subsidy to the hypothetical organization. Secondly, for those voting positively, there was an open-ended bid question. Finally, there were two follow-up questions, one for those respondents with a positive and one for those with a negative answer to the binary question. The

former were asked to identify the fraction of their bid for direct use (use value), for future generations (bequest value) and for the nature's well functioning (existence value). The latter were asked the reason of their denial, in an attempt to separate 'protest' and 'true zeros'.

The third part was meant to obtain demographic information (census data) of the respondents (Table 1). At the end, there was a secondary short questionnaire for the interviewer, where he/she had to answer 4 questions regarding the sincerity, the apparent economic status and the reliability of each respondent.

Table 1 Sample demographics

Variable	Cases	Relative frequency
Place of residence	Inofyta-Ag.Thomas	48%
	Oropos-Halkutsi	52%
Gender	Women	40%
	Men	60%
Age	Less than 40	48%
	Between 40 and 60	33%
	More than 60	19%
Marital status	Married	65%
	Not married	33%
	Divorced/Widowers	2%
Employment status	Employed	74%
	Unemployed	1%
	Pensioners	13%
	Students	8%
	Housekeepers	4%
Education	No education	2.6%
	Primary school	10.6%
	Secondary School	18.4%
	High school	35.8%
	Technical High school	11.9%
	Technological Educational Institute	8.4%
	University	11.3%
	Postgraduate studies	0.6%
(Not available)	0.4%	
Income	Less than 9,000	3.2%
	9,000 to 13,000	4.8%
	13,000 to 17,500	10.3%
	17,500 to 21,500	13.2%
	21,500 to 26,500	24.5%
	26,500 to 33,500	31.3%
	33,500 to 42,500	9.7%
	More than 42,500	1.9%
(Not available)	1.1%	

4 Survey Results

4.1 Respondents' Beliefs and Characteristics

Approximately 70% of the respondents believe that the environment in their area is in a 'very bad' condition. About 65% of the respondents consider the Asopos river basin water pollution as the main environmental problem in the area, while half of them believe it is mainly a groundwater pollution problem. Regarding groundwater, about 70% of the respondents today use it for garden irrigation, 42% use it for regular household activities and only 18% use it for potable water (76% consume bottled water). At the same time, almost 75% of the respondents believe that its condition is 'very bad'. In contrast, more than 86% of the respondents used water in all above-mentioned ways in the past. About 99% of the respondents have been informed about the Asopos river basin water problem from the mass media or from local gatherings, and 88% believe that the problem at hand constitutes a major issue for the area. As the main cause of the problem, the respondents suggest the local industries (94%), and as secondary cause agriculture (26%) and inappropriate effluents management (16%).

Concerning the local impacts of the problem, about 87% of the respondents believe that public health has been damaged, 95% believe that there are economic impacts to the households and the local market, 92% conclude that the local ecosystem has been damaged, while 77% claim that the quality of agricultural products is affected and only 39% has the same opinion about the quality of industrial products. Concerning the need for remediation measures, 85% believe that remediation is totally necessary, but 91% are 'a little' or 'not at all' satisfied by the actions taken so far by the government. This is the reason why 92% of the respondents believe that active participation on behalf of the local residents can contribute to the solution of the problem ('great contribution': 59%, 'moderate contribution': 33%).

As a first step, all the respondents were required to answer a binary question and express positive (Yes) or negative (No) WTP, and as a second step they were required to state their true WTP amount. The elicited value was zero for 124 respondents (40%), 81 of which were protest bids (i.e. 65% of 'zero answers') according to their answers to a follow-up question which explored the cause of denial. The prevailing reason was that 'the government and/or the polluters should pay' for remediation, since they bear responsibility for the pollution. It should be noted that mistrust to the proposed payment vehicle has been considered as lack of reliability of the virtual "market" and was not recorded as a protest. The rest of the respondents (186 or 60%) offered more than 5€ up to 200€ per month for the next 10 years.

4.2 Non Parametric Estimation of WTP

4.2.1 Analysis of Outliers

According to Dalmau-Matarrodona and Puig-Junoy (2001), outliers are one of the 4 forms of non-respondents. They are "either low income respondents who gave WTP amounts representing an implausibly large percentage of their income, or upper-income respondents who gave a very low WTP, although their answers to other questions indicated strong demand for the good". Outliers frequently but not always seem to be influential, but not all influential observations are outliers. According to Thomson (1991), outliers should be defined relative to an assumed model and correct identification of outliers presupposes a

Table 2 Mean WTP values according to various estimation methodologies

Estimation approach	Mean WTP (€)	Median WTP (€)
Full sample (incl. zero bids)	21.7	20.0
Full sample (excl. zero bids)	36.1	30.0
Sample excl. zero bids and outliers	34.9	30.0
Kaplan-Meier survival function (incl. zero bids)	20.0	15.0
Mixed model parametric estimation (no covariates)	21.0	18.3
Mixed model parametric estimation (with covariates)	19.9	18.5

reasonable amount of confidence in that model. Furthermore, subjective judgment plays an important role in deciding whether the sample contains observations that are sufficiently unusual to warrant outlier analysis. In this case, outlier analysis was based on a two-step approach: (a) analysis of bids versus income, under the assumption that WTP cannot exceed ability-to-pay (Bateman et al. 2002) which resulted in a new variable and (b) simple statistical definition of outliers in this new variable, using graphs, box-plots and stem-and-leaf histograms.

The assumed hypothesis was that bids should not exceed a certain fraction of income, thus the ratio of annual WTP by income was examined as a new variable. The analysis showed that there were 11 bids, ranging from 20€ to 200€, for which the ratio variable had irrationally high values compared to the rest of the sample. Based on standard outlier analysis tools, these values, ranging from 3.9% to 18.5% were excluded from the analyses as outliers. The statistical mean and median WTP, excluding zero-bids and outliers are 34.9€ and 30.0€, respectively (Table 2).

4.2.2 Kaplan-Meier Estimator

An empirical approach towards estimating the distribution of WTP responses was used, namely the Kaplan-Meier product limit estimator (Bateman et al. 2002). The mean WTP value was calculated by the following equation:

$$\bar{C} = \sum_{j=0}^J \hat{S}(C_j) \cdot [C_{j+1} - C_j] \quad (1)$$

Where

- \bar{C} the mean WTP value
- C_j the ordered WTP values from lowest to highest. C_0 is equal to zero and C_J is the largest WTP value in the sample
- $\hat{S}(C_j)$ the empirical estimate of the survivor function at each of the C_j

The median value was also calculated to the point at which the survivor function reached a probability of 0.5. The mean and median WTP values are equal to 20€ and 15€, respectively (Table 2).

4.3 Parametric Estimation of WTP

According to Bateman et al. (2002), the suggested way to identify the role of the zero-bids to the WTP distribution is either to assign a probability p to zero (a 'spike') or model zero-

bids in an alternative way. In this analysis, the parametric estimation of WTP values followed the method proposed by Reiser and Shechter (1999), which is an extended spike model approach introduced by Kriström (1997), i.e. a mixture model implying that the population of interest can be considered to be composed of two sub-populations. One sub-population is not willing to pay at all for the good in question, while the other sub-population is willing to pay and has a continuous WTP distribution.

Considering WTP answers without involving covariate information, let p indicate the probability that an individual chosen at random has $WTP=0$ and let $F(x)$, $x>0$ symbolize the continuous cumulative distribution function (cdf) for the sub-population willing to pay. The cdf for an open-ended response w is, as follows:

$$P(WTP < w) = \begin{cases} 0, & w < 0 \\ p, & w = 0 \\ p + (1 - p)F(w), & w > 0 \end{cases} \tag{2}$$

For an observed random sample of n individuals, $\delta_i=1$, if the i -th individual's observed WTP is zero and 0 otherwise (i.e. $w_i>0$). The likelihood function can be written as proportional to:

$$\prod_{i=1}^n p^{\delta_i} [(1 - p)f(w_i)]^{1-\delta_i} = \prod_{i=1}^n p^{\delta_i} (1 - p)^{1-\delta_i} \prod_{w_i>0} f(w_i) \tag{3}$$

where f is obtained as the derivative of F and $\prod_{w_i>0}$ represents the product taken over all individuals with observed $WTP>0$.

Reiser and Shechter's method suggests breaking up the likelihood function into two separate parts, which can be maximized separately to provide maximum likelihood estimates of the unknown parameters, i.e.

$$\prod_{i=1}^n p^{\delta_i} (1 - p)^{1-\delta_i} \tag{4a}$$

and

$$\prod_{w_i>0} f(w_i) \tag{4b}$$

Maximizing (4a) it comes out that $\hat{p} = \frac{\sum \delta_i}{n}$, which is the observed zero answers provided by the sample. In order to maximize (4b), an appropriate distribution for F should be selected (e.g. lognormal, Weibull, etc.). In the case studied, it was found that positive WTP values follow the lognormal distribution, with:

$$F(z) = \Phi\left(\frac{\log z - \mu}{\sigma}\right) \text{ and } \Phi(t) = \int_{-\infty}^t \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du \tag{5}$$

From (2) and (5), the mean and median WTP values can be estimated, as follows (Bateman et al. 2002):

$$Mean = (1 - p)e^{\mu + \sigma^2/2} \tag{6a}$$

$$Median = \begin{cases} (1 - p)e^{\mu}, & p < \frac{1}{2} \\ 0, & p \geq \frac{1}{2} \end{cases} \tag{6b}$$

By MLE (Wessa 2008; Venables and Ripley 2002), μ and σ were calculated to 3.418, and 0.524 respectively, and then by substituting the estimated p (which was found equal to 40%), μ and σ to (6a) and (6b), the mean and median WTP values were computed to 21.0€ and 18.3€, correspondingly (Table 2).

4.4 WTP Determinants

The key concepts were:

- (a) to model WTP answers, connecting them to census and opinion variables
- (b) to model WTP bids, connecting them to opinion variables and variables that are supposed to have an influence on stated WTP amounts.

Towards this direction, the model of Reiser and Shechter (1999) described in Section 4.3 was applied using information variables that could affect the parameters in the distribution F and p . Both F and p change with the individual i , as his or her preferences and characteristics change. Introducing the subscript i on p , F (and f), the first part of the likelihood function (Eq. 4a) can be estimated using a logistic regression (logit) model calibrated to interpret the response to the binary WTP question according to census and opinion variables. The second part of the likelihood function (Eq. 4b) consists of optimizing the cumulative distribution function F (and f) of the sub-population that is willing to pay anything. In this estimation, a general empirical linear regression model based on a lognormal bid function was used.

4.4.1 The Binary Question

The analysis aimed at connecting the answer to the WTP binary question with answers to various other questions and census information, such as gender, age, educational level, income, place of residence, etc. The model calibration results (Table 3) illustrated that consistency occurred in terms of the anticipated signs of coefficients.

More explicitly, bid probability depends on the proximity of residence to the directly polluted aquifer (Inofyta) and it is proportional to the degree of dissatisfaction from the state's remediation actions, the strength of belief to public action, the acquaintance with people experiencing health problems connected to the pollution groundwater. People who believe that polluted groundwater damages the ecosystem are also more likely to place a positive bid. It was somewhat unexpected, that people who didn't use groundwater in the past are more likely to place a positive bid, although this finding coincides with the results obtained from the analysis of use and non-use values.

4.4.2 The Bid Function

The empirical model used is based on a bid function (Bateman et al. 2002), i.e. a function that relates WTP with variables that are supposed to have an influence on stated WTP amounts, as follows:

$$WTP = f(x_i, \beta, \sigma, \varepsilon_i) \quad (7)$$

where: x_i is a vector of the selected explanatory variables of respondent i , β is the estimated coefficient of corresponding explanatory variables, σ is a variance parameter, and ε_i is a random error component with mean zero.

Table 3 Binary logit model

Variable	b	Description of variables
LIFECCHANGE	1.034 ^a	Did you experience changes in your everyday life due to Asopos groundwater pollution? [YES/NO]
TOWN		Town of Residence [1:Inofyta, 2:Oropos, 3:Halkutsi, 4:Ag.Thomas]
TOWN (1)	1.979	
TOWN (2)	2.165	
TOWN (3)	1.610	
ECOLIMPACT	3.253 ^b	In your opinion, are there significant negative impacts from Asopos' area pollution to the local ecosystem? [1:YES / 0:NO]
HEALTHPROB	0.931	Do you personally know cases of individuals who have experience today or in the past health problems, because of the Asopos' area pollution? [1:YES or NOT SURE / 0: NO]
CITINV	2.085 ^b	According to your opinion, to what degree could citizens' public participation and action contribute to the problem remediation? [1: not at all, 2: low degree, 3: high degree]
STATEACTION	-0.638	Are you satisfied by the State's actions to tackle the problem so far? [1:Not at all, 2: a little, 3: enough,4: totally]
OLDGROUND	-2.788 ^b	Did you use groundwater as potable/cooking water? [1:YES / 0:NO]
AGECLASS	-0.293 ^b	Age [17-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70, 70+]
Constant	-7.236	
Observations	301	
-2LL	241.638	
Pseudo R ²	56.1%	

^aSignificant at 95% level, ^b Significant at 99% level

A lognormal regression model was used considering only positive WTP values. Statistically significant variables, as well as respective coefficients, are presented in Table 4. As in the case of the binary logit model, the compatibility of the coefficients signs with expected relation between the bids and the variables is indicative of model credibility. To wit, the bid is greater if an individual lives in the town of Inofyta and the amount of each bid is proportional to:

- the considered magnitude of the pollution problem
- the considered necessity of measures
- the dissatisfaction about the state's action
- the anticipated quality status of groundwater in the area
- the total household income per year

The average WTP per household per month, given that zero bids predicted by the binary model account for 37% (=p) of the responses, equals to 19.9 € and the median WTP to 18.5 €, respectively.

4.5 Non-use Values of Groundwater

According to Carson and Hanemann (2005), there are four types of values recognized in environmental goods and natural resources, namely use value, existence value, bequest value and option value. According to McClelland et al. (1992), as well as other researchers (e.g. Lazo et al. 1997; Loomis 2006), non-use values include existence and bequest values.

Table 4 Bid function model

Variable	b	Description of variables
GWSTATUS	-0.078	How would you describe today the state of groundwater in your area? [Very Good, Good, Moderate, Bad, Very Bad]
TOWN(1)	0.213 ^b	Town of residence: Inofyta [YES/NO]
ASOPROB	0.237 ^b	In your opinion, the Asopos Issue for your area is...[very big problem, big problem, neither big or small problem, small problem, no problem]
MEASURES	0.140	Do you consider the adoption measures for Asopos groundwater protection [Absolutely necessary, necessary, a little necessary, not necessary at all]
STATEACTION	-0.262 ^b	Are you satisfied by the State's actions to tackle the problem so far? [Totally, enough, a little, not at all]
INCOME	0.161 ^b	Total income of all household members [1–8 i.e.: <9, 9–13, 13–17.5, 17.5–21.5, 21.5–26.5, 26.5–33.5, 33.5–42.5, >42.5 in k€]
Constant	1.117	
Observations	175	
Adj. R ²	44.6%	

^aSignificant at 95% level, ^b Significant at 99% level

The Committee on Valuing Ground Water (1997) has acknowledged that non use values are part of the TEV of groundwater and that CVM is the only technique available for assessing these values. Since then, of course, the development of Choice modeling has also significantly contributed to estimation of non use values (Loomis 2006). In McClelland et al. (1992) three different methodologies are proposed for estimating non use values via the CVM survey:

- Percent split approach: the respondents are asked to provide the percentage of their WTP (which is considered equal to TEV) that they think it describes best the bequest and existence values.
- Scenario difference approach: sets of respondents are presented with one of two scenarios. The 1st scenario vehicle implies only use values and the 2nd scenario vehicle implies TEV. The difference between estimated WTP is an estimation of non use values.
- Extrapolation approach: the survey asks respondents on their WTP for the complete groundwater remediation for different levels of water shortage (e.g. 10%, 40%, or 70%). The extrapolation of WTP to 0% water shortage is considered the non use value of groundwater.

In the present study the first approach was employed. To this effect, after placing a bid, respondents were asked to distribute this bid into:

- Fraction A (%) for achieving groundwater availability for immediate use (use value)
- Fraction B (%) for achieving good quality groundwater availability for future generations (non-use value, i.e. bequest value)
- Fraction C (%) for achieving good quality groundwater availability for the preservation of the natural ecosystem (non-use value, i.e. existence value)

The average values elicited were, as follows:

- Fraction A: 31%
- Fraction B: 40%
- Fraction C: 29%

The answers provided indicate that the respondents who are willing to pay hold existence values for the environmental good equal to 30% of their bids and bequest values equal to 40% of their bids. In Kaoru (1993), the elicited fraction of existence value over TEV for water quality improvements in three coastal ponds on the island of Martha's Vineyard was about 60%, while for option value alone it was 15%. In the case study by McClelland et al. (1992), which is particularly relevant to groundwater, the estimated non-use value was equal to 21% of TEV. Considering bequest and existence fraction total of 69%, it appears to be in agreement with Kaoru (1993) but not with McClelland et al. (1992).

5 Discussion and Conclusions

The paper illustrates the results of a survey carried out in Greece towards valuing the environmental damage to a groundwater system that has foregone the ability to provide adequate services to both humans and the ecosystem. According to the authors' knowledge, this is the first attempt to estimate the TEV of an aquifer using environmental valuation approaches.

According to the survey, factors influencing the answer to the binary question preceding WTP involve socioeconomic and census characteristics, e.g. changes in everyday life, belief in public participation, past use of groundwater as potable/cooking water, age, etc. The same stands for the WTP bids that seem to be influenced by factors, such as the general perception of the state of the environment, the specific perception of the state of groundwater in the area, the satisfaction by the State's actions to tackle pollution, the income of the respondent, etc. The above-mentioned census variables (i.e. age and income) are the most often met in relevant literature (e.g. Hasler et al. 2005; Stenger and Willinger 1998; Wei et al. 2006) and are thought to be, among other, key influential factors of respondents' WTP. In general, the explanatory variables of the binary and the bid function model do not coincide. Yet, there is no requirement for any correspondence between the variables included in the two models (Reiser and Shechter 1999; Willis et al. 2005).

Households' WTP for the remediation of polluted groundwater in the area of interest ranges between 180€ and 239€ per household per year. The 31% of the elicited value refers to the use value, i.e. between 55€ and 74€ per household per year. Regarding non-use value, this is estimated to be 69% of the elicited value, i.e. between 124€ and 165€. Since there is no other precedent of non-use value estimation in Greece, this amount, its rationale and the importance it bears for decision makers should be further investigated in the future.

As far as the estimated WTP is concerned, data from other European countries and similar surveys in Greece (Table 5) show that WTP per annum below 1% of annual income should be rather expected, although there are cases with greater amounts. The present study elicits a value of 1.0% that is compatible to the high level loss of the resource, the latter being a characteristic that is absent from the other studies.

So far, in order to avert the negative impacts of poor quality groundwater, two alternative ways were utilized by the public and the State. Individuals on their own accord have substituted groundwater with bottled water. Considering consumption of 3 l per capita per day for a certain fraction of the population elicited by the survey (77% of Inofyta-Agios Thomas towns inhabitants and 56% of all other inhabitants), the average annual expense per household (private replacement cost) was around 750 € (2009 prices), that is 3 times larger than the upper total value elicited from the survey. The expense that the State has made (public replacement cost) in order to connect the public water supply network of Inofyta-Agios Thomas towns and industries to the network of EYDAP S.A. was (in 2009 prices adapted by authors) about 2.12 M

References

- Ajzen I, Brown TC, Carvajal F (2004) Explaining the discrepancy between intentions and actions: the case of hypothetical bias in contingent valuation. *Pers Soc Psychol Bull* 30(9):1108–1121
- Arouna A, Dabbert S (2010) Determinants of domestic water use by rural households without access to private improved water sources in Benin: a seemingly unrelated tobit approach. *Water Resour Manage* 24:1381–1398. doi:10.1007/s11269-009-9504-4
- Aulong S, Rinaudo JD (2008) Assessing the benefits of different groundwater protection levels: results and lessons learnt from a contingent valuation survey in the Upper Rhine valley aquifer, France. XIVth IWR World Water Congress. <http://www.iwra.org/congress2008/>. Accessed 25 January 2011.
- Bateman I, Willis K (1996) Introduction and overview. In: Bateman JJ, Willis KG (eds) *Valuing environmental preferences: theory and practice of the contingent valuation method in the US, EU and developing countries*. Oxford University Press, New York, pp 1–16
- Bateman et al. (2002) *Economic valuation with stated preference techniques: a manual*. Department for Transport, Edward Elgar Publishing, Inc.
- Bino E, Karousakis K, Koundouri P (2006) Using economic valuation techniques to inform water resources management: a survey and critical appraisal of available techniques and an application. *Sci Total Environ* 365:105–122
- Bjornstad D, Kahn J (1996) The contingent valuation of environmental resources: methodological issues and research needs. Edward Elgar, Cheltenham
- Carreira PM, Marques JM, Pina A, Gomes AM, Fernandes P, Santo F (2010) Groundwater assessment at Santiago Island (Cabo Verde): a multidisciplinary approach to a recurring source of water supply. *Water Resour Manage* 24:1139–1159. doi:10.1007/s11269-009-9489-z
- Carson RT (2004) *Contingent valuation—A comprehensive bibliography and history*. Edward Elgar Publishing, Cheltenham
- Carson RT, Hanemann WM (2005) Chapter 17 contingent valuation. In: Maler KG, Vincent JR (eds) *Handb Environ Econ* 2: 821–936.
- Carson RT, Flores NE, Martin KM, Wright JL (1996) Contingent valuation and revealed preference methodologies: comparing the estimates for quasi-public goods. *Land Econ* 72:80–99
- Committee on Valuing Ground Water (1997) *Valuing groundwater: economic concepts and approaches*. National Academy Press, Washington
- Dalmáu-Matarrodona E, Puig-Junoy J (2001) Assessing health effects in contingent valuation surveys: Some practical problems. In: Pinto L, Lopez-Casasnovas G, Ortun V (eds) *Economic valuation - from theory to practice*. Elsevier-Espana.
- Diamond PA, Hausman JA (1994) Contingent valuation: is some number better than no number? *J Econ Perspect* 8(4):45–64
- Dounas A, Kallergis G, Morfis A, Pagounis M (1978) Hydrogeological study of middle Asopos river basin. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens (in greek).
- ELSTAT (2010) Statistical Database. www.statistics.gr. Accessed 1 November 2010 (in greek).
- EU Council (1998) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. <http://rod.eionet.europa.eu/instruments/545>. Accessed 22 July 2011.
- GBWC (2010) Functions and values of Asopos river and Oropos' Lagoon: preliminary analysis. Greek Biotope/Wetland Centre. <http://www.aueb.gr/users/resaes/aswosproj.html>. Accessed 10 April 2011 (in greek).
- Genius M, Tsagarakis KP (2006) Water shortages and implied water quality: a contingent valuation study. *Water Resour Res* 42.
- Genius M, Hatzaki E, Kourouchelaki EM, Kouvakis G, Nikiforaki S, Tsagarakis P (2008) Evaluating consumers' willingness to pay for improved potable water quality and quantity. *Water Resour Manage* 22:1825–1834
- Giannouloupoulos P (2008) Hydrogeological – hydro-chemical survey of groundwater quality in the wider area of Asopos river basin, Viotia Prefecture. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens, Greece (in greek).
- Google Earth (2010). Asopos river basin images. <http://www.google.com/earth/index.html>. Accessed 8 October 2010.
- Hasler B, Lundhede T, Martinsen L, Neye S, Schou JS (2005) Valuation of groundwater protection versus water treatment in Denmark by Choice Experiments and Contingent valuation. Technical Report No. 543, National Environmental Research Institute (NERI), Ministry of the Environment, Denmark.
- John KH, Walsh RG, Moore CG (1992) Comparison of alternative nonmarket valuation methods for an economic assessment of a public program. *Ecol Econ* 5:179–196
- The Lost Value of Groundwater: Asopos River Basin, Central Greece 163
- Jones N, Sophoulis C, Malesios C (2008) Economic valuation of coastal water quality and protest responses: a case study in Mitilini, Greece. *J Socioecon* 37(6):2478–2491
- Kaoru Y (1993) Differentiating use and nonuse values for coastal pond water quality improvements. *Environ Resour Econ* 3:487–494
- Karavokyris J, Antonopoulos P, EPEM SA, Stavropoulos X (2008) Development of systems and tools for water resources management for Water Districts of Western Sterea Ellada, Epirus, Attica, Eastern Sterea Ellada and Thessaly. Technical Report, Ministry of Development (in greek).
- Khorshidoust AM (2004) Contingent Valuation in estimating the willingness to pay for environmental conservation in Tabriz, Iran. Scientific Information Database (SID), Environmental Studies No.36
- Kirkilis CG, Pasiadis IN, Miniadis-Meimaroglou S, Thomaidis NS, Zabetakis I (2010) Tracing the link between pollution and food production in the Asopos Area, Greece. Lecture in the 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD), 29/9–3/10/2010, Lesvos, Greece.
- Kontogianni A, Langford IH, Papandreou A, Skourtos M (2003) Social preferences for improving water quality: an economic analysis of benefits from wastewater treatment. *Water Resour Manage* 17:317–336
- Kristrom B (1997) Spike models in contingent valuation. *Am J Agric Econ* 79:1013–1023
- Lazo JK, McClelland GH, Schulze WD (1997) Economic theory and psychology of non-use values. *Land Econ* 73(3):358–371
- Loomis J (2006) Importance of including use and passive use values of river and lake restoration. *Journal of Contemporary Water Research and Education* 13:4–8
- Lytile-N'Guessan C (2003) An economic evaluation of nitrate in groundwater: a contingent valuation survey in Northwest Florida. Dissertation, College of Engineering Sciences, Technology and Agriculture, Florida A&M University.
- Mallios Z (2005) Irrigation water valuation with Contingent Valuation Method. PHD Thesis, University of Thessaloniki, Faculty of Engineering, School of Civil Engineering, Division of Hydraulics and Environmental Engineering (in greek).
- Martinez CP, Prantilla EB (2007) Economic valuation of the groundwater in Dumoy Aquifer. 10th National Convention on Statistics (NCS), ID: CPS-6. <http://www.nscb.gov.ph/nscs/10thNCS/papers/byAuthor.asp>. Accessed 25 January 2011.
- Massoura G (2008) Pollutant hydrochemistry in Asopos river basin. Dissertation. Agricultural University of Athens (in greek).
- McClelland GH et al. (1992). Methods for measuring non-use values: a contingent valuation study of groundwater cleanup. Technical Report (USEPA cooperative agreement #CR-815183). The Center for Economic Analysis, University of Colorado.
- Menegaki AN, Hanley N, Tsagarakis KP (2007) The social acceptability and valuation of recycled water in Crete: a study of consumers' and farmers' attitudes. *Ecol Econ* 2(1):7–18
- National Research Council (1997) *Valuing ground water: economic concepts and approaches*. National Academy Press, Washington, pp 90–92
- Navrud S, Pruckner G (1997) Environmental valuation—to use or not to use? *Environ Resour Econ* 10:1–26
- Pearce D, Özdemiroglu E (2002) *Economic Valuation With Stated Preference Techniques: Summary Guide*, Department for Transport, Local Government and the Regions, London, <http://www.communities.gov.uk/documents/corporate/pdf/146871.pdf>.
- Pemberton C, Emaline HC, Hazel PA (2010) Cultural bias in contingent valuation of copper mining in the Commonwealth of Dominica. *Ecol Econ* 70(1):19–23
- Perman R, Ma Y, McGilvray J, Common M (2003) *Natural Resource and Environmental Economics*, 3rd Edition, Pearson Education Limited.
- Press J, Söderqvist T (1998) Estimating the benefits of groundwater protection: a contingent valuation study in Milan. In: Swanson T, Vighi M (eds) *Regulating chemical accumulation in the environment*, Cambridge University Press, pp 121–182.
- Reiser B, Shechter M (1999) Incorporating zero values in the economic valuation of environmental program benefits. *Environmetr* 10:87–101
- Salman AZ, Al-Karablieh E (2004) Measuring the willingness of farmers to pay for groundwater in the highland areas of Jordan. *Agric Water Manag* 68:61–76
- Stamatis G, Alexakis D, Ganvroula D, Migros G (2011) Groundwater quality assessment in Oropos-Kalamos basin, Attica, Greece. *Environ Earth Sci*. doi:10.1007/s12665-011-0814-2

- Traore N, Amara N, Landry R (1999) Households' response to groundwater quality degradation. *Cah Econ Sociol Rural* 52.
- Vasilatos C, Megremi I, Economou-Iliopoulos M, Mitsis I (2008) Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva-Tanagra-Malakasa Basin, Greece. *Hell J Geosci* 43:57-66
- Venables WN, Ripley BD (2002) *Modern applied statistics with S*. Fourth edition, Springer.
- Wei Y, Davidson B, Chen D, White R, Li B, Zhang J (2006) Can contingent valuation be used to measure the in situ value of groundwater on the North China Plain? *Water Resour Manag* 21:1735-1749
- Wessa P (2008) Maximum-likelihood Lognormal Distribution Fitting (v1.0.2) in Free Statistics Software (v1.1.23-r6), Office for Research Development and Education. http://www.wessa.net/rwasp_fitdistrlnorm.wasp/.
- Willis KG, Powe NA, Garrod GD (2005) Estimating the value of improved street lighting: a factor analytical discrete choice approach. *Urban Stud* 42(12):2289-2303
- Ziogas C, Theochari C, Leivadaros R, Boura A, Pantelamas P, Papadopoulou M, Stamou A (2009) The Asopos river problem and proposals for its confrontation. TCG, Athens (in greek)