



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Διπλωματική Εργασία

*«Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης υπόγειων  
νερών και οφιολιθικών εδαφών στη  
διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου»*

**Κωνσταντίνου Χαράλαμπος**

**Αταλιώτη Αθηνά**

Επιβλέπων: Δανιήλ Μαμάης

Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολής Πολιτικών Μηχανικών

Αθήνα, Ιούλιος 2015





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία

*«Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης υπόγειων  
νερών και οφιολιθικών εδαφών στη  
διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου»*

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν δικής μας πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν, υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.





*Στους Γονείς μας,  
Σάββα και Ανδρεανή,  
Νεόφυτο και Χριστιάνα*



# Ευχαριστίες

Πρώτα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα καθηγητή μας, Αναπληρωτή καθηγητή Δανιήλ Μαμάη, τόσο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όσο και για τη συνεχή και καθημερινή παρουσία, καθοδήγηση και προθυμία σε επίλυση οποιασδήποτε απορίας μας κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της. Ευχαριστούμε επίσης τους συνεπιβλέποντες καθηγητές, Επίκουρο καθηγητή Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο και Αναπληρώτρια καθηγήτρια Χρυσόχου Μαρίζα που συμμετείχαν ενεργά στην παρακολούθηση της προόδου της παρούσας διπλωματικής εργασίας και η επιστημονική συνδρομή τους υπήρξε αποφασιστικής σημασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα θέλαμε να απευθύνουμε και στις Υποψήφιες Διδάκτορες, Αντωνίου Κορνηλία και Πανούση Ελένη των οποίων η βοήθεια υπήρξε σημαντικότερη στο εργαστήριο. Θα θέλαμε ακόμα να ευχαριστήσουμε όλους τους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για τη συνεχή βοήθειά τους αλλά και πιο συγκεκριμένα τη στήριξη του Κουρή Νικόλαου και του Ματζιάρη Γιάννη. Το συνεχές πνεύμα συνεργασίας που υπήρξε, αποτέλεσε μία από τις σημαντικότερες συμβολές στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ενώ οι ατελείωτες «νεκρές» ώρες στο εργαστήριο ήταν κάθε άλλο παρά νεκρές χάρη στην παρουσία των προαναφερόμενων.

Από τις ευχαριστίες μας δε θα μπορούσαν να λείπουν τόσο οι φίλοι μας όσο και οι γονείς μας, για τη συνεχή στήριξη που μας παρείχαν. Θέλουμε όλους να τους ευχαριστήσουμε για τη διακριτική τους παρουσία στο παρασκήνιο κάθε μας προσπάθειας, η οποία αποτέλεσε καίρια συμβολή στην ολοκλήρωση κάθε βήματος στη ζωή μας.

Μετά τιμής ,

Κωνσταντίνου Χαράλαμπος

Αταλιώτη Αθηνά

# Περίληψη

Στην Ελλάδα και στη λεκάνη απορροής του Ασωπού έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια νερά. Το γεγονός αυτό έχει προκαλέσει την ανησυχία καθώς το χρώμιο εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάει την τύχη του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά και διερευνάται η αλληλεπίδραση υπόγειων νερών και εδαφών στην διαθεσιμότητα του. Μελετάται πιο συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση υπόγειων νερών και του επιφανειακού πετρώματος ως προς την ύπαρξη και συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου. Οι περιοχές μελέτης είναι τα Οινόφυτα και το Σχηματάρι.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας και αναλόγως των ερωτημάτων που προέκυψαν και των σημείων τα οποία κρίθηκε σκόπιμο να αναλυθούν βαθύτερα, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα στήλης.

Σχετικά με την περίπτωση των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας έγινε διερεύνηση της διαθεσιμότητας του χρωμίου με τα σενάρια που αφορούν τα εξής:

- Επίδραση των επιπέδων νιτρικών ιόντων στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Επίδραση των επιπέδων φωσφορικών ιόντων στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Επίδραση του επιπέδου εξασθενούς χρωμίου στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας,
- Επίδραση ύπαρξης συγκέντρωσης σιδήρου στο έδαφος με τρία διαφορετικά εμπορικά προϊόντα που έχουν κυρίως βάση το σίδηρο σε αναλογίες 0,5 - 1,5%.

Όσον αφορά τα πειράματα στήλης, περιλαμβάνουν τα εξής:

- Ροή απεσταγμένου νερού από το έδαφος,
- Ροή διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 21mg/l,
- Ροή διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 1400mg/l,
- Ροή διαλύματος συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 40μg/l,
- Ροή διαλύματος απιονισμένου νερού με σίδηρο 3, 1% κ.β.,
- Ροή διαλύματος υφάλμυρου νερού (NaCl) με TDS ίδια με την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 1400mg/l

Τα είδη των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν είναι:

- Πειράματα Συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών
- Πειράματα με μια στήλη Διακοπτόμενης Ροής διάρκειας 8 ημερών
- Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών
- Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 7 ημερών

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Σύμφωνα με τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας που πραγματοποιήθηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής > 100mV), παρουσία οξυγόνου (DO>3mg/L) και σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 8) η επαφή του νερού στο έδαφος που περιέχει χρώμιο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0-55 µg/L. Η συγκέντρωση στου εξασθενούς χρωμίου που βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης κυμαίνεται ανάλογα με τις ειδικές συνθήκες του νερού (π.χ. συγκέντρωση ιόντων, διαθεσιμότητα χρωμίου στο έδαφος, κλπ.) μεταξύ 5-20µg/L. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με προηγούμενες έρευνες που έχουν γίνει στα υπόγεια νερά της ΛΑΠ Ασωπού που έχουν δείξει ότι η γεωγενής παρουσία χρωμίου στα υπόγεια νερά δεν υπερβαίνει τα 30-40µg/L ([www.charm-life.gr](http://www.charm-life.gr)).

Ακολούθως, η περιεκτικότητα εδάφους σε χρώμιο δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με το έδαφος. Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας δοκιμάστηκαν δυο εδάφη με σημαντική διαφορά στην περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Το έδαφος 1 σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF (Παράρτημα Α) δείχνει ότι το ολικό χρώμιο κυμαίνεται στην ποσότητα 300 ppm ενώ το έδαφος 2 αγγίζει τον αριθμό 1200 ppm. Παρά τη σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα του εδάφους 2 σε χρώμιο η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου σε νερό ήταν περίπου ίση αν όχι μεγαλύτερη στο έδαφος 1.

Στη συνέχεια, η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων άλλων ιόντων στο νερό φαίνεται να περιορίζει τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με το έδαφος όσον αφορά τα πειράματα στήλης. Συστηματικά παρατηρείται ότι μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εντοπίζεται κατά φθίνουσα σειρά σε: απιονισμένο νερό, νερό με συγκέντρωση φωσφορικών (PO<sub>4</sub>-P) ίση με 9,3mg/L, νερό με συγκέντρωση νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) 21mg/L, νερό με συγκέντρωση νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) 1400mg/L.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων στήλης επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων που έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις άλλων ιόντων περιορίζουν τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Εμφανίζεται και σε αυτά τα πειράματα ότι

όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων ελαττώνεται η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η συγκέντρωση ορθοφωσφορικών στο νερό σε συγκεντρώσεις 9,3mg/L δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με το έδαφος που κυμαίνεται, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, μεταξύ 10-30mg/L και είναι λίγο μικρότερη των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν στο απιονισμένο νερό που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν για νερό που περιέχει συγκεντρώσεις νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) 21mg/L. Η παρουσία νιτρικών δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη διαθεσιμότητα εξασθενούς χρωμίου στο νερό που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος.

Παρουσία πολύ αυξημένων συγκεντρώσεων νιτρικών (1400 mg/L) εμποδίζει κατά σημαντικό ποσοστό την απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου στο νερό που είναι σε επαφή με το έδαφος.

Χρησιμοποιώντας νερό με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 40mg/l τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το διαθέσιμο εξασθενές χρώμιο που εκλύεται από τα εδάφη είναι το ίδιο πρακτικά και δεν υπάρχει καμιά αλληλεπίδραση. Επιπλέον, μετά από χρονικό διάστημα 20 ημερών πλέον το εξασθενές χρώμιο φτάνει στα ίδια επίπεδα με το control. Συνεπώς, όχι μόνο το διαθέσιμο χρώμιο είναι το ίδιο αλλά στο τέλος γίνεται κάποιας μορφής προσρόφηση που οδηγεί σε πλέον χαμηλότερες τιμές (γύρω στα 20mg/l).

Πειράματα που έγιναν με αποστειρωμένα δείγματα καταδεικνύουν ότι στο πλαίσιο του συγκεκριμένου πειραματικού πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε η μικροβιακή ανάπτυξη δεν επηρέασε σημαντικά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται να περιορίζεται με το χρόνο και την επαφή του εδάφους με νερό απαλλαγμένο από εξασθενές χρώμιο. Σύμφωνα με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τακτική αλλαγή του νερού που ερχόταν σε επαφή με το έδαφος η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν συστηματικά μικρότερη από 10 mg/L. Σε πρακτικό επίπεδο το περιβαλλοντικό όφελος είναι σημαντικό καθώς τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η άρδευση με νερό απαλλαγμένο από χρώμιο περιορίζει την διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η κλασματοποίηση έδειξε ότι τελικώς, υπάρχουν κολλοειδή στερεά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο στο νερό ενώ το πραγματικό διαλυτό μέρος του εξασθενούς χρωμίου ήταν αρκετά μικρό σε ποσοστό. Με άλλα λόγια το μεγαλύτερο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου είναι δεσμευμένο σε κολλοειδή. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν αναλυτικότερα από αυτήν την παρατήρηση



είναι ότι όσον αφορά τα διαλύματα με απιονισμένο νερό το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο είναι μεγαλύτερο έναντι του αντίστοιχου των διαλυμάτων με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/l. Στο συνηθισμένο φάσμα pH του νερού (δηλαδή, 5-9) τα σωματίδια σχεδόν πάντα έχουν ένα αρνητικό επιφανειακό φορτίο. Λόγω του επιφανειακού τους φορτίου, τα σωματίδια σχηματίζουν αιωρήματα που είναι σταθερά και ανθεκτικά στη συσσωμάτωση. Αυτή η αποσταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε λόγω αύξησης της ιοντικής ισχύος, οδηγώντας σε μείωση του δυναμικού ζ και μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης του ηλεκτρικού διπλού στρώματος γύρω από τα σωματίδια, ή λόγω προσρόφησης συμπληρωματικών ιόντων για την εξουδετέρωση του φορτίου των σωματιδίων. Εδώ υπάρχει όντως μεγάλη ιοντική ισχύς συνεπώς ευνοείται η αποσταθεροποίηση που σημαίνει αύξηση των κολλοειδών και μείωση των TDS. Στην κλασματοποίηση όντως παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό κολλοειδών αφού το διαλυτό κομμάτι του εξασθενούς χρωμίου ήταν πρακτικά 0 σε αντίθεση με την περίπτωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό όπου υπήρχε κάποιο μέρος διαλυτού εξασθενούς χρωμίου έναντι του συνόλου.

Στα πειράματα στήλης η συνεχής ροή διαμέσου του εδάφους (δηλαδή η περίπτωση που η παροχή ήταν συνεχόμενη για 26 ώρες) μειώνει σταδιακά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό και σε λιγότερο από 6 ώρες η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό δεν υπερβαίνει τα 5 μg/L. Κατά συνέπεια στην περίπτωση συνεχούς άρδευσης η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι περιορισμένη. Αντίστοιχα τα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση διακοπτόμενης άρδευσης όπου μετά από μερικούς κύκλους άρδευσης η διαθέσιμη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο αρδευτικό νερό δεν υπερβαίνει τα 5 μg/L.

Τα πειράματα με στήλες που προσομοιώνουν την επαφή του αρδευτικού νερού με το επιφανειακό στρώμα του εδάφους περίπου 30 cm καταδεικνύουν ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που είναι σε συνεχή επαφή με το έδαφος δεν υπερβαίνει τα 5-10μg/L ακόμη και στην περίπτωση που το αρδευτικό νερό περιέχει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 40μg/L.

Εάν λάβουμε υπόψιν το ότι κατά την κλασματοποίηση αποδεικνύεται η ύπαρξη κολλοειδών θα μπορούσαμε να πούμε εδώ ότι ένα πιθανό και ίσως το επικρατέστερο σενάριο είναι ότι το κολλοειδές εξασθενές χρώμιο εγκλωβίζεται στο έδαφος αφού στο αντίστοιχο πείραμα στήλης με μια στήλη τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά. Σημειώνεται ότι τα 40μg/l εξασθενούς χρωμίου που εισάγονται στο σύστημα είναι διαλυτά και έτσι στην αρχή το έδαφος δεν έχει προλάβει να τα μετατρέψει σε κολλοειδή γι' αυτό και εξαρχής παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Τέλος, εξετάστηκε η χρήση σιδήρου της αγοράς με στόχο να μειωθεί το εξασθενές χρώμιο και να αναχθεί σε τρισθενές. Τα αποτελέσματα δείχνουν σε μικρό χρονικό διάστημα ο σίδηρος εξαντλείται και θα πρέπει να προστίθεται συνεχώς νέος σίδηρος.

# Extended Abstract

In Greece and especially in the runoff area of Asopos basin, in which, high concentrations of hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) were observed both on surface and underground water. The hexavalent chromium causes serious problems to public health. Therefore this observation caused anxiety both in public and to the scientific community.

This thesis was conducted due to the problem mentioned above. The rationale of this experiment was to investigate the behavior of  $\text{Cr}^{6+}$  in surface soil by sampling from specific areas of Asopos basin, more specifically Oinofyta and Shimatari. In particular, the interaction between the ground water and the surface pillar (sediment) was studied and the existence and the behavior of  $\text{Cr}^{6+}$  were examined.

Several experiments of incomplete batch test were conducted and when further analysis was required, column trials were conducted.

According to the incomplete batch test procedure, an analysis for the availability of chromium based on the following scenarios was conducted;

- The effect of nitrate concentration in water which contacts the soil
- The effect of phosphate concentration in water which comes in contact with the soil.
- The effect of  $\text{Cr}^{6+}$  concentration in water which comes in contact with the soil.
- The effect of microbial activity – microbes
- The effect of three products having as a main constituent iron (Fe) in the ratio of 0, 5 - 1, 5%, on the existence of Fe concentration in soil

The column trials consist the following;

- Distilled water flow from the ground/soil
- Solution flow consisting nitrates with a concentration of 21mg/l,
- Solution flow consisting nitrates with a concentration of 1400mg/l,
- Solution flow consisting  $\text{Cr}^{6+}$  with a concentration of 40 $\mu\text{g}$ /l,
- Solution flow with Deionized water consisting iron EHC 1%
- Solution flow consisting brackish water (NaCl) with TDS, as the case of nitrates solution with a concentration of 1400mg/l,

Types of experiments used;

- Experiments with 1 column, continuous flow with duration 26 hours
- Experiments with 1 columns, non-continuous flow with duration 8 days
- Experiments with 4 columns in series, continuous flow with duration 26 hours
- Experiments with 4 columns in series, continuous flow with duration 7 days

In the following section, there will be a reference about the conclusions from the experiments of the specific thesis project.

According to the batch tests, in which there are oxidation conditions (Redox>100 mV), with high levels of dissolved oxygen (DO> 3 mg/L) and in an alkaline environment (pH=8) , the occurrence of the water in the soil which contains chromium, reveals concentrations of the hexavalent chromium in a range of 0 to 55 ug/L. The concentration of the hexavalent chromium in the equilibrium level in the system soil- water varies according to the special conditions of the water (for example the concentration of the ions, availability of the hexavalent chromium etc.) between the values 5 to 20 ug/L. This conclusion is in the same direction with previous experiments in the Asopos basin which revealed that the native existence of chromium in underground waters does not exceed the values of 30 to 40ug/L ([www.charm-life.gr](http://www.charm-life.gr)).

According to the batch tests, in which there are oxidation conditions (Redox>100 mV), with high levels of dissolved oxygen (DO> 3 mg/L) and in an alkaline environment (pH=8) , the occurrence of the water in the soil which contains chromium, reveals concentrations of the hexavalent chromium in a range of 0 to 55 ug/L. The concentration of the hexavalent chromium in the equilibrium level in the system soil- water varies according to the special conditions of the water (for example the concentration of the ions, availability of the hexavalent chromium etc.) between the values 5 to 20 ug/L. This conclusion is in the same direction with previous experiments in the Asopos basin which revealed that the native existence of chromium in underground waters does not exceed the values of 30 to 40ug/L ([www.charm-life.gr](http://www.charm-life.gr)).

Next, the existence of reduced concentrations of other ions in the water seems to limit the availability of the hexavalent chromium in the water in the system water- topsoil. This is an observation from both batch tests and column tests. Systematically, from bigger to smaller concentration of hexavalent chromium it is observed that it follows this pattern:

- Water
- Phosphates (PO<sub>4</sub>-P) 9.3 mg/L
- Nitrates (NO<sub>3</sub>-N) 21mg/L
- Nitrates (NO<sub>3</sub>-N) 1400 mg/L

The results of the column tests confirm the results of the batch tests, which showed that the concentrations of other ions in the water limit the availability of the hexavalent chromium in the water. The more of the concentration of other ions the less of the concentration of the hexavalent chromium in the water.

The concentration of the phosphates of 9,3 mg/L does not seem to affect the concentration of the hexavalent chromium in the water in the system water-top soil. According to the type of the soil the concentration of it varies from 10 to 30ug/L and it is a little less in comparison with the values of the hexavalent chromium that was observed in the case of the deionized water.

The results of the water that contains phosphates and the water that contains nitrates (21 mg/L) were almost matched. The existence of nitrates in the water does not seem to affect the availability of the hexavalent chromium in the water in the system water- top soil.

On the contrary, the existence of increased concentrations of nitrates (1400 mg/L) prevents in a significant proportion the release of the hexavalent chromium in the water in the system water-topsoil.

By using, in the experiments, water that contains an initial concentration of hexavalent chromium 40ug/L, the results showed that the available hexavalent chromium which released from the two soils is the same with the case of the deionized water and there is not an interaction. Furthermore, after a 20 days period the concentration of the hexavalent chromium is the same with the control experiments. Therefore, not only the available hexavalent chromium is the same but in the end there is an adsorption that leads to lower values (20 ug/L approximately).

Another type of experiments which were presented in this thesis were the batch tests with sterile samples. This kind of experiments reveals that in the frame of the specific experimental protocol followed the microbial growth did not affect considerably the availability of the hexavalent chromium.

The availability of the hexavalent chromium seems to be limited in the pass of time and with the contact of the soil with water that does not contain hexavalent chromium. According to the tests in which there was a change of the water that was in the system water-topsoil, the concentration of the hexavalent chromium was systematically lower than 10 ug/L. The environmental benefit is significant due to the fact that the results show that the irrigation with water that does not contain chromium limits the availability of the hexavalent chromium in the water.

The fractionation revealed that there are colloid solids which contain hexavalent chromium in the water and on the contrary the real soluble part of the hexavalent chromium was small in proportion. That is to say, that the bigger proportion of the hexavalent chromium is reserved in colloids.

In the case of nitrates in a concentration of 1400mg/L the part of the colloid hexavalent chromium was even bigger. This can be explained with the theory of ionic strength. The bigger

the ionic strength, the bigger is the proportion of colloids and the lower Total Dissolved Solids (TDS).

In the column tests the continuous flow of the water in the soil (the supply that lasts 26 hours) reduces gradually the availability of the hexavalent chromium in the water and in a space less than 6 hours the concentration of the hexavalent chromium in the water does not exceeds the value of 5 ug/L. So, in the case of a continuous irrigation the availability of the hexavalent chromium is limited. The same results were observed in the case of the non-continuous flow. After some circles of irrigation the available concentration of the hexavalent chromium does not exceed the value of 5ug/L.

The column tests which simulate the contact of the irrigation water with the top soil (with height approximately 30cm) show that the concentration of the hexavalent chromium in the water in the system water-topsoil does not exceed the value of 10ug/L, even in the case of the water that contains an initial concentration of hexavalent chromium that is 40ug/L.

If we take into consideration that on the fractionation there are colloid solids, we can say that the most possible scenario is that the colloid hexavalent chromium is trapped in the soil. The soil behaves like a filter and it does not allow to the hexavalent chromium to leave the system. In the beginning of the column test there is an increase of the hexavalent chromium and that is because of the fact that the entrance of the system is soluble hexavalent chromium and it takes some time to turn it into colloid hexavalent chromium.

Finally, another part of the specific thesis was the examination of the usage of different types of ferrum and the aim was to reduce concentration of the hexavalent chromium and to reduce it to trivalent. The results show that quickly the iron becomes inactive and we have to replace it with new one.





# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	iii
Περίληψη .....	v
Extended Abstract.....	xi
Κατάλογος Πινάκων .....	xxvi
Κατάλογος Εικόνων.....	xxxι
Κατάλογος Διαγραμμάτων .....	xxxiv
Κατάλογος Χαρτών .....	xxxviii
Συνοπεύσεις .....	xxxix
1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Πρόλογος.....	2
1.2 Σκοπός της διπλωματικής Εργασίας .....	2
1.3.Διάρθρωση της διπλωματικής Εργασίας.....	2
2. Χρώμιο- Βιβλιογραφική Ανάλυση .....	5
2.1. Εισαγωγή .....	6
2.2. Γενικά Χαρακτηριστικά Χρωμίου .....	6
2.2.1. Ιστορική Αναδρομή .....	6
2.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά χρωμίου και ατομική δομή .....	8
2.3. Ισότοπα Χρωμίου .....	11
2.3.1 Η έννοια του ισότοπου .....	11
2.3.2. Συγκεκριμένα για τα ισότοπα χρωμίου.....	11
2.4. Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου.....	12
2.5. Βασικά Χαρακτηριστικά Ενώσεων του Χρωμίου .....	14
2.6. Ορυκτά Χρωμίου .....	15
2.7. Τρισθενές και Εξασθενές Χρώμιο .....	18
2.7.1 Τρισθενές Χρώμιο.....	18
2.7.2 Εξασθενές Χρώμιο .....	21

2.8. Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά χρωμίου στο περιβάλλον .....	22
2.8.1. Οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου .....	23
2.8.1.1. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με διαλυμένο οξυγόνο .....	23
2.8.1.2. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με οξείδια του μαγγανίου .....	24
2.8.1.3. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με $H_2O_2$ και με οξύ υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου .....	25
2.8.1.4. Κινητική Οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου .....	25
2.8.1.5. Ευκολία πραγματοποίησης της αντίδρασης σε όξινο ή βασικό περιβάλλον .....	25
2.8.2. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου .....	26
2.8.2.1. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία δισθενούς σιδήρου .....	27
2.8.2.2. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία σουλφιδίων .....	29
2.8.2.3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία οργανικής ύλης .....	29
2.8.2.4. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία χαλκού .....	29
2.8.2.5. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) .....	29
2.8.2.6. Κινητική αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου .....	30
2.8.3. Εξισώσεις οξείδωσης και αναγωγής για το χρώμιο .....	30
2.9. Κατακρήμνιση/ Διάλυση Χρωμίου .....	31
2.10. Ρόφηση και εκρόφηση Χρωμίου .....	31
2.10.1. Οι έννοιες ρόφησης, απορρόφησης και προσρόφησης .....	31
2.10.2. Ισόθερμες Ρόφησης .....	33
2.10.2.1. Γραμμικό Μοντέλο .....	33
2.10.2.2. Μοντέλο Ισόθερμης Καμπύλης Langmuir .....	34
2.10.2.3. Μοντέλο Ισόθερμης καμπύλης Freundlich .....	34
2.10.2. Ρόφηση του Χρωμίου .....	35
2.10.2.1. Ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου .....	35
2.10.2.2. Ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου .....	36
2.11. Η παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον .....	39

2.11.1. Μεταφορά και συμπεριφορά του χρωμίου στο περιβάλλον .....	41
2.11.2. Το χρώμιο στο έδαφος .....	44
2.11.2.1 Γενικά για τους ρύπους στο έδαφος .....	44
2.11.2.2. Το χρώμιο στο έδαφος .....	45
2.11.2.3 Το χρώμιο στους ζώντες οργανισμούς .....	48
2.11.3. Το χρώμιο στο υδάτινο περιβάλλον.....	49
2.11.3.1 Το χρώμιο στα επιφανειακά νερά .....	52
2.11.3.2 Το χρώμιο στα υπόγεια νερά.....	54
2.11.4. Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα .....	55
2.11.5. Το χρώμιο και τα φυτά .....	58
2.12. Χρήσεις χρωμίου .....	61
2.13. Επιπτώσεις στην υγεία.....	63
2.13.1. Ομάδες Πληθυσμών .....	63
2.13.1.1. Εκτιθέμενος Πληθυσμός.....	63
2.13.1.2. Παιδική Ευαισθησία .....	65
2.13.1.2. Πληθυσμοί Ιδιαίτερα Επιρρεπείς .....	66
2.13.1 Τρισθενές χρώμιο και υγεία.....	67
2.13.1.1 Χρώμιο στα Τρόφιμα .....	67
2.13.1.2 Επιδράσεις του τρισθενούς χρωμίου στην υγεία .....	67
2.13.2 Εξαθενές Χρώμιο και υγεία.....	69
2.13.2.1 Κατάποση.....	70
2.13.2.2 Επαφή στο δέρμα .....	71
2.13.2.3. Εισπνοή .....	72
2.13.2.4. Οφθαλμολογικές Επιδράσεις .....	74
2.13.2.5. Γαστρεντερικές Επιδράσεις .....	75
2.13.2.6. Αιματολογικές Επιδράσεις.....	75
2.13.2.7. Νεφρικές Επιδράσεις.....	76
2.13.2.8. Ηπατικές Επιδράσεις .....	76

2.13.2.9. Αναπτυξιακές και Αναπαραγωγικές Επιδράσεις.....	77
2.13.2.10. Επίδραση στο DNA.....	77
2.13.2.11. Εξασθενές χρώμιο και καρκίνος.....	79
2.14. Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα .....	80
2.15.Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	82
2.16. Νομοθεσία .....	85
2.16.1 Οδηγία 96/61 ΕΚ (IPPC).....	86
2.16.2. Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER).....	87
2.16.3. Κανονισμός (ΕΚ) αρ. 1907/2006 (REACH) .....	87
2.16.5. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) .....	88
2.16.6. U.S. Environmental Protection Agency .....	89
2.16.7. Οργανισμός National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).....	89
2.16.8. Οδηγία 2000/53/ ΕΚ End of Life Vehicles.....	90
2.16.9. Οδηγία 2000/95/ ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHS Restriction of Hazardous substances) .....	91
2.16.10 Οδηγία 98/83/ΕΚ.....	92
2.16.11 ΚΥΑ 4859/726 .....	92
2.16.12 ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03).....	93
2.16.13 Οδηγία 76/464/ΕΚ.....	94
2.16.14 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β΄ 749/31.5.2010).....	94
2.16.15 ΚΥΑ 145116/02.02.2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011).....	95
2.16.16 Η Αντιφατικότητα της Κοινοτικής και της Εθνικής Νομοθεσίας.....	95
2.16.16.1. Αντίφαση 1 <sup>η</sup> .....	95
2.16.16.1. Αντίφαση 2 <sup>η</sup> .....	96
2.16.16.1. Αντίφαση 3 <sup>η</sup> .....	97
3. Ανταγωνιστικά Ιόντα.....	99
3.1. Φώσφορος και Φωσφορικά Ιόντα.....	100

3.1.1. Εισαγωγή .....	100
3.1.2. Πηγές φωσφόρου στη φύση .....	100
3.1.3. Μορφές φωσφόρου στο έδαφος .....	101
3.1.4. Φωσφορικά Ιόντα.....	102
3.1.5. Αντιδράσεις του Φωσφόρου και των φωσφορικών ιόντων στα εδάφη .....	104
3.2. Άζωτο και Νιτρικά Ιόντα.....	105
3.2.1. Εισαγωγή .....	105
3.2.2. Νιτρικά Ιόντα .....	105
3.2.3. Νιτρικά ιόντα και υγεία.....	106
3.2.4. Νιτρικά και περιβάλλον.....	107
3.3. Η κατάσταση σήμερα – Νομοθεσία.....	108
3.4. Η σχέση των ανταγωνιστικών ιόντων με το χρώμιο .....	108
4. Η περιοχή μελέτης .....	111
4.1. Εισαγωγή .....	112
4.2. Ανησυχίες για το χρώμιο στην Ευρώπη .....	112
4.3. Ο Ασωπός .....	114
4.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	114
4.3.2 Το έδαφος στον Ασωπό.....	116
4.3.3 Χρήσεις Γης.....	118
4.3.4 Υδρογεωλογικές Συνθήκες .....	118
4.3.5 Πηγές Ρύπανσης.....	119
4.4. Η επικρατούσα κατάσταση στον ποταμό Ασωπό.....	121
4.5. Σωστή λειτουργία της ΒΙΠΕ (Η χωροθέτηση και η λειτουργία Βιομηχανικών Περιοχών) .....	121
4.7. Υφιστάμενο περιβαλλοντικό νομοθετικό πλαίσιο για την προστασία της ΛΑΠ Ασωπού .....	122
5. Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης .....	125
5.1. Εισαγωγή .....	126

5.2. Σημεία Δειγματοληψίας.....	126
5.2.1. Σηματαρί.....	126
5.2.2. Οινόφυτα.....	129
5.3. Περιγραφή Εργαστηριακών Διατάξεων.....	130
5.3.1 Πειράματα Ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch Tests).....	133
5.3.1.1. Αποστείρωση.....	137
5.3.1.2.Κλασματοποίηση.....	138
5.3.2.Πειράματα Στήλης.....	140
5.3.1.1. Πειράματα σε συνεχή λειτουργία με μια στήλη διάρκειας 26 ωρών.....	141
5.3.1.2. Πειράματα με διακοπτόμενη λειτουργία με μια στήλη.....	143
5.3.1.3. Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 26 ωρών... ..	143
5.3.1.3. Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 4 ημερών .	144
5.4. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων.....	145
5.4.1. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch Tests).....	145
5.4.2. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων για τα πειράματα στήλης.....	146
5.5. Αναλυτικές Μέθοδοι Προσδιορισμού των Λειτουργικών Παραμέτρων.....	148
5.5.1 Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου.....	148
5.5.1.1. Μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου με χρήση της Hach.....	148
5.5.1.2. Μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου με τη μέθοδο Carbazide.....	153
5.5.2. Μέτρηση Ολικού Χρωμίου.....	156
5.5.2.1 Γενικά.....	156
5.5.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	156
5.5.3. Μέτρηση διαλυτού COD.....	159
5.5.3.1. Μέθοδος μέτρησης COD.....	160
5.5.4. Μέτρηση νιτρικών ιόντων.....	162
5.5.5. Μέθοδος Μέτρησης διαλυτού φωσφόρου.....	164
5.5.5.1 Η μέθοδος του ασκορβικού οξέος.....	164

5.5.5.2 Η μέτρηση του διαλυτού φωσφόρου.....	165
5.5.5.3 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS) .....	167
5.5.6. Μέτρηση δισθενούς/τρισθενούς/ολικού σιδήρου.....	169
5.5.7. Μέτρηση pH .....	171
5.5.8. Διαλυμένο Οξυγόνο.....	172
5.5.8.1 Γενικά για το διαλυμένο οξυγόνο.....	172
5.5.8.2 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου .....	172
5.5.9. Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής .....	173
5.5.9.1. Η έννοια του δυναμικού οξειδοαναγωγής.....	173
5.5.9.2 Μέτρηση του ReDOx.....	174
5.5.10. Μέτρηση αγωγιμότητας.....	175
5.5.10.1.Γενικά.....	175
5.5.10.2.Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	176
5.5.11. Προσδιορισμός Θερμοκρασίας (T).....	176
5.5.12. Μέθοδος προσδιορισμού των ολικών στερεών (TSS) .....	177
5.5.13. Στοιχειακή ανάλυση εδαφικού δείγματος με XRF .....	181
5.5.13.1. Γενικά .....	181
5.5.13.2. Ακτίνες Χ .....	182
5.5.13.2. Η μέτρηση .....	183
6. Παρουσίαση Πειραματικών Αποτελεσμάτων .....	185
6.1. Εισαγωγή.....	186
6.2. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος –επιφανειακό νερό	186
6.2.1. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου ως προς τα 2 εδάφη.....	186
6.2.2. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 .....	193
6.2.2.1. Πειράματα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών .....	193
6.2.2.2. Πειράματα μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών.....	195
6.2.2.3. Πειράματα με 4 στήλες εν συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών .....	196
6.2.2.4. Σύγκριση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων .....	198

6.3. Η επίδραση των φωσφορικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για τα 2 εδάφη .....	199
6.4. Η επίδραση των νιτρικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για τα 2 εδάφη .....	202
6.4.1. Πειράματα Batch με συγκέντρωση νιτρικών 21mg/l και 1400 mg/l .....	202
6.4.2. Πειράματα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών για νιτρικά 21mg/L και 1400 mg/L.....	207
6.4.3. Σύγκριση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	209
6.5. Διαδοχική Ανανέωση διαλύματος νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/L .....	210
6.6. Σύγκριση των τεσσάρων σεναρίων .....	214
6.7. Διερεύνηση για την ύπαρξη μικροβιακής δραστηριότητας .....	216
6.8. Διερεύνηση επίδρασης αυξημένης ιοντικής ισχύος.....	220
6.9. Διερεύνηση Ύπαρξης Κολλοειδών .....	225
6.10. Διερεύνηση επίδρασης διαλύματος εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης ....	230
6.11. Διερεύνηση Αναγωγικής δράσης διαφόρων τύπων ριζοσπασμάτων σιδήρου .....	240
7. Συμπεράσματα και Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	245
7.1. Συμπεράσματα .....	246
7.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	249
8. Βιβλιογραφία .....	251
8.1. Ελληνική και Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία .....	252
8.2. Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία .....	256
8.3. Οργανισμοί – Ινστιτούτα - Προγράμματα .....	259
8.4. Νομοθετικά Πλαίσια – Οδηγίες .....	260
Παράρτημα Α .....	263
Παράρτημα Β .....	273
Παράρτημα Γ .....	301
Γ.1. Α κύκλος Πειραμάτων .....	302
Γ.2. Β κύκλος Πειραμάτων.....	304



Γ.3. Γ κύκλος Πειραμάτων .....	307
Παράρτημα Δ .....	309
Παράρτημα Ε .....	325
Ε.1. Πειράματα Συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών.....	326
Ε.2. Πειράματα με μια στήλη Διακοπτόμενης Ροής διάρκειας 8 ημερών .....	328
Ε.3. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών.....	329
Ε.4. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 6 ημερών .....	331

# Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες ατόμου του χρωμίου .....	9
Πίνακας 2: Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνώτη, 2012) .....	10
Πίνακας 3: Ισότοπα χρωμίου και χρόνος ημιζωής .....	12
Πίνακας 4: Παραδείγματα χημικών ενώσεων χρωμίου με βάση τον αριθμό οξείδωσης Αναπαραγωγή του πίνακα (μετάφραση από αγγλικά): USEPA(1984), Marques et al. (1999) ....	13
Πίνακας 5: Τα ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου .....	17
Πίνακας 6: Βιβλιογραφικές τιμές συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του τύπου του περιβάλλοντος .....	23
Πίνακας 7: Ορυκτά που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξείδια, σουλφίδια.....	27
Πίνακας 8: Χημικές εξισώσεις οξείδωσης του χρωμίου συναρτήσει της τιμής E σε V.....	30
Πίνακας 9: Χημικές εξισώσεις οξείδωσης του χρωμίου συναρτήσει της τιμής E σε V.....	30
Πίνακας 10: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον (Καλογήρου et al., 2013) .....	40
Πίνακας 11: Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος. ....	48
Πίνακας 12: τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα .....	50
Πίνακας 13:Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα.....	57
Πίνακας 14: Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος... ..	60
Πίνακας 15: Οι χρήσεις της κάθε μορφής χρωμίου στη βιομηχανία και στην καθημερινή ζωή. ..	62
Πίνακας 16: Περιεκτικότητα διαφόρων κραμάτων σε χρώμιο .....	62
Πίνακας 17 : Μετρήσεις χρωμίου σε ιστούς και σωματικά στο γενικό πληθυσμό. ....	65
Πίνακας 18: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα .....	67
Πίνακας 19: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα. ..	82
Πίνακας 20: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα. ....	82
Πίνακας 21: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα. .	83
Πίνακας 22: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα. ..	83
Πίνακας 23: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα. ....	84
Πίνακας 24: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται έμμεσα χρώμιο στα ύδατα. ....	84
Πίνακας 25: Συνοπτικός Πίνακας με τις ισχύουσες νομοθεσίες.....	85
Πίνακας 26: Οριακές τιμές χρωμίου σε λίμνες, ποτάμια, παράκτια νερά.....	93

Πίνακας 27: Ποιοτικά περιβαλλοντικά πρότυπα για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο.....	95
Πίνακας 28: Ταξινόμηση Ενώσεων Φωσφόρου .....	102
Πίνακας 29: Μορφές φωσφορικών ιόντων αναλόγως της τιμής του pH .....	103
Πίνακας 30: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας.....	146
Πίνακας 31: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων για τα πειράματα στήλης .....	147
Πίνακας 32: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση του δισθενούς/τριθενούς σιδήρου .....	149
Πίνακας 33: Μέτρηση απορρόφησης για διάφορα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου .....	155
Πίνακας 34: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση των νιτρικών ιόντων .....	164
Πίνακας 35: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση του δισθενούς/τριθενούς σιδήρου .....	171
Πίνακας 36: Αντιστοίχιση των τιμών OPR και επικρατουσών συνθηκών .....	174
Πίνακας 37: Μετρήσεις δισθενούς και ολικού σιδήρου, εξασθενούς και ολικού χρωμίου .....	192
Πίνακας 38: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των pore volume που μετρήθηκαν για την 2 <sup>η</sup> επανάληψη στα πειράματα με μια στήλη.....	194
Πίνακας 39: Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη .....	197
Πίνακας 40: Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη .....	198
Πίνακας 41: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 21 mg/l.....	208
Πίνακας 42: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων 1400 mg/l .....	209
Πίνακας 43: Μετρήσεις παραμέτρων για την αποστείρωση με απιονισμένο νερό για τα 2 εδάφη.....	217
Πίνακας 44: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων 1400 mg/l .....	223
Πίνακας 45: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νερού με χλωριούχο νάτριο.....	224
Πίνακας 46: Κλασματοποίηση για την περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού και διαλύματος νιτρικών 1400mg/l.....	227
Πίνακας 47: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/L .....	234

Πίνακας 48: : Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με διάλυμα νερού με εξασθενές χρώμιο .....	234
Πίνακας 49: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος απιονισμένου νερού με χρήση σιδήρου 3 - 1% κ.β.....	243
Πίνακας 50: Αποτελέσματα ανάλυσης ΧRF για τα 2 εδάφη .....	264
Πίνακας 51: Δείκτες που χρησιμοποιούνται .....	274
Πίνακας 52: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1) .....	275
Πίνακας 53: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (2) .....	276
Πίνακας 54: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (3) .....	277
Πίνακας 55: Πρωτογενείς μετρήσεις Redox για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1) .....	278
Πίνακας 56: Πρωτογενείς μετρήσεις pH για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (2) .....	279
Πίνακας 57: Πρωτογενείς μετρήσεις Διαλυμένου Οξυγόνου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1) .....	280
Πίνακας 58: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(1) .....	281
Πίνακας 59: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(2) .....	282
Πίνακας 60: Πρωτογενείς των παραμέτρων pH, DO, Redox για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(1) .....	283
Πίνακας 61: Πρωτογενείς των παραμέτρων pH, DO, Redox για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(2) .....	284
Πίνακας 62: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1) .....	285
Πίνακας 63: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (2) .....	286
Πίνακας 64: Πρωτογενείς μετρήσεις Redox για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1) .....	287
Πίνακας 65: Πρωτογενείς μετρήσεις PH για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1).....	288
Πίνακας 66: Πρωτογενείς μετρήσεις DO για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1) .....	289
Πίνακας 67: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (3) .....	290
Πίνακας 68: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων.....	290

Πίνακας 69: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων (1)	291
Πίνακας 70: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων (2)	292
Πίνακας 71: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για την κλασματοποίηση (1)	293
Πίνακας 72: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για την κλασματοποίηση (2)	294
Πίνακας 73: Μετρήσεις νιτρικών ιόντων σε mg/L	295
Πίνακας 74: Μετρήσεις συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων σε mg/l	296
Πίνακας 75: Μετρήσεις Συγκέντρωσης χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου σε mg/l (1)	297
Πίνακας 76: Μετρήσεις Συγκέντρωσης χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου σε mg/l (2)	298
Πίνακας 77: Μετρήσεις Ολικών Αιωρούμενων Στερεών	299
Πίνακας 78: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου σε mg/l για τα batch πειράματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων	302
Πίνακας 79: Τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων χρωμίου σε mg/l για τα batch πειράματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων	303
Πίνακας 80: Μέσες τιμές μετρήσεων συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου (σε mg/l) στον 2 <sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων batch	304
Πίνακας 81: Τυπικές Αποκλίσεις μετρήσεων συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου (σε mg/l) στον 2 <sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων batch	305
Πίνακας 82: Μέσες τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος	306
Πίνακας 83: Τυπικές αποκλίσεις εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος	306
Πίνακας 84: Μέση τιμή εξασθενούς χρωμίου σε mg/l για τις διάφορες περιπτώσεις σιδήρου	307
Πίνακας 85: Τυπική Απόκλιση εξασθενούς χρωμίου σε mg/l για τις διάφορες περιπτώσεις σιδήρου	307
Πίνακας 86: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών	310
Πίνακας 87: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών	311
Πίνακας 88: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό χρωμίου συγκέντρωσης 40mg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών	312
Πίνακας 89: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με διάλυμα χρωμίου συγκέντρωσης 40mg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών	313

Πίνακας 90: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με διάλυμα νιτρικών συγκέντρωσης 21μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών.....	314
Πίνακας 91: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 1400μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών.....	315
Πίνακας 92: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών.....	316
Πίνακας 93: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών .....	317
Πίνακας 94: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με χλωριούχο νάτριο μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών .....	318
Πίνακας 95: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό και σίδηρο EHC 4 <sup>wv</sup> μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών. ....	319
Πίνακας 96: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό 4 <sup>wv</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 1 <sup>η</sup> ).....	320
Πίνακας 97: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό 4 <sup>wv</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 2 <sup>η</sup> ).....	321
Πίνακας 98: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4 <sup>wv</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 1 <sup>η</sup> ).....	322
Πίνακας 99: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4 <sup>wv</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 2 <sup>η</sup> ).....	323
Πίνακας 100: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4 <sup>wv</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 8 ημερών .....	324
Πίνακας 101: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε μg/l για την πρώτη επανάληψη .....	326
Πίνακας 102: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε μg/l για την δεύτερη επανάληψη .....	326
Πίνακας 103: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε μg/l για την περίπτωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 40μg/l.....	326
Πίνακας 104: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε μg/l για την περίπτωση διαλύματος νιτρικών ιόντων 21 mg/l.....	327
Πίνακας 105: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε μg/l για την περίπτωση διαλύματος νιτρικών ιόντων 21 mg/l.....	327

Πίνακας 106: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού και χρήση σιδήρου 1% κ.β. ....	327
Πίνακας 107: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση διαλύματος χλωριούχου νατρίου .....	328
Πίνακας 108: Μέση Τιμή μετρήσεων Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος με μία στήλη διακοπτόμενης ροής Διάρκειας 8 ημερών.....	328
Πίνακας 109:Τυπική Απόκλιση μετρήσεων Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος με μία στήλη διακοπτόμενης ροής Διάρκειας 8 ημερών.....	328
Πίνακας 110: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη .....	329
Πίνακας 111: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη .....	329
Πίνακας 112: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο για την πρώτη επανάληψη .....	330
Πίνακας 113: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο για την δεύτερη επανάληψη .....	330
Πίνακας 114: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο .....	331
Πίνακας 115: Μετρήσεις Ολικού χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο.....	331

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας χημικών στοιχείων και χρώμιο .....	8
Εικόνα 2: Ατομική δομή Χρωμίου .....	9
Εικόνα 3: Απεικόνιση χρωμίτη ( $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ).....	16
Εικόνα 4: Απεικόνιση του κροκοϊτη, $\text{PbCrO}_4$ .....	18
Εικόνα 5: Από αριστερά προς δεξιά: χρωμικό, διχρωμικό και υδροχρωμικό ανιόν.....	22
Εικόνα 6: Ο κύκλος ζωής του χρωμίου στο περιβάλλον (Καλογήρου et al., 2013) .....	42
Εικόνα 7: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Bartlett, 1991) .....	47
Εικόνα 8: Κύκλος χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Richard et al., 1991).....	51
Εικόνα 9: Απαιτίτης.....	100
Εικόνα 10: Σχηματική Αναπαράσταση των τριών κλασμάτων εδαφικού φωσφόρου .....	101
Εικόνα 11: Τα φωσφορικά ιόντα .....	102

Εικόνα 12: Τα νιτρικά ιόντα .....	105
Εικόνα 13:Εύρος ολικού χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα (Τέττας, 2012) .....	114
Εικόνα 14: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (1) .....	120
Εικόνα 15: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (2) .....	120
Εικόνα 16: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (3) .....	121
Εικόνα 17: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας.....	128
Εικόνα 18 : Το κόσκινο διαμέτρου 2mm και η διαδικασία της κοσκίνησης.....	131
Εικόνα 19: «Έδαφος 1»-Μέγεθος κόκκων <2mm.....	132
Εικόνα 20: «Έδαφος 2»-Μέγεθος κόκκων <2mm.....	132
Εικόνα 21: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (1) .....	134
Εικόνα 22: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (2) .....	135
Εικόνα 23: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (3) .....	135
Εικόνα 24: Τοποθέτηση των πλαστικών δοχείων στον επωαστήρα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.....	136
Εικόνα 25: Batch tests αποστείρωσης.....	137
Εικόνα 26: Συσκευή παροχής αζώτου .....	138
Εικόνα 27: Τα διαλύματα όπου αποθηκεύονται οι μεμβράνες.....	139
Εικόνα 28: Συσκευή κλασματοποίησης για μεμβράνες 30 kDa και 1kDa.....	139
Εικόνα 29: Η πειραματική διάταξη των στηλών.....	140
Εικόνα 30: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών(1).....	142
Εικόνα 31: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών(2).....	142
Εικόνα 32: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών εν σειρά (1) .....	143
Εικόνα 33: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών εν σειρά (2) .....	144
Εικόνα 34: Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου με τη HACH .....	148
Εικόνα 35: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm, που χρησιμοποιούνταν για τη διήθηση των δειγμάτων. ....	150
Εικόνα 36: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού Cr(VI), με αντίστοιχο εύρος τιμών από 5 έως 250 μg/l.....	150
Εικόνα 37: φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα.....	151
Εικόνα 38: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνταν για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων. ....	151



Εικόνα 39: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο. ....	152
Εικόνα 40: Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου με την μέθοδο Carbazide .....	154
Εικόνα 41: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm, που χρησιμοποιούνταν για τη διήθηση των δειγμάτων. ....	157
Εικόνα 42: Συσκευή όπου τοποθετείται το αντιδραστήριο για μια ώρα στους 100 βαθμούς κελσίου.....	157
Εικόνα 43: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού Cr(VI), με αντίστοιχο εύρος τιμών από 5 έως 250 μg/l. ....	158
Εικόνα 44: φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα.....	158
Εικόνα 45: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνταν για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων. ....	159
Εικόνα 46: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο ....	159
Εικόνα 47: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 314, που χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού COD, με αντίστοιχο εύρος τιμών από 15 έως 150 mg/l. ....	162
Εικόνα 48: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων, με αντίστοιχο εύρος τιμών από 0,23 έως 13,5 mg/l. ....	163
Εικόνα 49: Φασματοφωτόμετρο ορατού -UV .....	166
Εικόνα 50: Η απόχρωση του διαλύματος (υποκίτρινη) όταν περιέχει τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο του ασκορβικού οξέος (αριστερά) και η απόχρωση του διαλύματος (μπλε) όταν έρθουν σε επαφή με τον P (δεξιά) (Averill and Eldredge, 2005). ....	167
Εικόνα 51: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου ορατού και υπεριώδους .....	169
Εικόνα 52: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 320, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού δισθενή, τρισθενή και ολικού σιδήρου .....	170
Εικόνα 53: Η συσκευή μέτρησης του pH.....	172
Εικόνα 54: Η συσκευή μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου .....	173
Εικόνα 55: Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής στο εργαστήριο .....	175
Εικόνα 56: Αγωγιμόμετρο της hach (Hach Conductivity/TDS meter) .....	176
Εικόνα 57: Ξηραντήρας.....	178
Εικόνα 58: Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού .....	179
Εικόνα 59: Αναλυτικός ζυγός ακριβείας.....	179
Εικόνα 60: Φούρνος 103 °C .....	180
Εικόνα 61: Τυπική Διάταξη φασματοσκοπίας XRF.....	181

Εικόνα 62: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου .....	182
Εικόνα 63: Η δράση των ακτινών Χ στα ηλεκτρόνια και στις ηλεκτρονικές στοιβάδες.....	182
Εικόνα 64: Ο Νόμος του Bragg .....	183

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου συναρτήσει του PH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής .....	14
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα Eh (V) -pH κάτω από συνθήκες 25°C και 1 bar ατμ. πίεσης σε σύστημα χρωμίου-οξυγόνου-υδρογόνου .....	19
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα pH-Eh (V) για σύστημα χρωμίου-οξυγόνου-νερού .....	20
Διάγραμμα 4: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτού, βαρέων μετάλλων και εδάφους.....	59
Διάγραμμα 5: Η δράση του εξασθενούς χρωμίου στο κύτταρο .....	79
Διάγραμμα 6: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου, για εύρος τιμών από 5 έως 250μg/L .....	152
Διάγραμμα 7: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου, για εύρος τιμών από 10 έως 100μg/L .....	155
Διάγραμμα 8: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη .....	187
Διάγραμμα 9: Τιμές παράμετρου pH για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη .....	188
Διάγραμμα 10: Τιμές παράμετρου Redox (mV) για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη .....	188
Διάγραμμα 11: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη .....	189
Διάγραμμα 12: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για τις 2 επαναλήψεις και το έδαφος 1 .....	189
Διάγραμμα 13: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για τις 2 επαναλήψεις και το έδαφος 2 .....	190
Διάγραμμα 14: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για την 1 <sup>η</sup> και 2 <sup>η</sup> επανάληψη στα πειράματα με μια στήλη με απιονισμένο νερό.....	194
Διάγραμμα 15: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση του πειράματος με μια στήλη διακοπτόμενης ροής με απιονισμένο νερό διάρκειας 8 ημερών .....	195

Διάγραμμα 16: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη .....	196
Διάγραμμα 17: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη .....	197
Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης φωσφορικών $9,3 \text{ mg/L}$ .....	199
Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης φωσφορικών $9,3 \text{ mg/}$ .....	200
Διάγραμμα 20: Τιμές παραμέτρου $\text{pH}$ των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	200
Διάγραμμα 21: Τιμές παραμέτρου Redox (mV) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	201
Διάγραμμα 22: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου ( $\text{mg/l}$ ) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	201
Διάγραμμα 23: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών $21 \text{ mg/L}$ .....	203
Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών $21 \text{ mg/L}$ .....	204
Διάγραμμα 25: Τιμές παραμέτρου $\text{pH}$ των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	204
Διάγραμμα 26: Τιμές παραμέτρου Redox (mV) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	205
Διάγραμμα 27: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου ( $\text{mg/l}$ ) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη .....	205
Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών $1400 \text{ mg/L}$ .....	206
Διάγραμμα 29: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών $1400 \text{ mg/L}$ .....	206
Διάγραμμα 30: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα νιτρικών ιόντων $21 \text{ mg/l}$ .....	207
Διάγραμμα 31: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα νιτρικών ιόντων $1400 \text{ mg/l}$ .....	208
Διάγραμμα 32: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών $21 \text{ mg/l}$ με συνεχή αλλαγή του διαλύματος για το έδαφος 1 .....	211

Διάγραμμα 33: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος για το έδαφος 2 .....	211
Διάγραμμα 34: Τιμές παραμέτρου pH για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος .....	212
Διάγραμμα 35: Τιμές παραμέτρου DO σε mg/l για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος.....	212
Διάγραμμα 36: Τιμές παραμέτρου Redox σε mV για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος.....	213
Διάγραμμα 37: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 στα 4 σενάρια .....	214
Διάγραμμα 38: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 στα 4 σενάρια .....	215
Διάγραμμα 39: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 στα 3 σενάρια .....	215
Διάγραμμα 40: Τιμές Εξασθενούς χρωμίου για την αποστείρωση με απιονισμένο νερό για τα 2 εδάφη.....	217
Διάγραμμα 41: Τιμές Εξασθενούς χρωμίου για την αποστείρωση με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη.....	218
Διάγραμμα 42: Παράμετρος pH για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη.....	218
Διάγραμμα 43: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου DO (mg/l) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη .....	219
Διάγραμμα 44: Παράμετρος Redox (mV) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη.....	219
Διάγραμμα 45: Αγωγιμότητα (mS/cm) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη.....	220
Διάγραμμα 46: Τιμές εξασθενούς χρωμίου σε mg/L για τα πειράματα batch με διάλυμα νιτρικών ιόντων 1400 mg/L. ....	222
Διάγραμμα 47: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα συγκέντρωσης 1400 mg/l .....	223
Διάγραμμα 48: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με διάλυμα νερού με χλωριούχο νάτριο .....	224
Διάγραμμα 49: Συγκέντρωση ισορροπίας του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση διαλυτών στερεών .....	225
Διάγραμμα 50: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 1 για τα πειράματα batch με απιονισμένο νερό .....	228
Διάγραμμα 51: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 1 για τα πειράματα batch με νιτρικά συγκέντρωσης 1400 mg/L.....	229

Διάγραμμα 52: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 2 για τα πειράματα batch με απιονισμένο νερό .....	229
Διάγραμμα 53: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 2 για τα πειράματα batch με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L.....	230
Διάγραμμα 54: Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για το έδαφος 1 στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g/l}$ .....	231
Διάγραμμα 55: Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για το έδαφος 2 στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g/l}$ .....	231
Διάγραμμα 56: Τιμές Redox (mV) στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g/l}$ .....	232
Διάγραμμα 57: Τιμές pH στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g/l}$ .....	232
Διάγραμμα 58: Τιμές DO (mg/L) στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g/l}$ .....	233
Διάγραμμα 59: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με διάλυμα νερού με εξασθενές χρώμιο 40 $\mu\text{g/l}$ .....	233
Διάγραμμα 60: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με διάλυμα νερό με εξασθενές χρώμιο 40 $\mu\text{g/l}$ .....	235
Διάγραμμα 61: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο 40 $\mu\text{g/l}$ .....	236
Διάγραμμα 62: Μετρήσεις Ολικού Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$ για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο 40 $\mu\text{g/l}$ .....	236
Διάγραμμα 63: Διαθέσιμο Εξασθενές χρώμιο για το έδαφος 1 .....	237
Διάγραμμα 64: Διαθέσιμο Εξασθενές χρώμιο για το έδαφος 2 .....	238
Διάγραμμα 65: Τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για τα διάφορα προϊόντα σιδήρου .....	240
Διάγραμμα 66: Μετρήσεις pH για τα πειράματα batch με χρήση σιδήρου εμπορίου .....	241
Διάγραμμα 67: Μετρήσεις Redox σε mV για τα πειράματα batch με χρήση σιδήρου εμπορίου .....	241
Διάγραμμα 68: Μετρήσεις DO σε $\text{mg/l}$ για τα πειράματα batch με χρήση σιδήρου εμπορίου .....	242
Διάγραμμα 69: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό και χρήση σιδήρου 3 - 1% κ.β. ....	242

# Κατάλογος Χαρτών

Χάρτης 1: Συγκεντρώσεις Χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος στην Ευρώπη Χάρτης από <a href="http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t_xrf_cr_edit.pdf">http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t_xrf_cr_edit.pdf</a> .....	113
Χάρτης 2: Η λεκάνη του Ασωπού (Τέττας, 2012) .....	115
Χάρτης 3 Γεωμορφολογικός Χάρτης λεκάνης Ασωπού (Μασούρα, 2008), (Δούνα et al., 1978) .....	115
Χάρτης 4: Η περιοχή Σχηματάρι (1) .....	126
Χάρτης 5: Η περιοχή Σχηματάρι (2) .....	127
Χάρτης 6: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας (1).....	127
Χάρτης 7: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας (2).....	128
Χάρτης 8: Η περιοχή Οινόφυτα (1).....	129
Χάρτης 9: Η περιοχή Οινόφυτα (2).....	129
Χάρτης 10: Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας (1) .....	130
Χάρτης 11: Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας (2) .....	130

# ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CEC	Cation Exchange Capacity
Crtot	Ολικό Χρώμιο
Cr(VI)	Εξασθενές Χρώμιο
Cr(III)	Τρισθενές Χρώμιο
DO	Διαλυμένο Οξυγόνο
ECHA	Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων
EPA	United States Environmental Protection Agency
ILO	International Labour Office
INCHEM	International Programme on Chemical Safety
IPCS	International Programme on Chemical Safety
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NRC	Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των ΗΠΑ
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
Redox	Δείκτης Οξειδοαναγωγικής ικανότητας
RfD	Reference Dose
TDS	Ολικά Διαλυτά Στερεά (Total Dissolved solids)
TOC	Total Organic Carbon (Ολικός Οργανικός Άνθρακας)
WHO	International Agency for Research on Cancer
ΙΑΚ	Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων
ΙΓΜΕ	Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών
ΛΑΠ	Λεκάνη Απορροής
ΤΕΕ	Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας

ΧΑΔΑ

Χώρος Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων

ΧΥΤΑ

Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων







# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Πρόλογος

Τα τελευταία χρόνια γίνεται αναφορά για το εξασθενές χρώμιο και τις επιπτώσεις του στην υγεία από τα ΜΜΕ και ξεκίνησε μια συζήτηση εκτενής για τη συγκεκριμένη ουσία. Όλα αυτά πυροδοτήθηκαν από τον εντοπισμό της ουσίας αυτής στη λεκάνη του Ασωπού καθώς και από την διαπίστωση ότι με την πάροδο των χρόνων η συγκέντρωση που εντοπίζεται τόσο σε υπόγεια νερά, όσο και σε επιφανειακά αλλά και στο έδαφος αντί να μειώνεται αυξάνεται.

Η λεκάνη του Ασωπού, και ιδιαίτερα οι περιοχές Σχηματάρι και Οινόφυτα είναι βιομηχανικές περιοχές που τα τελευταία 50 χρόνια αναπτύχθηκαν ιδιαίτερα μετά από προσπάθειες του ελληνικού κράτους να δώσει κίνητρα στις βιομηχανίες για να απομακρυνθούν από την Αθήνα. Δεν υπήρξε όμως ένα συγκεκριμένο πλάνο για την ανάπτυξη των βιομηχανιών και σαφώς ούτε ένα ολοκληρωμένο σχέδιο για τη διαχείριση των αποβλήτων από τα εργοστάσια.

Η συνθετότητα του προβλήματος μεγαλώνει καθώς στην περιοχή της Λεκάνης του Ασωπού η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά μπορεί είναι γεωγενής δηλαδή να προκαλείται από την επαφή του νερού με πετρώματα που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις χρωμίου

Σημειώνεται ότι το εξασθενές χρώμιο, η βλαβερή μορφή του χρωμίου, είναι αποδεδειγμένα πλέον επικίνδυνο για τον άνθρωπο. Είναι δυνατόν να προκαλέσει καρκίνο, εκτός των άλλων ασθενειών, και εν τέλει μπορεί να οδηγήσει και στο θάνατο.

Με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν, στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η τύχη του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά και διερευνάται η αλληλεπίδραση υπόγειων νερών και εδαφών στην διαθεσιμότητα του.

## 1.2 Σκοπός της διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά και η κατανόηση των φαινομένων που αναπτύσσονται μεταξύ νερού και εδάφους και συμβάλλουν στην απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου σε επιφανειακά εδάφη της περιοχής των Οινόφυτων και Σχηματαρίου στη λεκάνη του Ασωπού. Επιπρόσθετα, στόχος είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο με προσθήκη στοιχειακού σιδήρου.

## 1.3.Διάρθρωση της διπλωματικής Εργασίας

Στο 2ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο και γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με το θέμα του εξασθενούς χρωμίου. Γίνεται ουσιαστικά μια ανάλυση και δίνονται πληροφορίες για την ουσία με θεματικούς άξονες, την δομή της, την χημεία της

(οξειδοαναγωγικές καταστάσεις), την παρουσία της στη φύση αλλά και τους νόμους εθνικούς και ευρωπαϊκούς που τη διέπουν.

Επιπλέον σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση του ρόλου που διαδραματίζει το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά εδάφη καθώς και τρόποι απομάκρυνσης αυτού με χημικές μεθόδους. Εξετάζονται ακόμη οι αντιδράσεις αναγωγής του σε τρισθενές χρώμιο, οι διεργασίες προσρόφησης του στο έδαφος υπό το καθεστώς φυσικών περιβαλλοντικών συνθηκών.

Στο 3ο κεφάλαιο περιγράφεται η περιοχή μελέτης, η λεκάνη του Ασωπού ποταμού, τα σημεία δειγματοληψίας και γίνεται μια σύντομη ιστορική ανασκόπηση των προβλημάτων ρύπανσης από εξασθενές χρωμίου που αντιμετωπίζει η περιοχή.

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στα ανταγωνιστικά ιόντα, στα προβλήματα που μπορεί να προκαλέσουν στον άνθρωπο και στη φύση ενώ γίνεται αναφορά και στις χημικές τους ιδιότητες. Τέλος, γίνεται αναφορά στη «σχέση» μεταξύ των ανταγωνιστικών ιόντων και του εξασθενούς χρωμίου.

Στο 5ο Κεφάλαιο περιγράφεται το πειραματικό πρωτόκολλο και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση της έκλυσης και απελευθέρωσης εξασθενούς χρωμίου, της απόδοσης της προσθήκης σιδήρου τόσο στη φάση των διακοπτόμενων (batch) πειραμάτων όσο και στη φάση των πειραμάτων στήλης. Παρουσιάζεται επίσης ένας προγραμματισμός των χημικών αναλύσεων που έλαβαν χώρα καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Στο 6ο Κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις σχετικά με την έκλυση εξασθενούς χρωμίου και τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτήν.

Τέλος, στο 7ο κεφάλαιο εμπεριέχονται τα γενικά συμπεράσματα του παρόντος πονήματος όπως και κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.



## 2. Χρώμιο- Βιβλιογραφική Ανάλυση

## 2.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια εκτενής αναφορά στο χρώμιο και γίνεται μια προσπάθεια προσέγγισης όλων των θεμάτων που αφορούν τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα, σε αυτό το κεφάλαιο γίνονται αναλύσεις για το χρώμιο γενικά, για τα ισότοπα χρωμίου, για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, τα ορυκτά του χρωμίου, για τις οξειδωτικές του καταστάσεις και την οξειδοαναγωγική του συμπεριφορά.

Στη συνέχεια γίνονται αναφορές σχετικά με τις διεργασίες που διέπουν το χρώμιο, όπως η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και το αντίστροφο, η κατακρήμνιση και διάλυση του χρωμίου, η ρόφηση και η εκρόφηση. Σε αυτούς τους θεματικούς άξονες βρίσκεται και το κομμάτι της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον γενικά.

Τέλος, δε θα μπορούσαν να λείπουν οι χρήσεις του χρωμίου και οι επιπτώσεις του στην υγεία και στο οικοσύστημα. Γίνεται και αναφορά σε νόμους που το διέπουν τόσο σε εθνικό και σε ευρωπαϊκό επίπεδο αλλά και σε παγκόσμιο.

## 2.2. Γενικά Χαρακτηριστικά Χρωμίου

### 2.2.1. Ιστορική Αναδρομή

Το χρώμιο βρίσκει ως αρχή της ιστορίας του τον 3<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. όπου στην Κίνα βρέθηκαν από τους αρχαιολόγους όπλα του στρατού Terracotta στα οποία υπήρχε επικάλυψη χρωμίου. Στα τέλη λοιπόν του τρίτου αιώνα χρησιμοποιήθηκαν διάφορα οξειδία του χρωμίου ως υλικό επικάλυψης με στόχο την προστασία του σιδήρου (που ήταν το κύριο υλικό) και επίσης την αύξηση της αντοχής. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα όπλα που ήταν θαμμένα για πάνω από 2000 χρόνια δεν παρουσίασαν κανένα ίχνος διάβρωσης ακριβώς λόγω αυτής της επικάλυψης που είχαν.

Το 1761 και στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη βρέθηκε και κατακρίβειαν ανακαλύφθηκε ένα πορτοκαλλοκόκινο ορυκτό από τον Johann Gottlob Lehmann. Θεωρήθηκε πώς αποτελούσε μια ένωση μόλυβδου με συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο. Στη συνέχεια έγινε μια πιο εκτεταμένη εξέταση στο ορυκτό αυτό και βρέθηκε πώς ήταν κροκοϊτης (χρωμικός μόλυβδος). Το ορυκτό αυτό πήρε την ονομασία «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας» (Μπακρυνώτη, 2012).

Εννιά χρόνια μετά, το 1770 παρασκευάστηκε από τους Lehmann και Peter Simon Pallas μια ουσία που είχε έντονο κίτρινο χρώμα. Αρχικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο κροκοϊτης και η διαδικασία ήταν η κονιορτοποίηση. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε στην χρησιμοποίηση του κροκοϊτη από τη βιομηχανία ως ένα υλικό για το χρωματισμό, ως ένα είδος χρωστικής δηλαδή.



Με το πέρασμα το χρόνου φτάνουμε στο 1797 όπου είναι σταθμός για την πορεία του χρωμίου διότι έγινε ίσως η μέχρι σήμερα σημαντικότερη ανακάλυψη γύρω από το χρώμιο. Ο χημικός Louis-Nicolas Vauquelin, Γάλλος, είχε παράξει το τριοξείδιο του χρωμίου με τον εξής τρόπο: ανάμειξε τον κροκοϊτή με υδροχλωρικό οξύ. Η ένωση πλέον ονομάστηκε χρώμιο εσκεμμένα διότι οι ενώσεις του καλύπτουν ένα ορατό φάσμα χρωμάτων, από το ιώδες μέχρι το βαθύ κόκκινο.

Συνεχίζοντας το 1798 Ο Vauquelin είχε καταφέρει να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο χρησιμοποιώντας τη θερμότητα (δηλαδή θερμαίνοντας το οξείδιο) και επιπρόσθετα είχε εντοπίσει ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους (και συγκεκριμένα σε ρουμπίνια και σμαράγδια) (Brandhuber et al., 2005).

Το 1799 ο Tassaert, Γερμανός χημικός, εντόπισε και διατύπωσε το εξής: Το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μέταλλευμα το οποίο σήμερα καλείται και είναι γνωστό ως χρωμίτης  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Brandhuber et al., 2005).

Ένα χρόνο μετά και για τα επόμενα 27 χρόνια, δηλαδή από το 1800 έως και το 1827 το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε στις μπογιές και τα χρώματα ως κύριο συστατικό. Σ' αυτή την περίοδο τα πιο γνωστά αποθέματα σε μέγεθος χρωμίτη προέρχονται από τη Ρωσία όμως έγιναν ανακαλύψεις κοιτασμάτων σε διάφορα σημεία στον κόσμο. Τελικώς, τα μεγαλύτερα κοιτάσματα βρέθηκαν το 1827 στην Αμερική, στην πολιτεία Μέριλαντ. Αποτέλεσμα ήταν φυσικά να θεωρείται και να γίνεται στην πραγματικότητα η Αμερική ο πιο μεγάλος παραγωγός προϊόντων χρωμίου (Brandhuber et al., 2005).

Συνεχίζοντας, από το 1918 μέχρι το 1920 ανακαλύφθηκαν όλο και περισσότερα αποθέματα χρωμίου σε άλλες περιοχές στην Προύσα της Τουρκίας, στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Ένα άλλο σημαντικό γεγονός αυτής της χρονικής περιόδου ήταν ότι εκτός από χρωστική χρησιμοποιήθηκε πλέον και σε άλλες βιομηχανίες όπως στη βυρσοδεψία και παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το 1920 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στις επιμεταλλώσεις. Η βιομηχανία εφαρμόζει τη διεργασία της ηλεκτραπόθεσης και το χρώμιο είναι το βασικό συστατικό σε πάμπολλες περιπτώσεις (Brandhuber et al., 2005).

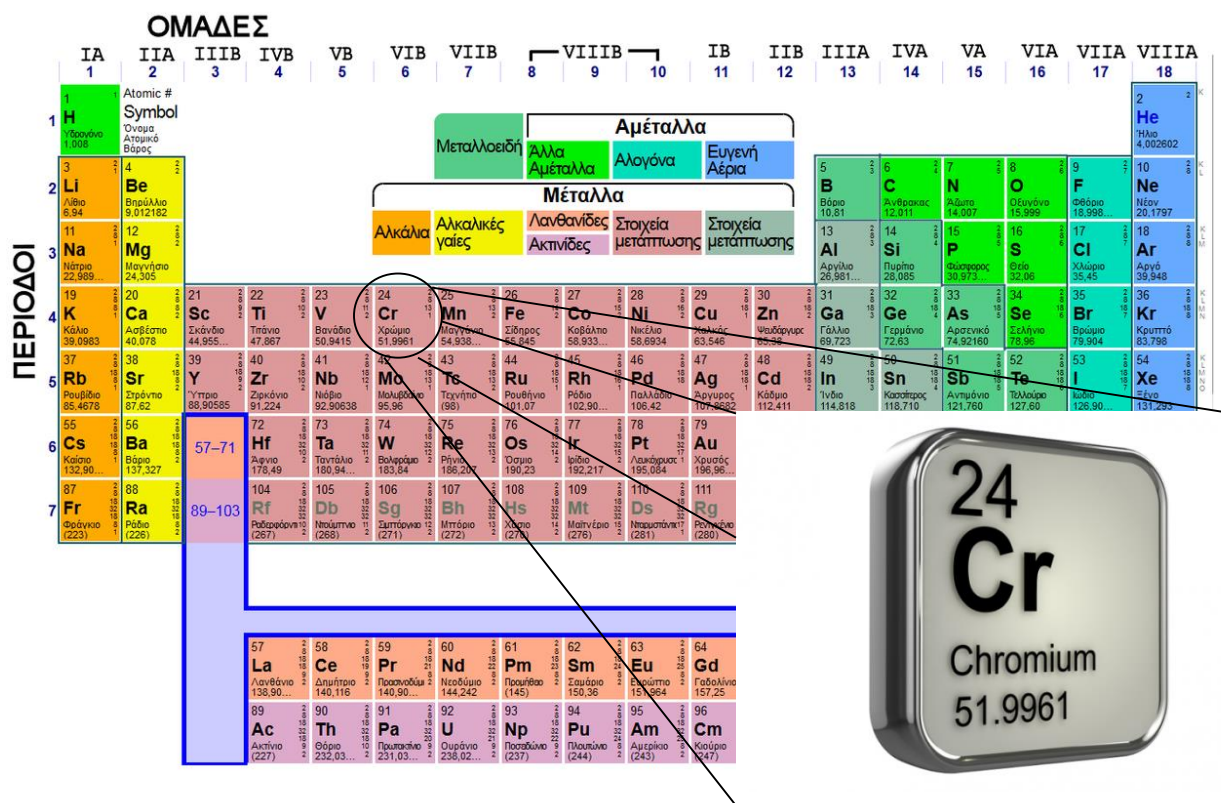
Από το 1920 φτάνουμε στο σήμερα όπου το 85% της χρήσης του χρωμίου είναι ουσιαστικά τα μεταλλικά κράματα χρωμίου. Το υπόλοιπο 15% χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών αλλά ακόμη και σε διάφορες φαρμακευτικές αγωγές.

Η Ελλάδα είναι ίσως η μοναδική χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης με σημαντικές ποσότητες σε εκμεταλλεύσιμα αποθέματα χρωμίτη στο υπέδαφος της. Έγιναν αρκετές γεωλογικές μελέτες και

διαπιστώθηκε και επιβεβαιώθηκε η πιο πάνω πρόταση. Σήμερα, εκμετάλλευση χρωμίτη υπάρχει στα Φάρσαλα, στο Σουφλί, στο Δομοκό, στη Χαλκιδική και στην Κοζάνη. Τα πιο πολλά κοιτάσματα είναι στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό για την παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα.

### 2.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά χρωμίου και ατομική δομή

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στα βαρέα μέταλλα. Έχει ατομικό βάρος  $A_r = 51.9961$ . Συγκεκριμένα, είναι στην 6<sup>η</sup> ομάδα και 4<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα. Είναι αργυρόλευκο, ένα γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης (1907 °C) και σημείο βρασμού (2671 °C). Ταυτόχρονα είναι εύπλαστο. Είναι δύσκολο να εξορυχθεί από τα ορυκτά του.



Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας χημικών στοιχείων και χρώμιο

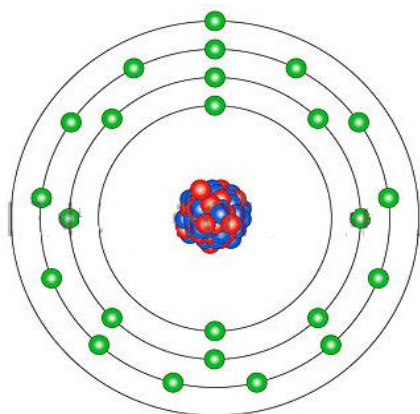
Ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης κάτι αξιοσημείωτο αφού σαν ομάδα έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Πρώτα, σχηματίζουν κράματα με άλλες κύριες ομάδες μετάλλων.
2. Ακολούθως, είναι στιλπνά μέταλλα με υψηλά σημεία τήξης και βρασμού.
3. Επίσης έχουν υψηλές πυκνότητες.

4. Τέλος, στις ενώσεις τους έχουν φωτεινά χρώματα με «βασιλιά» όλων το ίδιο το χρώμιο.

Το όνομα του το πήρε από την ελληνική λέξη «χρώμα», ακριβώς γιατί στις διάφορες ενώσεις του αποκτά χρώματα όπως κόκκινο, κίτρινο, πράσινο. Είναι μια από τις 10 ενώσεις που βρίσκονται σε αφθονία στη γη. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεό.

Όσον αφορά την ατομική του δομή δίνεται στη συνέχεια εικόνα με στόχο να αποσαφηνιστεί η πυρηνική σύνθεση και η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων στις στιβάδες σε ένα άτομο χρωμίου. Ο πυρήνας αποτελείται από 24 θετικά φορτισμένα σωματίδια που είναι τα πρωτόνια (στην εικόνα είναι αυτά με το κόκκινο χρώμα και 28 ουδέτερα σωματίδια που είναι τα νετρόνια (στην εικόνα είναι τα μπλε). Τα ηλεκτρόνια που «κατανέμονται» στις ηλεκτρονικές στιβάδες είναι 24.



Εικόνα 2: Ατομική δομή Χρωμίου

Στη συνέχεια δίνονται περισσότερες πληροφορίες για την ατομική δομή του χρωμίου:

Πίνακας 1: Ιδιότητες ατόμου του χρωμίου

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΕΣ
Ατομική Ακτίνα	1,85 Å
Ατομικός Όγκος	7,23 cm <sup>3</sup> /mol
Ομοιοπολική Ακτίνα	1,18 Å
Ηλεκτρονική δομή	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2,8,13,1
Ιωνική Ακτίνα	0,52 Å
Αριθμός ηλεκτρονίων	24
Αριθμός νετρονίων	28
Αριθμός πρωτονίων	24
Ηλεκτρόνια σθένους	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

Αντιδρά γενικώς με αλογόνα όπως π.χ. με το φθόριο στους 400°C και με συνθήκες πίεσης 200-300 atm. Άλλα αλογόνα με τα οποία μπορεί να αντιδράσει είναι το χλώριο, βρώμιο αλλά και ιώδιο. Οι ενώσεις του παρουσιάζονται σε διάφορα και λαμπερά χρώματα.

Ανάγεται στην παρουσία θειικού οξέος και υδροχλωρικού οξέος. Δεν φαίνεται όμως να αντιδρά με το νιτρικό οξύ.

Παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα οι σημαντικότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου:

Πίνακας 2: Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου (Μπακρυνώτη, 2012)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Ατομικός αριθμός	24
Μαζικός αριθμός	52
Ατομικό βάρος	51,996 g·mol <sup>-1</sup>
Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Φάση	Στερεή
Σκληρότητα	8,5 Mohs
Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
Σημείο βρασμού	2944 K, 2671°C, 4840 °F
Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm <sup>-3</sup>
Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm <sup>-3</sup>
Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K

## 2.3. Ισότοπα Χρωμίου

### 2.3.1 Η έννοια του ισότοπου

Τα ισότοπα μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαφορετικές εκδοχές, ή παραλλαγές καλύτερα του ίδιου του στοιχείου. Τα ισότοπα ενός στοιχείου έχουν το ίδιο ατομικό αριθμό άρα και ίδιες χημικές ιδιότητες. Αυτό που διαφέρει είναι ο μαζικός αριθμός. Άρα τα ισότοπα μπορεί να έχουν μεταξύ τους διαφορετικές φυσικές ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα).

Σύμφωνα με τα πιο πάνω ένα ισότοπο περιγράφεται από το μαζικό αριθμό του (ή αλλιώς αριθμός νουκλεονίων). Είναι ο συνολικός αριθμός πρωτονίων και νετρονίων του πυρήνα ενός ατόμου. Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων εξαρτώνται όπως είναι γνωστό από την ηλεκτρονική δομή τους που είναι συνυφασμένη με τον αριθμό των πρωτονίων των πυρήνων τους. Τα νετρόνια δεν επηρεάζουν τις ηλεκτρονικές δομές, επηρεάζουν την τιμή της ατομικής μάζας των ατόμων των στοιχείων. Τελικώς, τα ισότοπα διακρίνονται μεταξύ τους από τις ατομικές μάζες τους.

Σημαντική διαφορά μεταξύ των ισωτόπων ενός ίδιου ατομικού αριθμού είναι ότι τα περισσότερα ισότοπα είναι ασταθή, ενώ μερικά μόνο είναι σταθερά. Τα ασταθή ισότοπα χαρακτηρίζονται και ως ραδιενεργά συνήθως ενώ ονομάζονται ραδιοϊσότοπα.

Κάθε ισότοπο ορίζεται από το όνομα του συγκεκριμένου στοιχείου ακολουθούμενο από μία παύλα και τον μαζικό αριθμό του όπως για παράδειγμα ήλιο-3 ή το ήλιο-4. Ως χημικό σύμβολο του ισωτόπου χρησιμοποιείται πάλι το χημικό σύμβολο του στοιχείου, παραδείγματος χάρη, «Cr» για το χρώμιο, με δύο αριστερούς εκθέτες, έναν πάνω αριστερά και ένα κάτω επίσης αριστερά. Ο πάνω εκθέτης αποδίδει τον μαζικό αριθμό του ισωτόπου, ο δε κάτω τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

### 2.3.2. Συγκεκριμένα για τα ισότοπα χρωμίου

Υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα του χρωμίου από τα οποία 4 είναι μη ραδιενεργά και φυσικά εμφανιζόμενα.

Τα φυσικά ισότοπα του είναι τα εξής κατά σειρά εμφάνισης:  $^{52}\text{Cr}$  (83,789%),  $^{53}\text{Cr}$  (9.509%),  $^{50}\text{Cr}$  (4.345%),  $^{54}\text{Cr}$  (2.465%) (Kotz et al., 2000).

Τα Ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου δημιουργήθηκαν τεχνητά. Τα περισσότερα έχουν πολύ μικρή ημιζωή ( $t_{1/2}$ ). Για παράδειγμα τα ισότοπα από  $^{42}\text{Cr}$  μέχρι  $^{47}\text{Cr}$  και από  $^{57}\text{Cr}$  μέχρι  $^{64}\text{Cr}$  είναι πολύ μικρότερα από 1 sec.

Παρατίθεται στη συνέχεια πίνακας με το χρόνο ημιζωής των προαναφερθέντων ισοτόπων.

Πίνακας 3: Ισότοπα χρωμίου και χρόνος ημιζωής

Ισότοπα	Χρόνος Ημιζωής
<sup>48</sup> Cr	21,56 h
<sup>49</sup> Cr	42,3 min
<sup>50</sup> Cr	1,8 x 10 <sup>17</sup> yrs.
<sup>51</sup> Cr	27,7025 d
<sup>52</sup> Cr	Σταθερός
<sup>53</sup> Cr	Σταθερός
<sup>54</sup> Cr	Σταθερός

Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικά από τα ισότοπα του χρωμίου βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική. Το ισότοπο <sup>50</sup>Cr χρησιμοποιείται ώστε να παραχθεί το ραδιοϊσότοπο <sup>51</sup>Cr. Αυτό με τη σειρά του χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ερυθρών αιμοσφαιρίων του αίματος.

Επιπρόσθετα, το ίδιο ισότοπο χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ροής του αίματος μέσα σε ένα έμβryo αλλά και έξω από αυτό. Τέλος, το <sup>53</sup>Cr και <sup>54</sup>Cr βρίσκουν εφαρμογές στη μελέτη του μεταβολισμού και στην αντιμετώπιση της ασθένειας του διαβήτη.

#### 2.4. Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου

Έχει αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6 ενώ συνήθως υφίσταται σε 2 κύριες οξειδωτικές καταστάσεις, σε τρισθενές (Cr<sup>3+</sup>) και σε εξασθενές (Cr<sup>6+</sup>).

Οι αριθμοί οξείδωσης -2, -1, 0 και +1 εμφανίζονται πρωτίστως σε συνθετικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν το χρώμιο (καρβονύλια χρωμίου, Διπυριδικό χρώμιο, συνδυασμός παραγώγων αλάτων του NO<sup>+</sup> και καρβονυλοομάδων) (Kotz et al., 2000) (Luis, 2001).

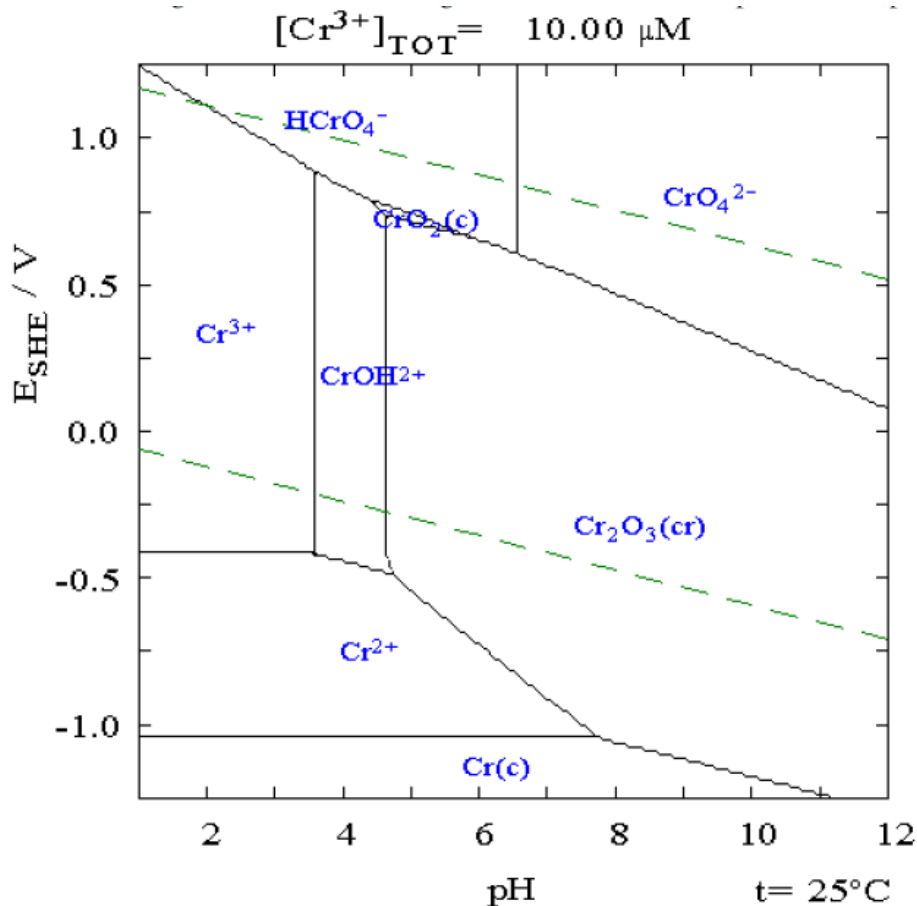
Πίνακας 4: Παραδείγματα χημικών ενώσεων χρωμίου με βάση τον αριθμό οξείδωσης  
 Αναπαραγωγή του πίνακα (μετάφραση από αγγλικά): USEPA(1984), Marques et al. (1999)

Αριθμός Οξείδωσης	Παράδειγμα χημικής ένωσης	
	Όνομα	Χημικός Τύπος
-2	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβουνύλιο του χρωμίου (0)	$\text{CrO}$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Διπυριδικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II) Θειούχο χρώμιο (II)	$\text{CrO}$ $\text{CrF}_2$ $\text{CrCl}_2$ $\text{CrS}$
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{CrF}_2$ $\text{CrCl}_2$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	$\text{CrO}_2$ $\text{CrF}_4$
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	$\text{BaCrO}_4$ $\text{CrF}_5$
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	$\text{BaCrO}_4$ $\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Οι πιο σταθερές μορφές του χρωμίου είναι το μεταλλικό χρώμιο (ή  $\text{Cr}(0)$ ), το τρισθενές και το εξασθενές. Το μεταλλικό όμως χρώμιο είναι σπανίως συναντόμενο στη φύση συναρτήσει των άλλων 2 μορφών. Πολλές αναφορές καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα ότι δεν εμφανίζεται καν στη φύση. Αυτό συμβαίνει διότι η καθαρή ελεύθερη επιφάνεια του χρωμίου αντιδρά βίαια με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Kohl, 1967). Παρόλα αυτά η αντίδραση σταματά γρήγορα όταν πλέον το μεταλλικό χρώμιο αναχθεί σε τρισθενές χρώμιο με τη μορφή τριοξειδίου του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Το συγκεκριμένο οξείδιο είναι μη πορώδες και αποτρέπει την περαιτέρω αντίδραση του χρωμίου με το οξυγόνο.

Έχει γίνει αναφορά γενικώς και στο δισθενές χρώμιο  $\text{Cr}^{2+}$  ή  $\text{Cr(II)}$ . Απαντάται σπανίως στη φύση και η ύπαρξη του είναι αμφισβητήσιμη. Θεωρείται ως ένα ισχυρό αναγωγικό που εν τέλει γίνεται ασταθές παρουσία οξυγόνου.

Με εξαίρεση τις τρεις πιο πάνω περιπτώσεις (του μεταλλικού, του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου) το χρώμιο στις υπόλοιπες του φάσεις είναι εξαιρετικά ενεργειακά ασταθές. Παρατίθεται το διάγραμμα Ρουτβαϊχ, ένα διάγραμμα δυναμικού / PH που αποτυπώνει τις διάφορες οξειδωτικές του καταστάσεις.



Διάγραμμα 1: Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου συναρτήσει του PH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής

## 2.5. Βασικά Χαρακτηριστικά Ενώσεων του Χρωμίου

Είναι γνωστό ότι οι διάφορες ενώσεις χρωμίου προέρχονται πρωταρχικά από τη διάβρωση πετρωμάτων γιατί έχουν στη σύστασή τους χρώμιο ή προέρχονται από περιοχές με ενεργά ηφαίστεια (Kotas and Stasicka, 2000). Όπως ειπώθηκε και πριν το χρώμιο σχηματίζει εύκολα ενώσεις με τα αμέταλλα αλλά και με πολυατομικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά κτλ.). Έτσι σχηματίζει ενώσεις σταθερές άλλοτε διαλυτές και άλλοτε αδιάλυτες (Guertin et al., 2005).



Στα περισσότερα εδάφη το χρώμιο είναι με τη μορφή τρισθενούς χρωμίου και είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ανήκει στις 10 συνηθέστερες ενώσεις στο φλοιό της γης διότι είναι φυσικός σχηματισμός.

Συνηθέστερες ενώσεις της τρισθενούς μορφής του χρωμίου είναι το τριβρωμιούχο χρώμιο που είναι αδιάλυτο στο νερό, το νιτρικό χρώμιο που είναι διαλυτό στο νερό και το υδροξείδιο του χρωμίου που επίσης είναι αδιάλυτο στο νερό. Υπάρχει και το οξείδιο του χρωμίου που είναι επίσης αδιάλυτο στο νερό.

Το πλέον βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου είναι η σταθερότητά τους που οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειοψηφία των ενώσεων είναι εξαεδρικές. Σαν αποτέλεσμα αυτού είναι ότι επιτρέπει σε πλήθος ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου να παραμείνουν σε στερεά μορφή. Επιπροσθέτως, οι ενώσεις του Cr(III) αν έρθουν σε επαφή με οξείδια του μαγνησίου (Mg), μπορούν εύκολα να οξειδωθούν στο πολύ πιο επικίνδυνο και ασταθές Cr(VI) (Καλογήρου et al., 2013).

Στη βιομηχανία, για να παραχθούν οι διάφορες ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιείται ως «πρώτη ύλη» το διχρωμικό νάτριο. Τέτοια χημικά είναι το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο. Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο που αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Τα χημικά τα οποία παρασκευάζονται από διχρωμικό νάτριο, περιλαμβάνουν το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο (Mozter, 2005).

Οι ενώσεις του χρωμίου σχεδόν στην ολότητα τους είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό και έχουν ειδικό βάρος μεταξύ των τιμών 1.77 μέχρι 6.10. Το 1.77 είναι το ειδικό βάρος του ένυδρου θειικού χρωμίου και το 6.10 το ειδικό βάρος του σεληνιούχου χρωμίου. Τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα των ενώσεων του χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη υπόγειων υδάτων.

## 2.6. Ορυκτά Χρωμίου

Υπάρχουν 82 ορυκτά χρωμίου (International Minerals Association (IMA), 2000). Τα περισσότερα από αυτά είναι αρκετά σπάνια ενώ ταυτόχρονα διάφορα ορυκτά χρωμίου είναι μοναδικά σε μετεωρίτες. Στη φύση το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζεται με τη μορφή του ορυκτού χρωμίτη,  $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (το οποίο είναι και η πιο αντιπροσωπευτική μορφή χρωμίου). Το χρωμικό οξείδιο σε αυτά ποικίλει από περίπου 15% μέχρι 65% λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης του χρωμίου από σίδηρο και αργιλίου. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο χρωμίτη έχουν γενικώς ένα μέσο όρο 46.46% (Sposito, 1989) (Darrie, 2001) (Barthelmy, 2002).



Εικόνα 3: Απεικόνιση χρωμίτη ( $Fe(Mg)Cr_2O_4$ )

Η πιο συνήθης μορφή μεταλλεύματος από το οποίο απομονώνεται στη βιομηχανία το χρώμιο είναι ο χρωμίτης όπως ειπώθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Το συγκεκριμένο ορυκτό συναντάται σε διάφορα πετρώματα. Τα πιο βασικά είναι ο περιδοσίτης, ο ανορθοσίτης και άλλα βασικά πλαγιόκλαστα πετρώματα (τεκτονικά μέταλλα της οικογένειας των αστριών). Το πώς διαμορφώθηκαν αυτές οι αποθέσεις χρωμίου έχει απάντηση και αυτή είναι ότι διαμορφώθηκαν από μαγνητικό διαχωρισμό των βασικών πλαγιόκλαστων πετρωμάτων. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι σήμερα εξάγεται χρώμιο σε ποσοστό 96% από αποθέματα μεταλλευμάτων χρωμίτη στην περιοχή της Νότιας Αφρικής (Καλογήρου et al., 2013).

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα πετρώματα που είναι πλούσια σε περιεκτικότητα χρωμίτη βρίσκονται μεταξύ των τιμών 1000 έως 3000 ppm. Σε άλλα πλαγιόκλαστα πετρώματα (π.χ. ο γάββρος) ή σε γρανίτη η συγκέντρωση του χρωμίου είναι εν τέλει αρκετά χαμηλότερη. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του χρωμίου βρίσκονται μεταξύ των τιμών των 200 έως 5 ppm αντίστοιχα. Τέλος, μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου είναι δυνατόν να εμφανιστούν και σε ανθρακικούς μετεωριτικούς μετεωρίτες, με τιμές που ανέρχονται σε 3100 ppm (Καλογήρου et al., 2013).

Από τα 82 ορυκτά του χρωμίου τα 23 (περίπου ένα ποσοστό 30%) έχουν σαν «συστατικό» το εξασθενές χρώμιο. Σπάνιο ορυκτό εξασθενούς χρωμίου είναι ο κροκοΐτης,  $PbCrO_4$  το οποίο όμως είναι και το πιο κοινό σε εμφάνιση για το εξασθενές χρώμιο. Άλλο γνωστό είναι ο λοπεζίτης ( $K_2Cr_2O_7$ ) (IARC, 1990) (IARC, 2012).

Ο κροκοΐτης ή χρωμικός μόλυβδος με χημικό τύπο  $PbCrO_4$  χρησιμοποιείται δευτερογενώς για την παραγωγή χρωμίου. Ο κροκοΐτης, είναι ένα λαμπερό πορτοκαλί-κόκκινο μέταλλευμα, όχι ιδιαίτερα σκληρό. Πήρε το όνομα του από τον Ελληνικό κρόκο (σαφράν), είναι ένα εξαιρετικά σπάνιο ορυκτό και η ανάκτησή του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας θεωρείται εξαιρετικά δύσκολη.

Παρατίθεται πίνακας με τα 23 ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου:

Πίνακας 5: Τα ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου

Όνομα Ορυκτού	Χημικός Τύπος	Ποσοστό περιεκτικότητας σε χρώμιο (%)
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16}4(H_2O)$	15.90
Cassendranneite	$Pb_5(VO_4)_2(CrO_4)_2(H_2O)$	6.86
Cromatite	$CaCrO_4$	33.32
Κροκοϊτης	$PbCrO_4$	16.09
Deanesmithite	$Hg^+_2Hg^{+2}_3Cr^{+6}O_5S_2$	4.34
Dietzeite	$Ca_2(IO_3)_2(CrO_4)$	9.52
Dukeite	$Bi_{24}Cr^{+6}_8O_{57}(OH)_6(H_2O)_3$	6.40
Edoylerite	$Hg^{+2}_3Cr^{+6}O_4S_2$	6.65
Embreyite	$Pb_5(CrO_4)_2(PO_4)_2H_2O$	7.05
Fornacite	$(Pb, Cu)_3[(Cr,As)O_4]_2(OH)$	6.93
Georgeericksenite	$Na_6CaMg(IO_3)_6(CrO_4)_212(H_2O)$	6.12
Hashemite	$Ba(Cr,S)O_4$	15.70
Hemihedrite	$Pb_{10}Zn(CrO_4)_6(SiO_4)_2F_2$	10.21
IMA 1999-018	$Ca_{0.2}(H_2O_2)CrS_2$	32.46
Iquiqueite	$K_3Na_4Mg(Cr^{+6}O_4)B_{24}O_{39}(OH)12(H_2O)$	3.55
Iranite	$Pb_{10}Cu(CrO_4)_6(SiO_4)_2(F,OH)_2$	10.22
Lopezite	$K_2Cr_2O_7$	35.35
Loveringite	$(Ca,Ce)(Ti,Fe^{+3},Cr,Mg)_{21}O_{38}$	6.81
Macquartite	$Pb_3Cu(CrO_4)(SiO_3)(OH)_42H_2O$	5.30
Molybdoformacite	$Pb_2Cu[(As,P)O_4][(Mo,Cr)O_4](OH)$	1.32
Phoenicochroite	$Pb_2(CrO_4)O$	9.52
Santanaite	$Pb_{11}CrO_6$	2.01
Tarapacaite	$K_2CrO_4$	26.78
Tongbaite	$Cr_3C_2$	86.66
Vauquelinite	$Pb_2Cu(CrO_4)(PO_4)(OH)$	7.37
Wattersite	$Hg^+4Hg^{+2}Cr^{+6}O_6$	9.47

Πιο κάτω παρουσιάζονται τρεις φωτογραφίες:



Εικόνα 4: Απεικόνιση του κροκοΐτη,  $PbCrO_4$ .

## 2.7. Τρισθενές και Εξασθενές Χρώμιο

Το Τρισθενές Χρώμιο ( $Cr^{3+}$ ) είναι μη ευκίνητο (non liable) στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει διότι προσροφάται εύκολα στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα. Θεωρείται σχετικά αδρανές και είναι μειωμένης τοξικότητας. Αντίθετα, θεωρείται απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία.

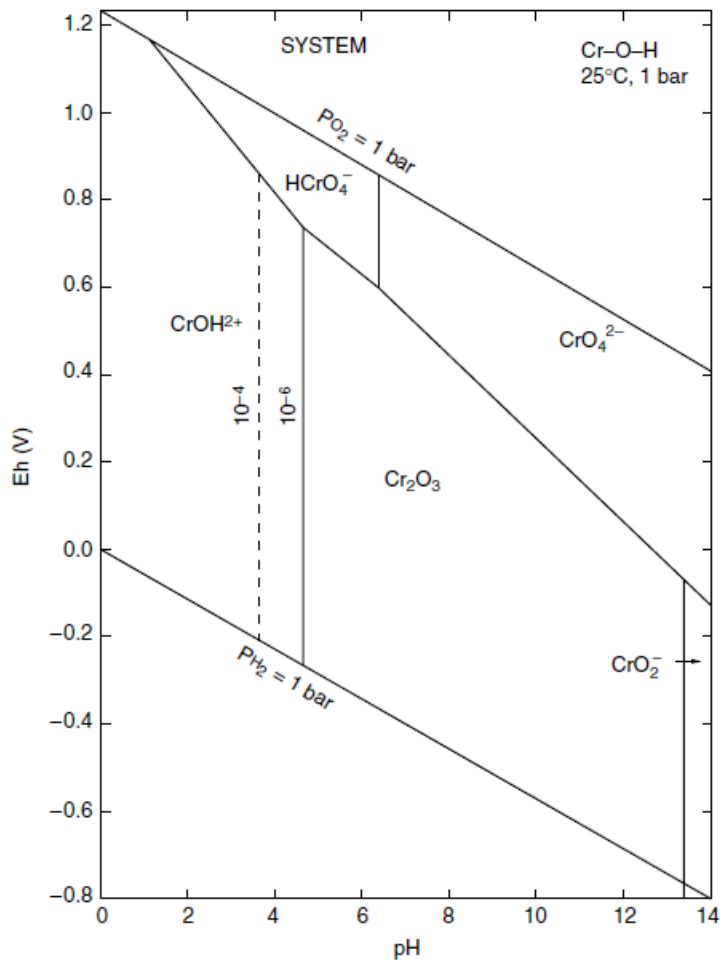
Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο ( $Cr^{6+}$ ) θεωρείται ευκίνητο, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Οι σύμπλοκες ενώσεις του είναι υδατοδιαλυτές και παραμένουν διαλυτές για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Επιπρόσθετα είναι τοξικό.

Αξίζει να γίνει αναφορά στις συνθήκες που παρουσιάζεται το κάθε είδος χρωμίου.

### 2.7.1 Τρισθενές Χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο,  $Cr^{3+}$ , υπάρχει στις εξής μορφές: οξείδιο του χρωμίου  $Cr_2O_3$ , υδροξείδιο του χρωμίου,  $Cr(OH)_3$  καθώς και κατιόντα υδροξειδίου του χρωμίου,  $CrOH^{2+}$  και  $Cr(OH)_2^+$ .

Παρουσιάζεται διάγραμμα ηλεκτροαγωγιμότητας (Eh) και pH κάτω από συνθήκες  $25^\circ C$  και 1 bar ατμοσφαιρικής πίεσης σε σύστημα χρωμίου-οξυγόνου-υδρογόνου:



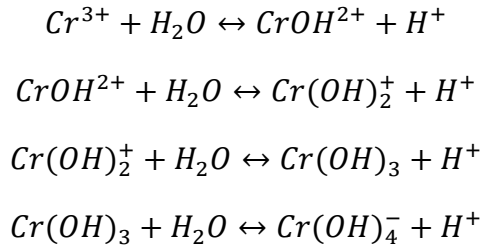
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα Eh (V) -pH κάτω από συνθήκες 25°C και 1 bar ατμ. πίεσης σε σύστημα χρωμίου-οξυγόνου-υδρογόνου

Η ζώνη σταθερότητας του τρισθενούς χρωμίου εμφανίζεται σε ένα ευρύ φάσμα τιμών του Eh και του pH. Όπως ειπώθηκε προηγουμένως το οξείδιο του χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) «προτιμά» το pH με τιμές 5.0 έως 13.5 και Eh με τιμές +0,8 έως -0,75 V. Για ελάχιστα μικρότερες τιμές του pH από 5.0 το οξείδιο του χρωμίου μετατρέπεται σε κατιόν υδροξειδίου του χρωμίου, CrOH<sup>2+</sup>. Σε ένα pH μεγαλύτερο της τιμής 13.5 και με Eh -0.05 μέχρι -0,8V το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζεται με τη μορφή του CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Bookins, 1987). Τέλος, σε υδατικό περιβάλλον με χαμηλό Eh τα βασικά «είδη» του τρισθενούς χρωμίου είναι τα κατιόντα του και το CrOH<sup>2+</sup> (Richard and Bourg, 1991).

Στη συνέχεια θα γίνει περιγραφή σε ένα σύστημα υδατικό σε περιβάλλον με οξυγόνο και παρουσία τρισθενούς χρωμίου. Η ζώνη σταθερότητας του τρισθενούς χρωμίου πάλι όπως και πριν εμφανίζεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών Eh και pH. Το τρισθενές χρώμιο είναι διαλυτό σε περιβάλλον με pH από 0 έως 8 και με Eh από -0,4 έως -1,2 V. Σε pH μεγαλύτερο του 4 έως και 7.5 εμφανίζεται με τη μορφή διαλυτών κατιόντων υδροξειδίου: CrOH<sup>2+</sup> Και Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Σε τιμή του

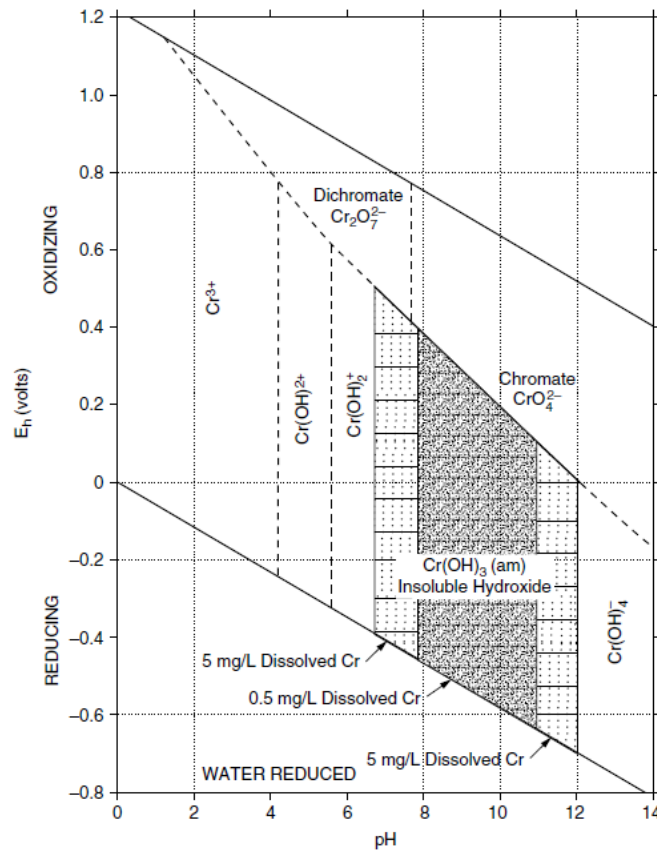
pH 8 το τρισθενές χρώμιο είναι πλέον δυσδιάλυτο και παρουσιάζεται σε μορφή υδροξειδίου του χρωμίου ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) με μικρές ποσότητες διαλύεται σε αυτή τη ζώνη. Σε μη φυσικές συνθήκες με pH 12 και Eh κάτω από 0, σχηματίζονται τα ανιόντα  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (Hem, 1977).

Οι συνήθεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Διαλυτά ιόντα τρισθενούς χρωμίου παράγονται από το αδιάλυτο υδροξείδιο του Χρωμίου. Παρόλα αυτά, κάτω από τις περισσότερες φυσικές συνθήκες το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζεται στις δυσδιάλυτες του μορφές και σπάνια ξεπερνά την τιμή 50 ppb.

Ένα αντίστοιχο διάγραμμα που περιγράφει την πιο πάνω κατάσταση είναι:



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα pH-Eh (V) για σύστημα χρωμίου-οξυγόνου-νερού

Σε προηγούμενη παράγραφο έγινε αναφορά για τα  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ . Πολυμερή όπως  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$  δεν είναι ποτέ σημαντικής συγκέντρωσης σε φυσικά συστήματα (Rai et al., 1986).

Κάτω από ελαφρά όξινες έως αλκαλικές συνθήκες (σε υδάτινο περιβάλλον) και με την παρουσία τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) το τρισθενές χρώμιο πίπτει σε άμορφες μίξεις υδροξειδίων με τους εξής χημικούς τύπους:  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  (Early and Rai, 1988). Σε διαφορετικές συνθήκες το άμορφο αυτό προϊόν κρυσταλλοποιείται σε  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ή σε  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Το τρισθενές χρώμιο πρόθυμα σχηματίζει σύμπλοκα. Μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με υδροξύλια, θειικά άλατα, αμμωνία ( $\text{NH}_4$ ), κυανιούχα άλατα, φθοριούχα άλατα και χλωριούχα. Μόνο το οξείδιο του χρωμίου  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  είναι πραγματικά οξείδιο γι' αυτό και ο ρόλος του οξυγόνου είναι καίριας σημασίας στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του χρωμίου. (Kimbrough et al., 1999).

Η Διαλυτότητα περιορίζει σημαντικά την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου ιδιαίτερα σε υπόγεια νερά σε μια τιμή του pH κάτω από 4. Η χαμηλή αυτή διαλυτότητά του στις διάφορες χημικές ενώσεις είναι ο κύριος λόγος που το ποσοστό του τρισθενούς χρωμίου είναι πολύ χαμηλό στο συνολικό χρώμιο που είναι δυνατόν να βρεθεί σε υπόγεια νερά.

### 2.7.2 Εξασθενές Χρώμιο

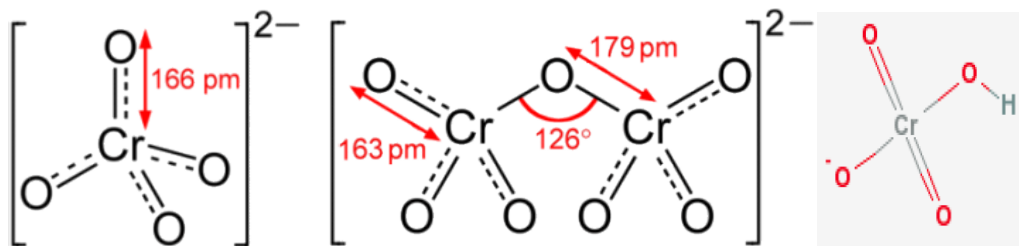
Το εξασθενές χρώμιο,  $\text{Cr}^{+6}$ , εμφανίζεται σαν διχρωμικά,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , και χρωμικά ανιόντα,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Τα διάφορα είδη του εξασθενούς χρωμίου εμφανίζονται κατά βάση σε συνθήκες ύπαρξης οξυγόνου και αλκαλικές συνθήκες ( $\text{pH} > 6$ ).

Υπό ισχυρά όξινες συνθήκες, δηλαδή  $\text{pH} < 1$ , το  $\text{Cr}^{+6}$  κυριαρχεί ως μορφή το  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  χωρίς να αποκλείεται να βρεθεί κάτω από αυτές τις ακραίες συνθήκες και σαν  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Στις περιπτώσεις όπου το pH βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 2 και 6, τότε παρουσιάζεται ως  $\text{HCrO}_4^{2-}$ . Σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον είναι  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Kimbrough et al., 1999). Πιο συγκεκριμένα, αυτό συμβαίνει όταν το pH είναι ανάμεσα στις τιμές 6-14 με Eh από -0,1 έως +0,9V. Σε ελαφρά μικρότερη τιμή του pH από 5 το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μετατρέπεται σε  $\text{CrOH}^{2+}$  (Bookins, 1987).

Σε υδατικό περιβάλλον και με περίσσεια οξυγόνου το εξασθενές χρώμιο υδρολύεται συνεχώς. Παρουσιάζεται λοιπόν σε μορφές όπως:  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^{2-}$  (Palmer and Puls, 1944), (Rai and Early, 1989). Η αντίδραση αυτή είναι (Calder, 1988):







Εικόνα 5: Από αριστερά προς δεξιά: χρωμικό, διχρωμικό και υδροχρωμικό ανιόν

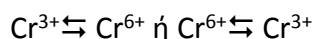
Ο όρος εξασθενές χρώμιο ουσιαστικά είναι ένας εσφαλμένος χαρακτηρισμός διότι δε βρίσκεται στο περιβάλλον ως ελεύθερο κατιόν ( σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο που μπορεί να υπάρξει). Όλες οι μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι οξείδια έτσι συμπεριφέρονται ως ένα δισθενές ανιόν (2-) παρά σαν ένα ελεύθερο ιόν (Kimbrough et al., 1999).

Ο ρυθμός των αντιδράσεων κατακρήμνισης και διάλυσης μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών ιόντων διαφέρουν πολύ και είναι εξαρτημένα από την τιμή του pH. Το ίδιο συμβαίνει και με την ρόφηση τους από το έδαφος και από υλικά του υδροφόρου ορίζοντα. Ωστόσο, και τα δύο (χρωμικά και διχρωμικά ) είναι διαλυτά στο νερό σε όλες τις τιμές του pH. Παρ' όλα αυτά το χρωμικό ιόν μπορεί να είναι δυσδιάλυτο όταν είναι άλας με τα εξής στοιχεία:  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Αυτά τα άλατα έχουν ένα μεγάλο εύρος διαλυτότητας ή μη.

Μια τελευταία αλλά εξίσου σημαντική πληροφορία για το εξασθενές χρώμιο είναι ότι γενικώς παραμένει σε κίνηση μόνο όταν η συγκέντρωση του ξεπερνά την προσροφητική και αναγωγική ικανότητα του εδάφους. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική ικανότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι τα ελεύθερα οξείδια του σιδήρου και το ολικό μαγγάνιο, τα οποία το επιβραδύνουν. Από την άλλη παράγοντες όπως οι ιδιότητες του εδάφους, η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, η επιφάνεια και η περιεκτικότητα σε άργιλο δεν έχουν σημαντική επιρροή στην κινητικότητα του  $Cr^{6+}$ .

## 2.8. Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά χρωμίου στο περιβάλλον

Είναι γεγονός ότι για να μπορέσει να μετατραπεί το χρώμιο από μια ιοντική μορφή σε άλλη θα πρέπει να υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες ώστε να ευνοηθεί μια τέτοια διεργασία. Βέβαια, καμιά μετατροπή δε γίνεται σε απόλυτο βαθμό, δηλαδή σε μια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου π.χ. θα υπάρχει στο διάλυμα και τρισθενές και εξασθενές χρώμιο στο τέλος. Με άλλα λόγια δεν έχουμε 100% μετατροπή και στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν εκμηδενίζεται εντελώς η συγκέντρωση ούτε του εξασθενούς αλλά ούτε και του τρισθενούς χρωμίου. Αντίθετα, υπάρχει μια χημική ισορροπία μεταξύ των δύο μορφών.





Ανάλογα βέβαια με τις συνθήκες που επικρατούν (κυρίως pH), υπερισχύει η μία ή η άλλη (Παντέλογλου, 2007).

Η ισορροπία μεταξύ των 2 πιο πάνω τύπων είναι δυνατόν να καθοριστεί από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος (Redox) ή την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Παρατίθεται βιβλιογραφική τιμή της συγκέντρωσης οξυγόνου συναρτήσει του τύπου περιβάλλοντος:

Πίνακας 6: Βιβλιογραφικές τιμές συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του τύπου του περιβάλλοντος

Do (mg/l)	Περιβάλλον
>2	Οξειδωτικό
0	Αναγωγικό

Η συμπεριφορά του χρωμίου μελετήθηκε από πολλούς τα τελευταία χρόνια. Η μετατροπή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο και αντίστροφα «απαιτεί» την ύπαρξη ενός οξειδοαναγωγικού ζευγαριού το οποίο δέχεται ή προσφέρει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια. Σε φυσικά υδατικά περιβάλλοντα τα σημαντικά αυτά ζευγάρια είναι (Richard and Bourg, 1991) :

- $H_2O/O_2(aq)$
- $Mn(II)/Mn(IV)$
- $NO_2/NO_3$
- $Fe(II)/Fe(III)$
- $S^{2-}/SO_4^{2-}$
- $CH_4/CO_2$

### 2.8.1. Οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου

Το τρισθενές κατά την οξείδωση χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε εξασθενές.

#### 2.8.1.1. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με διαλυμένο οξυγόνο

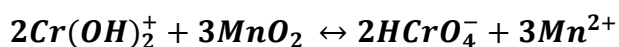
Η οξείδωση του  $Cr^{3+}$  από το διαλυμένο οξυγόνο χωρίς να μεσολαβήσουν άλλες χημικές ενώσεις είναι μηδαμινής πιθανότητας. Κατ' ακρίβεια 2-3% από μια συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου  $10^{-5.65}$  M σε φυσικά λιμναία νερά μπορούν να οξειδωθούν από το διαλυμένο οξυγόνο έπειτα από 24 μέρες ή ακόμη και μήνες (Kimbrough et al., 1999). Μια τόσο αργή αντίδραση δίνει τόπο ουσιαστικά σε άλλες διεργασίες. Έτσι, προηγούνται ρόφηση αλλά και κατακρήμνιση, οποίες είναι και αρκετά πιο γρήγορες, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται ουσιαστικά οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες.

### 2.8.1.2. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με οξείδια του μαγγανίου

Όμως, παρουσία διαφόρων δεκτών ηλεκτρονίων είναι δυνατή η οξείδωση. Για παράδειγμα, η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου  $MnO_2$  (μπιρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α.) και βακτηρίων είναι δυνατόν να προωθήσουν αποτελεσματικά τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης. Στο περιβάλλον τα οξείδια αυτά θεωρούνται ότι είναι υπεύθυνα κατά κύριο λόγο στην οξείδωση του  $Cr^{3+}$ .

Τα οξείδια του μαγγανίου έχουν παρουσία στη φύση και προέρχονται από επιστρώσεις σιτηρών, εναποθέσεις σε ρωγμές ή θραύσεις, ή από σπόρους. Άλλες φορές η παρουσία αυτών είναι αποτέλεσμα δραστηριοτήτων των βακτηρίων.

Αρχικώς, παρατηρήθηκε μια συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας τρισθενούς χρωμίου που οξειδώθηκε από εδάφη και της ποσότητας των μειωμένων πλέον διοξειδίων του μαγγανίου (Bartlett and James, 1979). Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτή η αντίδραση είναι (Palmer and Puls, 1944):



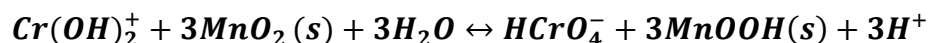
Συγκεκριμένα, το  $Mn(III)$  και το  $Mn(IV)$  οξυυδροξείδια και τα οξείδια του  $Mn(IV)$  (π.χ. ορυκτά πυρολουσίτη) είναι ικανά να οξειδώσουν το  $Cr^{3+}$  σε  $Cr^{6+}$ . Ο ρυθμός οξείδωσης παρατηρείται ότι τείνει να αυξάνεται σε μεγαλύτερες τιμές pH (Eary and Rai, 1986), (Hug et al., 1997).

Οι κινητικές είναι αρκετά αργές και σε αυτήν την περίπτωση.

Αναλυτικότερα, η οξείδωση πραγματοποιείται σε 3 στάδια (Rai et al., 1986), (Shcroeder and Lee, 1975), (Bartlett and James, 1979), (Eary and Rai, 1987), (Amacher and Baker, 1982). Πρώτα, το τρισθενές προσροφάται στις επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου, ακολούθως οξειδώνεται σε εξασθενές από τα ιόντα τετρασθενούς μαγγανίου  $Mn(IV)$  σε αυτές τις θέσεις και τελικά προκύπτουν τα προϊόντα της αντίδρασης εξασθενές χρώμιο και δισθενές μαγγάνιο που απομακρύνονται από τις θέσεις προσρόφησης. Πιο κάτω φαίνονται θεωρητικές εξισώσεις στοιχειομετρίας (Richard and Bourg, 1991) :



(Amacher and Baker, 1982)



(Eary and Rai, 1986)

Το στερεό  $MnOOH$  μετατρέπεται υγρό  $Mn^{2+}$  μετά.

Ο ρυθμός της αντίδρασης σχετίζεται με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του μαγγανίου. Αρχικά είναι ταχύς, όμως μετά από 20-60 λεπτά έχει επιβραδυνθεί σημαντικά.

Στη φύση, η καλύτερη επίδραση για να οξειδωθεί το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές χρώμιο έχει να κάνει με τα οξείδια του τετρασθενούς μαγγανίου. Μια τέτοια οξείδωση βέβαια, πραγματοποιείται σε αργούς ρυθμούς, οι οποίοι κυμαίνονται από 0,58 έως 37,2 χρόνια (Mozter, 2005).

#### *2.8.1.3. Οξείδωση τρισθενούς χρωμίου με $H_2O_2$ και με οξύ υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου*

Ως οξειδωτικά μέσα μπορούν να θεωρηθούν το  $H_2O_2$  και το οξύ υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (παράγεται από αποσύνθεση του μαγνητίτη). Συγκέντρωση υπεροξειδίου της τάξης  $26 \cdot 10^{-6}$  mole/l, pH=6 (κανονική τιμή βρόχινου νερού), θερμοκρασία 15°C δίνουν χρόνο ημιζωής του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο 4,6 μέρες (Amacher and Baker, 1982).

Έγιναν πειράματα τόσο για υπόγειο νερό (Davis and Olsen, 1995) όσο και σε βασικά διαλύματα (Pettine and Millero, 1990) (Pettine and Millero, 1991). Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου στα επιφανειακά νερά ελέγχει το ρυθμό οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου.

#### *2.8.1.4. Κινητική Οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου*

Όσον αφορά την κινητική της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου έγιναν εκτεταμένα πειράματα τα οποία έδειξαν ότι είναι σχετικά αργή. Συγκεκριμένα, πείραμα που έγινε σε νερό από λίμνη, ίζημα και έδαφος είχε ως συμπέρασμα ότι ο ρυθμός οξείδωσης του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο είχε χρόνο ημιζωής σε ένα διάστημα 0,58 έως 37,2 χρόνια (Saleh et al., 1989).

Συγκρίνοντας τις διεργασίες που προαναφέρθηκαν και σύμφωνα με διάφορες μελέτες που έγιναν σχετικά με την κινητική της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου προέκυψε ότι την ταχύτερη κινητική κατέχει το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Μιλώντας με νούμερα προέκυψε 1μM  $H_2O_2$  χρειάζεται 45 ημέρες για να οξειδωθεί, ενώ αντίστοιχα 1μM  $MnO_2$  χρειάζεται 95 ημέρες για να οξειδωθεί (Pettine et al., 1998).

#### *2.8.1.5. Ευκολία πραγματοποίησης της αντίδρασης σε όξινο ή βασικό περιβάλλον*

Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, είναι αρκετά δύσκολη σε ένα όξινο περιβάλλον, αφού απαιτεί ισχυρά οξειδωτικά. Βέβαια, θεωρείται εύκολη σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε τέτοιες συνθήκες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα (Χατζηιωάννου, 1972).

### 2.8.2. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο το εξασθενές χρώμιο είναι ισχυρό οξειδωτικό και ανάγεται σε γενικές γραμμές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια μελετάται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου όπου σε χημικό επίπεδο απαιτεί την αποδοχή τριών ηλεκτρονίων στο άτομο του εξασθενούς χρωμίου ώστε να αναχθεί σε τρισθενές. Αυτή η διεργασία επιτυγχάνεται με συμβατικές χημικές μεθόδους. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί εύκολα να αναχθεί σε τρισθενές με την παρουσία κατιόντων σιδήρου και μαγγανίου ( $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Mn}^{2+}$ ), σουλφιδίων (θείο που έχει αναχθεί) καθώς και οργανικής ύλης. Ως ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται επίσης τα  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Σε πιο απλά λόγια είναι ουσιαστικά η χρησιμοποίηση διαφόρων αναγωγικών μέσων  $\text{FeO}$  (Puls et al., 1999),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Ιγνατιάδης et al., 2005),  $\text{CaS}_x$  (Χρυσόχου et al., 2010), (Kumpiene et al., 2006) ή  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Δερματάς et al., 2006). Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, θα πρέπει να προηγείται η ρύθμιση του pH του διαλύματος ώστε να είναι επιτυχής και αποδοτική η αντίδραση. Είναι δυνατόν αυτές οι ενώσεις να βρεθούν στο περιβάλλον αλλά και κυρίως στα απορρίμματα των διαφόρων βιομηχανιών. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών.

Επίσης, η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών (ή οργανική ύλη του εδάφους ή οργανικές ενώσεις) μπορεί άμεσα να παράσχει αυτές τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Μια τελευταία αναφορά είναι ότι είναι δυνατόν το εξασθενές χρώμιο να αναχθεί σε τρισθενές μέσω της φωτοαναγωγής (Lougoux-Lawniczak et al., 2001) το οποίο προφανέστατα είναι σημαντικό μονό για την ατμόσφαιρα και για τα επιφανειακά νερά. Σε μελέτες που έγιναν (Fantonini et al., 2002) έχει αναφερθεί ότι τα πιο σημαντικά για την αναγωγή είναι ο δισθενής σίδηρος και τα σουλφίδια. Η αναγωγή με δισθενή σίδηρο είναι 100 φορές ταχύτερη από τη βιολογική αναγωγή και γίνεται υπό αναερόβιες συνθήκες. Η αναγωγή από μικρόβια είναι δυνατόν να συμβεί τόσο σε αναερόβιες αλλά και σε αερόβιες συνθήκες.

Στους ζώντες οργανισμούς (και στον ίδιο τον άνθρωπο) η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο πραγματοποιείται με αυτόματο τρόπο στο εσωτερικό των κυττάρων και συγκεκριμένα στο κυτταρόπλασμα ή στον πυρήνα. Επίσης συμβαίνει και στο αίμα. Ακριβώς αυτή η αντίδραση αναγωγής είναι που κάνει τόσο επιβλαβές το εξασθενές χρώμιο για τους οργανισμούς. Μοναδική εξαίρεση είναι οι περιπτώσεις όπου το εξασθενές χρώμιο είναι σε αδιάλυτη μορφή, καθώς το  $\text{Cr(VI)}$  αλληλοεπιδρά και επηρεάζει τα μόρια DNA (Καλογήρου et al., 2013). Πιο αναλυτικά θα παρουσιαστούν σε επόμενο κεφάλαιο αυτά.

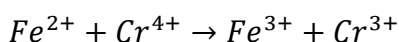
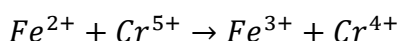
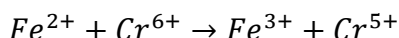
### 2.8.2.1. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία δισθενούς σιδήρου

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία δισθενούς σιδήρου αρχικώς αναφέρθηκε (Fendfor et al., 1992) και ακολούθως μετά από 5 χρόνια περιεγράφηκε (Rai and Earty, 1989) ως μια πολύπλοκη διαδικασία. Κατ' αρχήν, σίδηρος είναι δυνατόν να υπάρξει στο περιβάλλον λόγω βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπρόσθετα υπάρχουν αρκετά ορυκτά που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξειδία, σουλφίδια:

Πίνακας 7: Ορυκτά που περιέχουν δισθενή σίδηρο, πυριτικά, οξειδία, σουλφίδια

<b>Πυριτικά</b>	<b>Ολιβίνη</b>
	Πρόξενι (αυγίτης και εδενβεργίτης)
	Αμφίβολη (κεροσίλβη, κουμμινγκτονίτης, γρυνερίτης)
	Μαρμαρυγία (βιοτίτης, φλογοπίτης, γλαυκονίτης)
	Χλωρίτης
<b>Οξειδία</b>	Άργιλος
	Μανητίτης
	Ιμμενίτης
<b>Σουλφίδια</b>	αιματίτης
	πυρίτης

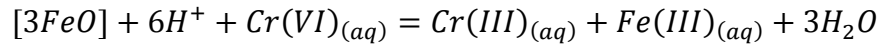
Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου αυξάνει το ρυθμό αναγωγής και ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Ο σίδηρος στην κρυσταλλική δομή οξειδώνεται, απελευθερώνονται ιόντα καλίου στο διάλυμα και εν τέλει το εξασθενές χρώμιο ανάγεται από τον δισθενή σίδηρο. Ο τρισθενής σίδηρος που προκύπτει από την αντίδραση αναγωγής προσροφάται έπειτα από την επιφάνεια του βιοτίτη που ανάγεται πάλι σε δισθενή σίδηρο. (Palmer and Puls, 1944) Πιο κάτω οι αντιδράσεις σε αυτήν την διαδικασία των τριών σταδίων (Seldak and Chan, 1997):



Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία οξειδίων σιδήρου παρατηρήθηκε σε αρκετά πειράματα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του αιματίτη η αναγωγή πραγματοποιήθηκε αφού το FeO διαλύθηκε σε διάλυμα και υπήρξε με την παρουσία ιόντων. Στην περίπτωση του πυριτίου, πάλι η αναγωγή συμβαίνει με την παρουσία δισθενούς σιδήρου (Lancy, 1966). Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στην επιφάνεια του πυριτίου και όχι τόσο σε διάλυμα και κατ' αυτόν τον τρόπο αποτρέπει την διάβρωση του. Πειράματα που έγιναν σε πυρίτιο με την

παρουσία ή όχι ασβεστίτη έδειξαν ότι υπάρχει πιο γρήγορη «αφαίρεση» του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση που δεν έχει ασβεστίτη (Blowers and Ptacek, 1992).

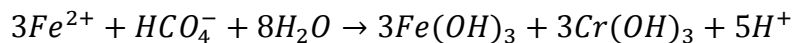
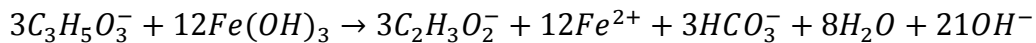
Η αντίδραση από την οποία ο FeO προέρχεται από βιοτίτη ή αιματίτη εκφράζεται με τον εξής τρόπο (Richard and Bourg, 1991):



Αυτή είναι μια σχετικά γρήγορη αντίδραση όταν πραγματοποιείται στο περιβάλλον ενώ στο εργαστήριο ολοκληρώθηκε σε λιγότερο από 5 λεπτά (Early and Rai, 1988). Σε όξινα νερά τα τελικά προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι ο τρισθενής σίδηρος και το τρισθενές χρώμιο (Stollenwerk and Grove, 1985) και σε ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες το προϊόν είναι υδροξείδιο του χρωμίου λόγω μάλλον της χαμηλής διαλυτότητας του υδροξειδίου του σιδήρου. Σε υπόγεια νερά με pH πάνω από 4, το τρισθενές χρώμιο ιζηματοποιείται μαζί με τον τρισθενή σίδηρο σε ένα συμπαγές διάλυμα με τη γενική μορφή  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ .

Κάτω από ουδέτερες μέχρι αλκαλικές συνθήκες, ο δισθενής σίδηρος ελέγχει την αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές σε τρισθενές σε φυσικά αναερόβια συστήματα (Pettine et al., 1998), ενώ σε όξινες συνθήκες άλλα αναγωγικά μέσα μπορεί να αποβούν καίριας σημασίας έναντι του σιδήρου.

Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το δισθενή σίδηρο εξαρτάται από τη μικροβιακή δραστηριότητα (Weilinga, 2001). Μια ομάδα βακτηρίων που μπορεί να ποικίλει είναι ικανά να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις ή του υδρογόνου για την αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (Lovely, 1993), (Coates et al., 1966). Σε αυτήν την περίπτωση η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι έμμεση και προκαλείται από την μικροβιακή αναπνοή. Στοιχειομετρία που μπορεί να περιγράψει τις προαναφερθείσες διεργασίες (Weilinga, 2001):



Η αναγωγική αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με παρουσία δισθενούς σιδήρου είναι δυνατόν σε κατάλληλες συνθήκες να πραγματοποιηθεί μόνο σε 5 λεπτά. Η μεγάλη ταχύτητα ολοκλήρωσης αυτής της αναγωγικής αντίδρασης δρα θετικά στη φυσική απορρύπανση εδαφών (Καλογήρου et al., 2013). Βέβαια έχει αμφισβητηθεί αρκετά η μέθοδος με την έννοια του ότι για τους διάχυτους ρύπους θα πρέπει να τοποθετηθεί παντού σε ένα έδαφος δισθενής σίδηρος κάτι που δεν φαίνεται αρκετά λογικό.

#### *2.8.2.2. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία σουλφιδίων*

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα σουλφίδια ως αναγωγικό μέσο. Τα περισσότερα δεν είναι διαλυτά ενώ μπορούν να εμφανιστούν διαλυμένα στο περιβάλλον λόγω βιομηχανικών αποβλήτων, αποσύνθεσης της οργανικής ύλης ή αναγωγής των θεικών. Η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές είναι στην αρχή γρήγορη, μετά επιβραδύνει αφού περάσουν κάποια λεπτά και ολοκληρώνεται μετά από μια μέρα (Deng et al., 2003). Ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από υδρόθειο ( $H_2S$ ) μελετήθηκε εκτενώς (Pettine et al., 1994), (Pettine et al., 1998).

#### *2.8.2.3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία οργανικής ύλης*

Τέλος, ένα άλλο αναγωγικό μέσο είναι η οργανική ύλη (γλυκερόλη, χουμικά οξέα, αμινοξέα, ασκορβικό οξύ/βιταμίνη C, φουλβικά οξέα κλπ.). Η αναγωγή αυτή γίνεται κυρίως μέσω των χουμικών και φουλβικών οξέων υπό όξινες συνθήκες. Αυτά τα οξέα παράγουν μια «ενδιάμεση» μορφή του χρωμίου,  $Cr^{5+}$ , που οξειδώνεται εν τέλει σε τρισθενές μετά από μερικές μέρες (Richard and Bourg, 1991). Η αύξηση του pH μειώνει το ποσοστό αναγωγής. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου τόσο πιο πολύ αυξάνεται το ποσοστό αναγωγής.

#### *2.8.2.4. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία χαλκού*

Ο χαλκός ( $Cu(I)$ ) παίζει επίσης ρόλο στην πιο πάνω αναγωγή ιδίως μέσω της ατμόσφαιρας και σε επιφανειακά νερά με pH πολύ χαμηλό και χαμηλή ιοντική ισχύ (Abu-Saba et al., 2000). Στο εργαστήριο αυτή η διεργασία μελετήθηκε με πειράματα ραδιόλυσης με αραιωμένα διαλύματα υπό την παρουσία δισθενούς χαλκού.

#### *2.8.2.5. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ )*

Όπως προαναφέρθηκε σε  $pH > 7.5$  η συγκεκριμένη χημική ένωση οξειδώνει το τρισθενές χρώμιο. Σε χαμηλές τιμές του pH είναι πλέον αναγωγικό μέσο, ενώ η δυναμική της αντίδρασης μεγαλώνει όσο μικραίνει η τιμή του pH.

Σε όξινα απόβλητα με νερό και στην ατμόσφαιρα με αρκετή υγρασία με pH να κυμαίνεται στο εύρος 1 έως 5 η προαναφερθείσα αντίδραση είναι θερμοδυναμικά δυνατή (Seigneur and Constantinou, 1995). Χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση του εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά νερά όπου γίνεται τρισθενές και αμέσως μετά κατακρημνίζεται.

### 2.8.2.6. Κινητική αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου

Όσον αφορά την κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου έγιναν επίσης εκτεταμένα πειράματα τα οποία έδειξαν ότι είναι αρκετά γρήγορη. Όμως σε ότι αφορά την ταχύτητα διεξαγωγής των αντιδράσεων διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε χρόνο πολύ πιο μικρό έναντι της ανάλογης οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου (Mozter, 2005).

Αναλυτικότερα ο χρόνος ημιζωής της αναγωγής αυτής έχει εύρος από στιγμιαία τιμή έως 53 μέρες κάτω από αναερόβιες και αναγωγικές συνθήκες. Για αερόβιες συνθήκες ο χρόνος ημιζωής μετρήθηκε από 15 λεπτά έως 21.5 μέρες (Mozter, 2005).

### 2.8.3. Εξισώσεις οξειδωσης και αναγωγής για το χρώμιο

Παρουσιάζονται στη συνέχεια οι πιο χαρακτηριστικές εξισώσεις οξειδωσης και αναγωγής του χρωμίου σε διάφορα E (σε V) (Dahl, 2013).

Πίνακας 8: Χημικές εξισώσεις οξειδωσης του χρωμίου συναρτήσει της τιμής E σε V

Χημικές εξισώσεις Οξειδωσης	E(V)
$2Cr^{3+} + 5H_2O + 3O_3 \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 3O_2$	0.87
$2Cr^{3+} + 2H_2O + 3H_2O_2 \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 10H^+$	0.58
$2Cr(OH)_3 + 3MnO_2(s) \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 3Mn^{2+} + 2H_2O + 2OH^-$	1.328
$2Cr^{3+} + 3H_2O + 2MnO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 2MnO_2$	0.35
$2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Mn^{3+} \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Mn^{2+}$	0.18
$2Cr^{3+} + H_2O + 3PbO_2 \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 6Pb^{2+}$	0.13

Πίνακας 9: Χημικές εξισώσεις οξειδωσης του χρωμίου συναρτήσει της τιμής E σε V

Χημικές εξισώσεις Αναγωγής	E(V)
$2HCrO_4^- + 3V^{2+} + 7H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + 7V^{3+} + 4H_2O$	1.45
$HCrO_4^- + 3Fe^{2+} + 7H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$	0.56
$2HCrO_4^- + 3H_2S + 8H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 5H_2O$	1.18
$2HCrO_4^- + 3HNO_2 + 5H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3NO_3^- + 5H_2O$	0.35
$2HCrO_4^- + 3HSO_3 + 5H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O$	2.115
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + R_3CH \leftrightarrow Cr^{3+} + R_3COH$	
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + RCH_3 \leftrightarrow Cr^{3+} + RCH_2OH$	
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + RCHO \leftrightarrow Cr^{3+} + RCOOH$	
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + PAH \leftrightarrow Cr^{3+} + Quinones$	
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + 3HCOOH \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3CO_2$	
$2CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3CH_2OH \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 2CH_3COOH$	



## 2.9. Κατακρήμνιση/ Διάλυση Χρωμίου

Τα περισσότερα είδη του τρισθενούς χρωμίου που είναι υδατοδιαλυτά δεν εμφανίζονται με φυσικό τρόπο ούτε είναι σταθερά στο περιβάλλον. Η κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου ως στοιχείο του υδροξειδίου του σιδηρό-χρωμίου  $(Cr,Fe)(OH)_3$ , επαυξάνει την κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου σε νερό με ουδέτερο pH. Η κινητική αυτής της αντίδρασης είναι αρκετά γρήγορη και απότομη κάνοντας την μια σημαντική ένωση ως προς την ρύθμιση της διαλυτότητας (Sass and Rai, 1987).

Όπως προαναφέρθηκε τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι υδατοδιαλυτά για όλες τις τιμές του pH. Παρόλα αυτά τα χρωμικά μπορούν να υπάρξουν και σαν δυσδιάλυτα άλατα με ένα εύρος δισθενών κατιόντων όπως  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Όσον αφορά τους ρυθμούς κατακρήμνισης και διάλυσης σε αυτές τις περιπτώσεις (των χρωμικών και διχρωμικών ιόντων) μπορούν να διαφέρουν σημαντικά και είναι εξαρτώμενες από το pH.

## 2.10. Ρόφηση και εκρόφηση Χρωμίου

### 2.10.1. Οι έννοιες ρόφησης, απορρόφησης και προσρόφησης

Για να γίνει η συζήτηση σχετικά με τη ρόφηση του χρωμίου θα πρέπει να γίνουν ξεκάθαρες κάποιες έννοιες.

Πρώτα από όλα ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει δύο διαφορετικές διαδικασίες, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Προσρόφηση είναι δυνατόν να συμβεί όταν η διαλυμένη πλέον ουσία προσκολλάται σε συμπαγή επιφάνεια ενώ απορρόφηση είναι η διαδικασία όπου η διαλυμένη ουσία διαχέεται (διαδίδεται) μέσα σε μια πορώδη και συμπαγή επιφάνεια και προσκολλάται πλέον στο εσωτερικό της επιφάνειας αυτή. Όταν συμβαίνουν και οι δύο διαδικασίες τότε μπορούμε να μιλάμε για ρόφηση ή όταν δεν ξέρουμε τι από τα 2 ακριβώς συμβαίνει σε μια άγνωστη κατάσταση την οποία μελετάμε.

Προσρόφηση είναι ουσιαστικά η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Η ύλη που συσσωρεύεται σε δισδιάστατες μοριακές κατανομές σε μία διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα. Η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται ονομάζεται προσροφητής. Το μόριο ή το ιόν στο εδαφικό διάλυμα, το οποίο δυναμικά μπορεί να προσροφηθεί, είναι το προσροφούμενο. Η προσρόφηση σε επιφανειακά εδαφικά σωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους επιφανειακής συμπλοκοποίησης:

1. στην εσωτερική στοιβάδα
2. στην εξωτερική στοιβάδα

### 3. στη στοιβάδα διάχυσης

Οι τρόποι επιφανειακής συμπλοκοποίησης εξετάζονται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Πιο αναλυτικά, η προσρόφηση είναι μία φυσική στην περίπτωση που μελετάται διεργασία, με την οποία μία χημική ένωση συσσωρεύεται σε μία διεπιφάνεια. Παραδείγματα διεπιφανειών είναι η διεπιφάνεια στερεού και αερίου, στερεού και υγρού, υγρού και αερίου καθώς και υγρού και υγρού. Η ουσία η οποία συσσωρεύεται αποκαλείται προσρόφημα. Η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής. Στις περιπτώσεις ρύπανσης υπογείων εδαφών και υδάτων ο κατ' εξοχήν προσροφητής είναι το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υδροφορέων. Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο.

Η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά διάφορες διεργασίες, όπως τη βιολογική ή μη βιολογική αποδόμηση, την κίνηση, την εξαέρωση και επομένως είναι καθοριστικής σημασίας για την τύχη των ρυπαντικών ουσιών στο έδαφος.

Απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μία ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μία άλλη φάση. Σε αντίθεση με την προσρόφηση δεν είναι επιφανειακό φαινόμενο.

Χρησιμοποιείται ένας συντελεστής ισορροπίας,  $K_d$ , για να περιγράψει μαθηματικά την έννοια της ρόφησης. Αυτό γίνεται όταν είναι γραμμική συμπεριφορά αυτή κάτι που δε συμβαίνει στην πραγματικότητα. Σ' αυτήν την περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότεροι από ένας συντελεστές ή και να αναπτυχθούν μαθηματικά μοντέλα, κάτι που έγινε αρκετές φορές.

Οι αντιδράσεις ρόφησης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως και οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα υποκεφάλαια. Παρόλα αυτά δεν μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα για την διεργασία αυτή. Είναι γνωστές όμως μεταβλητές που την επηρεάζουν όπως το pH, το εμβαδόν της επιφάνειας, η πυκνότητα του ενεργού υλικού (Kimbrough et al., 1999).

Η προσρόφηση εμφανίζεται λόγω ύπαρξης διαλυμένων ειδών ιόντων τα οποία προσελκύονται από μεταλλικές επιφάνειες που έχουν καθαρό ηλεκτρικό φορτίο λόγω ατελειών ή αντικαταστάσεων που είναι δυνατόν να έγιναν στην κρυσταλλική επιφάνεια ή λόγω αντιδράσεων χημικής διάσπασης στην σωματιδιακή επιφάνεια. Φυσικό επόμενο είναι ότι αυτό το ηλεκτρικό φορτίο εξαρτάται και μεταβάλλεται από και αναλόγως του pH.

## 2.10.2. Ισόθερμες Ρόφησης

Για την ποσοτικοποίηση και την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης χρησιμοποιούνται οι ισόθερμες ρόφησης που όπως προαναφέρθηκε είναι στην πραγματικότητα τα μαθηματικά μοντέλα.

Ισόθερμες ρόφησης είναι στην πραγματικότητα καμπύλες που εκφράζουν την σχέση της συγκέντρωσης της υπό εξέταση ουσίας που παραμένει στο υδατικό διάλυμα, με τη συγκέντρωση της υπό εξέταση ουσίας που προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα αρχικά (Schwarzenbach, 2000).

Έτσι για την περιγραφή των ισόθερμων ρόφησης έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα. Το πιο απλό είναι το γραμμικό μοντέλο για το οποίο έγινε κάποια αναφορά στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Υπάρχουν επίσης ακόμα 2 κύρια μοντέλα, το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης του Freundlich και το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης του Langmuir.

Είναι γεγονός ότι, εξαιτίας τις πολυπλοκότητας του μηχανισμού ρόφησης στο περιβάλλον και του ετερογενούς χαρακτήρα των συστημάτων που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της ρόφησης, τα πιο πάνω μοντέλα πολλές φορές είναι ανίκανα να περιγράψουν το μηχανισμό ρόφησης. Έτσι, χρησιμοποιούνται πλέον τα εμπειρικά μοντέλα (Freundlich) που εν τέλει αποτελούν συνδυασμό του μοντέλου της γραμμικής συμπεριφοράς και της μη γραμμικής (Langmuir) (Schwarzenbach, 2000).

### 2.10.2.1. Γραμμικό Μοντέλο

Αυτό το μοντέλο κατανομής έχει σαν βάση του την παραδοχή ότι το στερεό έχει άπειρες ενεργειακά ομοιόμορφες θέσεις ρόφησης ενώ είναι ικανό να ροφά μόρια της ουσίας όσο και αν το πλήθος αυτών (δηλαδή η συγκέντρωσή τους) αυξάνεται στο υδατικό διάλυμα.

Είναι με άλλα λόγια το πιο απλό μοντέλο περιγραφής της ισόθερμης κατανομής ενώ εμφανίζει μια παράμετρο, την  $K_d$ , που καλείται γραμμική σταθερά ρόφησης. Τις περισσότερες φορές το μοντέλο αυτό δεν ισχύει.

Στο γραμμικό μοντέλο η ρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης μιας ουσίας στο διάλυμα (νερό) και ισχύει σαν παραδοχή ότι εφόσον δεν υπάρχει συγκέντρωση στο διάλυμα, δεν υπάρχει ούτε ρόφηση.

Η μαθηματική έκφραση του γραμμικού μοντέλου είναι:

$$Q_e = K_d * C_e$$

Όπου:

$Q_e$  (μg/Kg) η συγκέντρωση της ισορροπίας στο στερεό,

$K_d$  (l/Kg) η γραμμική σταθερά ρόφησης και

$C_e$  (μg/l) η συγκέντρωση στην υδατική φάση.

Το γραμμικό μοντέλο χρησιμοποιείται στις πλείστες περιπτώσεις για την περιγραφή της απορρόφησης ενώ είναι ένα καλό μοντέλο για τα περισσότερα μη πολικά οργανικά μόρια καθώς και τους περισσότερους ροφητές.

#### 2.10.2.2. Μοντέλο Ισόθερμης Καμπύλης Langmuir

Χρησιμοποιείται για την ποσοτική περιγραφή του μηχανισμού της ρόφησης. Σε αντίθεση με το γραμμικό μοντέλο, λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς που υπάρχουν από τις θέσεις ρόφησης ενώ χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ρόφησης που ελέγχεται από τον μηχανισμό της ιοντοανταλλαγής. Το μοντέλο προκύπτει από εξισώσεις κινητικής και θερμοδυναμικής ισορροπίας ενώ θα πρέπει αναγκαστικά να λαμβάνονται υπόψη οι περιορισμοί:

1. Η ύπαρξη ορισμένου αριθμού θέσεων στο ροφητή,
2. Οι θέσεις ρόφησης είναι ίδιες μεταξύ τους,
3. Κάθε θέση δεσμεύει μόνο ένα μόριο,
4. Οι θέσεις ρόφησης δεν αντιδρούν μεταξύ τους και
5. Κάθε θέση έχει την ίδια έλξη για την ουσία που την ενδιαφέρει.

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι:

$$Q_e = a * K_L * C_e / (1 + K_L * C_e)$$

όπου

$Q_e$  η συγκέντρωση ισορροπίας στο στερεό,

$C_e$  η συγκέντρωση στην υδατική φάση,

$K_L$  η σταθερά Langmuir και

$a$  η απαιτούμενη μάζα του οργανικού για τον κορεσμό του ροφητή.

#### 2.10.2.3. Μοντέλο Ισόθερμης καμπύλης Freundlich

Το μοντέλο του Freundlich είναι πρακτικά μια εμπειρική περιγραφή και σε αυτές τις περιπτώσεις οι σταθερές θα πρέπει να προσδιορίζονται εμπειρικά. Χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ρόφησης οργανικών ενώσεων σε ετερογενείς θέσεις ρόφησης. Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί

να αναπαραχθεί και να δημιουργηθεί από την σύνθεση πολλών καμπύλων Langmuir καθώς και γραμμικών καμπύλων.

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου Freundlich είναι:

$$Q_e = K_{fr} * C_e * N$$

όπου

$Q_e$  (μg/Kg) η συγκέντρωση ισορροπίας στο στερεό,

$C_e$  (μg/l) η συγκέντρωση στην υδατική φάση,

$K_{fr}$  [(μg/Kg)/(μg/l)<sup>N</sup>] ο συντελεστής ρόφησης Freundlich,

Ο συντελεστής ρόφησης Freundlich αποτελεί μέτρο της συγγένειας της ουσίας και του στερεού ενώ εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Μικραίνει, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας στο νερό.

Ο εκθέτης  $N$  ονομάζεται συντελεστής Freundlich και αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων ρόφησης. Όταν  $N=1$ , η εξίσωση της ισόθερμης εκφυλίζεται σε γραμμική.

### 2.10.2. Ρόφηση του Χρωμίου

Έγινε εκτενής προσπάθεια ανάλυσης της ρόφησης για το χρώμιο από πολλούς ερευνητές. Μάλιστα, δόθηκαν παραδείγματα διαφόρων συντελεστών τρισθενούς και εξαθενούς χρωμίου που είναι ικανοί να περιγράψουν την διεργασία αυτή καθώς και την επίδραση διαφόρων τιμών του pH και διαφόρων τιμών συγκεντρώσεων χρωμίου.

#### 2.10.2.1. Ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου

Γενικώς το τρισθενές χρώμιο μπορεί να απορροφηθεί ακαριαία, βίαια στο έδαφος από οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, αργιλικά ορυκτά και άμμο (Bartlett and Kimble, 1976), (Shcroeder and Lee, 1975), (Korte et al., 1976), (Griffin et al., 1977), (Rai et al., 1984), (Dreiss, 1986). Από πειραματικά αποτελέσματα ποσοστό 90% περίπου του χρωμίου απορροφάται από αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου σε διάστημα 24<sup>ωv</sup> ωρών. Η ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση του pH οι αργιλικές επιφάνειες φορτίζονται όλο και περισσότερο αρνητικά. Επιπρόσθετα, η ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του οργανικού υλικού ως συστατικό των εδαφών (Paya Perez et al., 1988).

Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου μειώνεται με την παρουσία ανόργανων κατιόντων ή διαλυμένων οργανικά συνδετών.

Οι συντελεστές K<sub>d</sub>, για το τρισθενές χρώμιο εκτιμήθηκαν να είναι αρκετά μεγάλοι. Η ρόφηση του Cr<sup>3+</sup> είναι μη γραμμική.

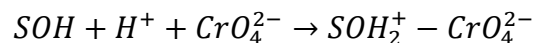
#### 2.10.2.2. Ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου

Τα χρωμικά ανιόντα είναι δυνατόν να προσροφηθούν από οξείδια του μαγγανίου, του αργιλίου και του σιδήρου και υδροξείδια (θετικά φορτισμένες επιφάνειες), αργιλικά ορυκτά, φυσικά στερεά και κolloειδή (Rai et al., 1986), (James and Bartleet, 1983), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Rai et al., 1986), (Griffin et al., 1977), (MacNaughton, 1975), (Davis and Leckie, 1980), (Music et al., 1986), (Zachara et al., 1987). Σε batch tests που έγιναν επιβεβαιώθηκε ότι τα υδροξείδια του σιδήρου προσροφούνται στο εξασθενές χρώμιο δυναμικά (James and Bartleet, 1983). Άλλα πειράματα, έδειξαν ότι η διαδικασία της ρόφησης του εξασθενούς χρωμίου ταιριάζει περισσότερο σε μια ισόθερμη καμπύλη Freundlich (Davis and Olsen, 1995). Βέβαια, υπάρχουν και αναφορές σχετικά με τη συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου σε ένα ουδέτερο pH με μειούμενο συντελεστή K<sub>d</sub> και αυξανόμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που δηλώνουν ότι συμπεριφέρεται σαν Langmuir (Griffin et al., 1977). Αυτό μπορεί να συμβαίνει σύμφωνα με τους ερευνητές λόγω της ανταγωνιστικής αναχαίτησης μεταξύ των επιφανειών σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρωμίου. Γραμμική ρόφηση εμφανίστηκε λόγω μάλλον του χαμηλού διαστήματος συγκεντρώσεων του χρωμίου σε συγκεκριμένα πειράματα.

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συμβαίνει όταν υπάρχουν ορυκτά που έχουν εκτεθειμένες στην επιφάνεια τους ομάδες υδροξυλίων οι οποίες είναι ανόργανες. Τέτοιες είναι τα οξείδια του αργιλίου και σιδήρου (Davis and Leckie, 1980), (Benjamin and Bloom, 1981), (Zachara et al., 1987) και τα αργιλικά ορυκτά, (καολινίτης, μοντμοριλλονίτης). Σε αυτά προστίθενται και κάποια φυσικά εδάφη και κolloειδή.

Είναι προφανές ότι οι διεργασίες/αντίδρασης προσρόφησης και εκρόφησης ελέγχουν τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό αφού είναι σχεδόν αδύνατο να σχηματιστούν στερεά δυσδιάλυτα με συμμετοχή της εξασθενούς μορφής του χρωμίου σε περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην οποία εμπλέκονται είδη του Cr(VI), όπως CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> και επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων:



Η εξίσωση αυτή περιγράφει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση του χρωμίου. Το SOH είναι η στερεή φάση που φέρει και την ομάδα υδροξυλίων. Μπορεί να βρίσκεται ή σε οξείδια του σιδήρου ή του αλουμινίου, ή στις άκρες πυριτικών στρωμάτων. Η παραγόμενη ένωση (δεξιά της αντίδρασης) είναι το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο. Ο βαθμός προσρόφησης του  $\text{CrO}_4^{2-}$  από ένα ίζημα ή έδαφος εξαρτάται (Rai et al., 1986) από την ίδια τη συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού). Επίσης εξαρτάται από το μέγεθος των σταθερών ισορροπίας για τα υλικά που έχουν την ιδιότητα προσρόφησης και τέλος εξαρτάται φυσικά και από το pH του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, για γνωστή συγκέντρωση ενεργών κέντρων ο κυρίαρχος προσροφητής του χρωμίου είναι τα οξείδια του σιδήρου και κάποιες φορές με σημαντική συνεισφορά από τα οξείδια του αργιλίου.

Η συγκέντρωση των επιφανειακών ομάδων σε προσροφητή είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ειδική επιφάνεια στην οποία εκτίθεται. Αυτό συμβαίνει διότι οι ομάδες υδροξυλίου έχουν αν όχι πάντα, σχεδόν πάντα συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού. Υπάρχει διαπίστωση ότι κάθε σύμπλοκο του εξασθενούς χρωμίου καλύπτει 3 έως 4 επιφανειακά κέντρα υδροξυλίου (Davis and Leckie, 1980), (Benjamin and Bloom, 1981).

Γενικώς έχει μελετηθεί αρκετά το φαινόμενο της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (Benjamin and Bloom, 1981), (Rai et al., 1984), (Rai et al., 1986), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Zachara et al., 1987). Ένα γενικό συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του  $\text{CrO}_4^{2-}$  το προσροφημένο κλάσμα μπορεί να μειώνεται όμως αυξάνεται η πυκνότητα προσρόφησης. Ακόμα μια διαπίστωση είναι ότι όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος όπου βρίσκεται το χρώμιο, τόσο πιο πολύ δύναται να μειώνεται η προσρόφηση του. Αυτό εξηγείται με το γεγονός ότι μειώνεται η ενεργότητα του  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Ενεργότητα είναι η δύναμη Coulomb που έλκει τα ανιόντα του χρωμίου στην επιφάνεια των στερεών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (Richard and Bourg, 1991).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου με την παρουσία διαφόρων κατιόντων (Rai et al., 1986), (James and Bartleet, 1983), (Stollenwerk and Grove, 1985), (Rai et al., 1986), (Griffin et al., 1977), (MacNaughton, 1975), (Davis and Leckie, 1980), (Music et al., 1986), (Zachara et al., 1987) έδειξε ότι συγκεντρώσεις της τάξης milimolar από κάποια ιόντα (καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου) έχουν πολύ μικρή έως καθόλου επιρροή στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Με άλλα λόγια με την προσθήκη κατιόντων στο διάλυμα αυξάνεται το θετικό επιφανειακό φορτίο και ευνοείται η ηλεκτροστατική προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου. Επιπλέον, οι μελετητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα χρωμικά ιόντα ή αυξάνουν, ή δεν έχουν καμία επίδραση στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων ( $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) (Benjamin and Bloom, 1981).

Η παρουσία ανιόντων προκαλεί ανταγωνισμό και σαφέστατα επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Κάθε φορά είναι διαφορετική αναλόγως των διαλυμένων ιόντων. Με την προσθήκη ανιόντων προκαλείται προσρόφηση μικρότερης κλίμακας. Τέτοια ιόντα είναι το  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^-$  όπως και ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας. Αυτά μειώνουν δραστικά την ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε ένα διάλυμα πολλαπλών ιόντων είναι μικρότερη από ένα σύστημα με δύο συστατικά και ιδιαίτερα αν υπάρχει το  $\text{H}_2\text{SiO}_4^-$ . Ποιοτικά το φαινόμενο φαίνεται να είναι προσθετικό (Zachara et al., 1987).

Επιπρόσθετα μελετήθηκε η ίδια η αντίδραση της προσρόφησης. Διατυπώθηκε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι στην πραγματικότητα μια αντίδραση 2 σταδίων διαφορετικών ρυθμών (Amacher et al., 1988). Από τους συγκεκριμένους μελετητές έγινε αρχικώς η υπόθεση πώς οι αντιδράσεις αυτές που είναι γρήγορα αναστρέψιμες φτάνουν σε μια ισορροπία μέσα σε ένα εικοσιτετράωρο. Παρ' όλα αυτά, τελικά η συνολική αντίδραση προσρόφησης δεν καταλήγει σε ισορροπία τόσο εύκολα, ούτε και μετά από 2 εβδομάδες διάστημα. Επίσης, η αντίδραση αυτή δεν είναι αναστρέψιμη πλήρως και αυτό εξηγήθηκε με 2 διαφορετικούς τρόπους. Το πρώτο σενάριο αποδίδεται στην έλλειψη αναστρεψιμότητας λόγω αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο με καθοριστικό παράγοντα την οργανική ύλη που εμπεριέχεται στο έδαφος και οδηγεί στην συνέχεια σε ισχυρή συγκράτηση (Stollenwerk and Grove, 1985), (Richard and Bourg, 1991). Το δεύτερο σενάριο αναφέρεται στο γεγονός ότι πραγματοποιείται ειδική ρόφηση, ένας χημικός δεσμός μεταξύ χρωμίου και προσροφητή (Amacher et al., 1988).

Εν τέλει στη φύση η προσρόφηση των ιόντων του χρωμίου συνδέεται από τις ηλεκτροστατικές συνθήκες, οι οποίες προκύπτουν από τα διάφορα ιόντα που βρίσκονται τη στιγμή εκείνη στο στερεό. Συνεπώς, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι μια απλή υπόθεση, για να εξηγηθεί πλήρως και θα χρειαστεί η πλήρης κατανόηση της πολυπλοκότητας και ετερογένειας των ορυκτών καθώς και η ανταγωνιστική επίδραση των διάφορων διαλυμένων ουσιών.

Έγιναν επίσης αρκετές προσπάθειες να μοντελοποιηθεί η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου. Αυτά έδειξαν ότι δημιουργούνται σύμπλοκα στην εξωτερική στοιβάδα. Αντιθετικά, άλλες έρευνες αντικατάστασης ανταγωνιστικών ιόντων έδειξαν ότι το χρώμιο συγκρατείται με πολύ πιο δυνατούς δεσμούς από άλλα ιόντα όπως αυτά του χλωρίου και της θειικής ρίζας.

Χρησιμοποιήθηκε η X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy ανάλυση και έτσι προέκυψε το συμπέρασμα ότι το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με τον



γκαιίτη (Fendorf, 1995). Με παρόμοιο τρόπο ειπώθηκε ότι σχηματίζονται σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα των οξειδίων αργιλίου. Με επαγωγικό τρόπο, εάν συγκρατείται το εξασθενές χρώμιο (τα ιόντα του) στα υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, ακολούθως καθιζάνουν και τελικώς μειώνεται προφανώς η συγκέντρωση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου που οδηγεί σε μιας μορφής εξυγίανση του εδάφους. Είναι κατανοητό πλέον ότι τα εδάφη που έχουν μικρή περιεκτικότητα σε υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου έχουν αρκετά πιο μικρή προσροφητική ικανότητα (Fendorf, 1995).

Η επίδραση του pH αλλά και των συγκεντρώσεων των ιόντων σε ένα διάλυμα μπορεί να μελετηθεί διαμέσου μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Τα μοντέλα αυτά λοιπόν χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των διεργασιών της προσρόφησης στο γεωπεριβάλλον με τις μεταβαλλόμενες γεωχημικές συνθήκες.

Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση του pH, μη έχοντας σημασία ποιο είναι το προσροφητικό υλικό. Αυτό δηλώνει ότι το εξασθενές χρώμιο «προτιμά» προσροφητικά υλικά θετικά φορτισμένα σε χαμηλές τιμές του pH προς ουδέτερες.

Ενδιαφέρον είναι ότι σε σύγκριση με αργιλικά εδάφη, τα αμμώδη υλικά έχουν μεγαλύτερη υπεροχή θετικά φορτισμένων επιφανειών στο εύρος τιμών του pH 5-7.5, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη έλξη για το  $\text{CrO}_4^-$  και άρα μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή  $K_d$  του εξασθενούς χρωμίου στην άμμο παρά σε αργιλικό υλικό.

Η ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου περιγράφεται ως μη γραμμική γενικά εκτός από την περίπτωση των χαμηλών συγκεντρώσεων αυτού. Ταιριάζει στο Langmuir μοντέλο προσρόφησης.

## 2.11. Η παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον

Το χρώμιο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί στο έδαφος, στο υδάτινο περιβάλλον, στην ατμόσφαιρα αλλά και στα υπόγεια νερά.

Συγκεκριμένα, το χρώμιο είναι φυσικό στοιχείο και στη φύση βρίσκεται σε πετρώματα, σε ζώντες οργανισμούς, σε φυτά, στο έδαφος, σε σκόνη που προέρχεται από ηφαίστεια αλλά και στον αέρα. Έγινε για πρώτη φορά αναφορά ότι το χρώμιο είναι συστατικό των φυτικών και ζωικών ιστών το 1948 (Shanker et al., 2005). Σαφέστατα η περιεκτικότητα του χρωμίου διαφέρει ανάλογα με το είδος αλλά και την κατάσταση στην οποία είναι δυνατόν να εμφανίζεται.

Υπό τη μορφή ορυκτού βρίσκεται στο έδαφος, στο φλοιό της γης και είναι το 21<sup>ο</sup> στοιχείο σε αφθονία. Η μέση περιεκτικότητα του είναι 100 ppm. Είναι σχεδόν πάντα όχι ελεύθερο αλλά βρίσκεται σε ενώσεις.

Στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια του χρωμίου περιφέρονται, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα τελικά καταλήγουν κυρίως στο έδαφος και στο νερό ή ίσως ακόμα και στα φυτά και στα ζώα (Πασχαλάκης). Αυτό είναι και το κύριο πρόβλημα που απασχολεί τον άνθρωπο.

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου το συναντάμε στο περιβάλλον σαν τρισθενές χρώμιο ενώ εάν εντοπιστεί σαν εξασθενές τότε πιθανότητα προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Για παράδειγμα οι βιομηχανίες (χρωμάτων, μεταλλουργίας, βυρσοδεψίας, βιομηχανίες ξύλου, βιομηχανίες πυρίμαχων κτλ.) είναι ουσιαστικά η μεγαλύτερη πηγή εξασθενούς χρωμίου διότι απελευθερώνουν πάμπολλες ενώσεις εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Σπάνια θα συναντηθεί εξασθενές χρώμιο το οποίο προέρχεται από φυσικό τρόπο. Εάν συμβαίνει αυτό τότε θα προέρχεται από διάλυση χρωμίου. Το εξασθενές επίσης μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος και έτσι θα καταλήξει σε υπόγεια ύδατα και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά ύδατα (Stanin and Pirnie, 2004). Συνεπώς τελικώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον (Stanin, 2005).

Ο εντοπισμός της πηγής ρύπανσης στο περιβάλλον όσον αφορά το χρώμιο είναι πάρα πολύ δύσκολος αφού η συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά γενικά οποιασδήποτε ένωσης χρωμίου μεταβάλλεται συνεχώς. Επιπρόσθετα είναι δύσκολο να εξηγηθεί και η κίνηση των ρύπων σε ένα χερσαίο ή υδάτινο σύστημα. Στον επόμενο πίνακα φαίνονται τα όρια συγκέντρωσης του χρωμίου στη φύση.

Πίνακας 10: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον (Καλογήρου et al., 2013)

Περιβάλλον	Συγκέντρωση	Βιβλιογραφία
Φυσικά εδάφη	<b>5–3000 mg/ Kg</b>	<b>Skeffington et al. (1976)</b>
Οφιόλιθοι	<b>634–125000 mg/kg</b>	<b>Adriano (1986)</b>
Θαλάσσιο νερό	<b>0–0.5 µg/l</b>	<b>Pawlisz (1997)</b>
Αέρας	<b>1–545000 ngm<sup>3</sup></b>	<b>Pawlisz (1997)</b>
	<b>100 ng m<sup>3</sup></b>	<b>USEPA (1983)</b>
Φυτά	<b>0.006–18 mg/kg</b>	<b>Pawlisz (1997)</b>
Ζώα	<b>0.03–1.6 mg/kg</b>	<b>Pawlisz (1997)</b>

Στις περισσότερες των περιπτώσεων για τα πετρώματα η περιεκτικότητα του χρωμίου είναι από 5 μέχρι 1800 mg/Kg. Αντίστοιχα στο έδαφος αυτή η περιεκτικότητα είναι από 1 μέχρι 3000 mg/Kg. Στα περισσότερα εδάφη βέβαια είναι αρκετά χαμηλότερες οι τιμές και συγκεκριμένα κυμαίνονται από 2 έως 60 mg/Kg (Taylor, 1997).

Κάποιες χαρακτηριστικές τιμές του χρωμίου για τα μη ρυπασμένα επιφανειακά νερά κυμαίνονται μεταξύ 1 μέχρι 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Για το πόσιμο νερό είναι από 0.4 μέχρι 8  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Για το χρώμιο και τη συγκέντρωση του στα γλυκά νερά (δηλαδή σε ποτάμια και λίμνες) είναι γνωστό ότι εμφανίζεται με τη μορφή ιζημάτων οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται μεταξύ 26  $\mu\text{g}/\text{l}$  και 5,2  $\text{mg}/\text{l}$ . Στους ωκεανούς υπάρχει ένα εύρος τιμών από 5 ως 800  $\mu\text{g}/\text{l}$  (Taylor, 1997).

Στην ατμόσφαιρα σε μη ρυπασμένες περιοχές ή βιομηχανικές ζώνες οι τιμές της συγκέντρωσης χρωμίου είναι μικρότερες από 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 2.11.1. Μεταφορά και συμπεριφορά του χρωμίου στο περιβάλλον

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καταγραφή εκτεταμένων φαινομένων ρύπανσης εδαφών ή υδάτων από φυσική προέλευση. Χρησιμοποιούνται για περισσότερο από 100 χρόνια από τις βιομηχανίες τεράστιες ποσότητες ενώσεων που έχουν ως συστατικό το εξασθενές χρώμιο και αυτή η κατάσταση σε συνδυασμό με την μη ορθολογική διαχείριση (διαρροές, πλύσιμο και άδειασμα δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος κλπ.) οδήγησαν στη ρύπανση εδαφών και υπογείων υδάτων.

Γενικά, η μεταφορά και η συμπεριφορά του χρωμίου αλλά και γενικά διαφόρων ρύπων στο περιβάλλον καθορίζεται από μια σειρά πολύπλοκων διεργασιών και διαδικασιών. Κάποιες τέτοιες διεργασίες είναι η συναγωγή, η μοριακή διάχυση, η μηχανική διασπορά, η ρόφηση καθώς και οι χημικές και βιολογικές αντιδράσεις. Θα γίνει ακολούθως μια μικρή ανάλυση των πιο πάνω ορισμών.

Συναγωγή είναι η μεταφορά μάζας και οφείλεται αποκλειστικά στη ροή του υπόγειου νερού, εάν σε μια ιδανική περίπτωση δεν συνέβαιναν αντιδράσεις του στοιχείου με νερό και έδαφος. Άρα η ποσότητα της μάζας που θα μεταφερθεί έχει να κάνει με τη συγκέντρωση του μελετούμενου στοιχείου ή ρύπου και με την ταχύτητα (παροχή του νερού). Η μεταφορά της μάζας αυτής μπορεί να γίνει προς όλες τις κατευθύνσεις ή προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις αναλόγως του γεωλογικού υλικού και γενικά της ετερογένειας που τείνει να επικρατεί στη φύση.

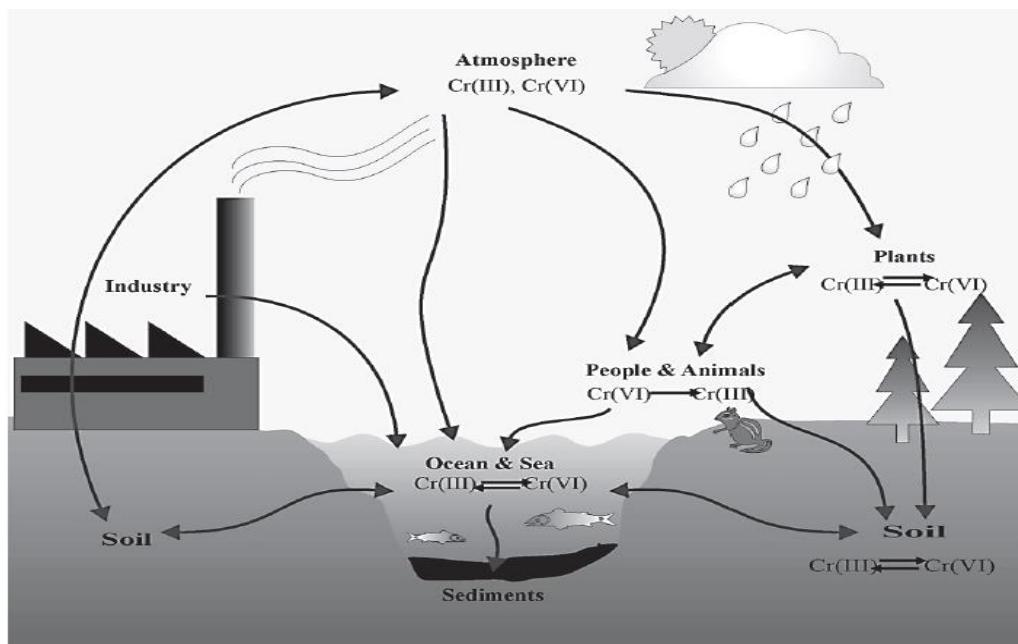
Η μοριακή διάχυση έχει να κάνει με το φαινόμενο μεταφοράς μάζας που προκαλείται και έχει ως σημείο εκκίνησης την κινητική ενέργεια των μορίων, την ευρέως γνωστή κίνηση Brown. Είναι κατανοητό ότι δεν χρειάζεται να υπάρχει υδραυλική κλίση αφού δεν έχει να κάνει με την υψηλή και χαμηλή συγκέντρωση αλλά με την ενέργεια που έχουν τα ίδια τα μόρια. Θεωρητικό υπόβαθρο σε αυτό το φαινόμενο είναι ο νόμος του Fick: Η ροή μάζας είναι ανάλογη με την ωσμωτική κλίση της συγκέντρωσης. Αποτέλεσμα αυτής της διάχυσης είναι η εξάπλωση ενός στοιχείου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμη και στην περίπτωση που

δεν υπάρχει ροή υπογείου ύδατος. Είναι σχετικά αργή η διαδικασία αυτή σαν μεταφορά μάζας. Σε κάποια εδάφη είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας, τέτοια είναι τα αργιλικά.

Η μηχανική διασπορά αποτελεί μία διεργασία αναμίξεως που οφείλεται σε 3 μηχανισμούς. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι αρχικά η διαφορά στην ταχύτητα του ρευστού, στη διατομή των πόρων. Δηλαδή, η ταχύτητα στη μέση του πόρου είναι μεγαλύτερη από αυτή που είναι κοντά στα τοιχώματα. Στη συνέχεια, μερικά τμήματα του ρευστού διανύουν μεγαλύτερη απόσταση σε μερικές γραμμές ροής σε σχέση με άλλα τμήματα σε άλλες γραμμές ροής, ώστε να διανύσουν την ίδια ευθεία απόσταση. Αυτή η «ζικ-ζακ» διαδρομή οφείλεται στην ουσία στην πολυπλοκότητα του πορώδους μέσου. Τέλος, μερικοί πόροι έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από άλλους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγαλύτερες ταχύτητες στους μεγαλύτερους πόρους.

Η εγκάρσια διασπορά είναι η ανάμιξη και η εξάπλωση μιας μάζας στη διεύθυνση της ροής. Ο συνδυασμός της μοριακής διάχυσης και μηχανικής διασποράς λέγεται υδροδυναμική διασπορά. Αποτέλεσμα αυτής είναι κάποια μόρια είτε νερού είτε της μάζας μιας χημικής ένωσης να κινούνται με μεγαλύτερη ή μικρότερη ταχύτητα από τη μέση ταχύτητα του ρευστού στο οποίο βρίσκονται. Άρα υπάρχει εξάπλωση των ρύπων.

Δίνεται στη συνέχεια η σχηματική απεικόνιση του κύκλου ζωής του χρωμίου (στις μορφές τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου) και των τρόπων μεταφοράς του μέσω αέρα, νερού και εδάφους.



Εικόνα 6: Ο κύκλος ζωής του χρωμίου στο περιβάλλον (Καλογήρου et al., 2013)

Διαπιστώνεται ότι τα σωματίδια χρωμίου παρασύρονται και μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω της ταχύτητας του ανέμου και έτσι αλληλοεπιδρά με πολλά οικοσυστήματα (Καλογήρου et al., 2013). Η μέση διάρκεια παραμονής του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα μέχρι να αναχθεί σε τρισθενές, είναι υπολογισμένη σε διάφορες βαθμίδες από τις 16 ώρες έως τις 5 ημέρες (Kimbrough et al., 1999).

Το χρώμιο αφού καθιζάνει είναι δυνατόν μετά να επανεισαχθεί στην ατμόσφαιρα με επαναιώρηση των σωματιδίων του εδάφους. Στην περίπτωση όπου τα σωματίδια έχουν διάμετρο μικρότερη της τιμής 50μm η αιολική επαναιώρηση επάγεται τόσο από αιολικές όσο και από μηχανικές διαταραχές που παρέχουν αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να υπερνικήσουν τις βαρυτικές δυνάμεις και να επιτρέψουν στα σωματίδια να διασκορπιστούν από τον άνεμο (Kimbrough et al., 1999).

Στο νερό των ωκεανών το χρώμιο είναι δυνατόν να εισέρχεται με τους εξής 2 τρόπους: πρώτα, από τους ποταμούς που φτάνουν και συνδέονται με τους ωκεανούς και δεύτερον από την ατμόσφαιρα. Αυτοί οι 2 τρόποι είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι όμως έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετική κατανομή χρωμίου.

Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξαπλώνονται πιο ομοιόμορφα από τις παραποτάμιες (οι οποίες θεωρούνται κατά κύριο λόγο ως σημειακές). Επιπρόσθετα οι παραποτάμιες εισροές εξαρτώνται από διεργασίες απομάκρυνσης χρωμίου στα παράκτια αλλά και από την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων. Συγκεκριμένα, στα ωκεάνια ύδατα, το διαλυμένο και το καταβυθισμένο χρώμιο βρίσκονται σε μιας μορφής ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο απομακρύνεται από το νερό μέσω της διαδικασίας της ενσωμάτωσης του σε ύλη βιολογικής προέλευσης αλλά και με την προσρόφηση σωματιδίων του ιζήματος. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε ζώνες όπου απουσιάζει το οξυγόνο. Αυτή η αναγωγή μπορεί να συμβεί ακόμα και κάτω από ανοξικές συνθήκες. Η απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου είναι επιτυχής με την προσρόφηση του πάνω σε ιζήματα. Υπάρχει όμως το ενδεχόμενο να επανακινητοποιηθεί από τα ιζήματα διαμέσου της διαδικασίας της οξειδωσης κυρίως όταν υπάρχει στο περιβάλλον διοξείδιο του μαγγανίου (Kotas, 2000).

Στη συνέχεια και όσον αφορά τις λίμνες υπάρχει μια εντελώς διαφορετική συνθήκη για την μεταφορά του χρωμίου σε σχέση πάντα με τους ωκεανούς. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι λίμνες έχουν μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς την υδάτινη επιφάνεια και έχουν έτσι διαφορετικές συνθήκες ανάμειξης. Οι λίμνες δημιουργούν αναγωγικό και συμπλεκτικό μέσο ευνοώντας την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο (λόγω υψηλών επιπέδων οργανικής ύλης που διαθέτουν. Αφού αναχθεί,

το τρισθενές χρώμιο καταβυθίζεται ή προσροφάται στον πυθμένα. Από τα ιζήματα, το τρισθενές χρώμιο έχει τη δυνατότητα να επανακινητοποιηθεί στο νερό μέσω της οξειδωσης ή της διαλυτοποίησής του. Σε εποχιακά ανοξικές λίμνες (συγκεκριμένα στο υπολίμνιο επικρατούν το καλοκαίρι τέτοιες συνθήκες: συνδυασμός υψηλής βιολογικής δραστηριότητας καθώς και θερμικής στρωμάτωσης) οι συγκεντρώσεις και οι μορφές του χρωμίου αλλάζουν πολύ με το βάθος και την εποχή. Συγκεκριμένα, στο διάστημα μεταξύ Ιουνίου και Σεπτεμβρίου οι συγκεντρώσεις του διαλυτού χρωμίου μειώνονται, το εξασθενές χρώμιο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια και το τρισθενές χρώμιο στον πάτο της λίμνης (Kotas, 2000). Αναλόγως της ρύπανσης, η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε λίμνες και ποταμούς κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια από τη στιγμή της παύσης αυτής και το μεγαλύτερο μέρος του εξασθενούς επικάθεται τελικώς στα άλγη και τους οργανισμούς του πυθμένα.

Η χλωρίδα και η πανίδα δεν εμφανίζονται να επηρεάζουν ιδιαίτερα τον κύκλο ζωής του χρωμίου στο έδαφος ή τα υπόγεια νερά αφού η συγκέντρωση του χρωμίου σε αυτά είναι πάρα πολύ μικρή (Καλογήρου et al., 2013). Εξάλλου το χρώμιο παρουσιάζει μικρή κινητικότητα στα φυτά σε σχέση με τη μεταφορά μέσω των χυμών από τη ρίζα στον κορμό και στα φύλλα. Η ρίζα και ο βολβός έχουν ισοδύναμες ποσότητες χρωμίου με αυτές που υπάρχουν στο γύρω χώμα. Η εξασθενής ανιονική μορφή είναι βέβαια παραπάνω διαθέσιμη στους ζώντες οργανισμούς από ότι φυσικά το τρισθενές χρώμιο. Αυτό βέβαια παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του από το σύστημα νερού-εδάφους (Kotas and Stasicka, 2000).

Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σε μεγάλο και υπολογίσιμο βαθμό τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος που συνήθως συνδέεται με τη ρύπανση των υπογείων υδάτων.

## 2.11.2. Το χρώμιο στο έδαφος

### 2.11.2.1 Γενικά για τους ρύπους στο έδαφος

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αυτό που ενδιαφέρει είναι το έδαφος και συγκεκριμένα οι πάνω στρώσεις του φλοιού της γης, αυτές δηλαδή οι στρώσεις στις οποίες αναπτύσσονται τα φυτά. Όταν γίνεται αναφορά στο υπέδαφος, θα εννοούνται οι στρώσεις που βρίσκονται κάτω από το έδαφος.

Θεωρείται σκόπιμο να γίνει ένας διαχωρισμός στα είδη των εδαφών διότι αυτό αποτελεί παράγοντα που επηρεάζει τις διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Χωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργήθηκαν. Υπάρχουν τα πυριγενή πετρώματα που προήλθαν από στερεοποίηση του μάγματος, τα ιζηματογενή πετρώματα που προήλθαν από ιζηματογένεση στο βυθό της θάλασσας ή λιμνών και τέλος, τα μεταμορφωμένα πετρώματα που προήλθαν από

μεταμόρφωση πυριγενών και ιζηματογενών πετρωμάτων. Η αποσάθρωση των βραχωδών εδαφών δίνει τα μαλακά εδάφη (είναι στον εξωτερικό φλοιό). Ακόμα ένα είδος είναι τα αλλούβια ιζήματα. Αυτά δημιουργούνται από απόθεση φερτών υλών με την κίνηση νερού σε πεδιάδες όπου και αυτή η κίνηση εξασθενεί και μηδενίζεται ή από πλημμύρα χειμάρρων ή εναλλακτικά σε ποτάμια δέλτα ή παράκτιες ζώνες στον πυθμένα της θάλασσας. Φυσικά υπάρχουν και τα οργανικά εδάφη τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο όσον αφορά το χρώμιο.

Σημαντικό ρόλο έχει και η κοκκομετρία ενός εδάφους διότι επηρεάζει άμεσα τις φυσικοχημικές ιδιότητες του. Αυτές στη συνέχεια επηρεάζουν την αλληλεπίδραση εδάφους και χημικών ενώσεων είτε αυτές είναι σε στερεή είτε σε υγρή μορφή.

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά σε κάποια στοιχεία του εδάφους που ενδιαφέρουν τις διάφορες διεργασίες που γίνονται ως προς την κίνηση του χρωμίου και γενικά διαφόρων στοιχείων. Ένα από αυτά είναι το πορώδες. Είναι ο λόγος του όγκου των κενών σε ένα εδαφικό δείγμα δια τον συνολικό όγκο του δείγματος. Επίσης ενδιαφέρει και η διαπερατότητα. Έχει να κάνει με τη δομή των κενών στο έδαφος καθώς και την ικανότητα για ροή μέσω αυτού. Τα δυο χαρακτηριστικά του εδάφους που αναφέρθηκαν εξαρτώνται από την κοκκομετρία και την ορυκτολογία του εδάφους.

Αφού αποσαφηνίστηκαν αυτές οι έννοιες, μπορεί πλέον να ειπωθεί το ότι πολλές φορές το ίδιο το έδαφος μπορεί να αποτρέψει την κινητικότητα ενός στοιχείου γιατί τα συστατικά του ή η δομή του μπορεί να επιτρέψουν την αλληλεπίδραση με το ίδιο το στοιχείο. Αυτή η συμπεριφορά έχει περιγραφεί από γεωχημικά/υδρογεωλογικά μοντέλα και αποκαλείται γεωχημική εξασθένηση. Τέτοια παραδείγματα γεωχημικής εξασθένησης έχουν να κάνουν και με βαρέα μέταλλα όπως το χρώμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο, το αρσενικό και τα κυανιούχα. Η εξασθένηση αυτή επηρεάζεται έντονα από τη γεωχημική μορφολογία του ρύπου καθώς και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ίδιου του εδάφους. Στην περίπτωση βιοδιασπάσιμων οργανικών ρύπων όπως τα πετρελαιοειδή, αποκαλείται φυσική εξασθένηση αφού ο ρύπος βιοδιασπάται κάτω από φυσικές συνθήκες σταματώντας τελείως την κίνηση του.

#### *2.11.2.2. Το χρώμιο στο έδαφος*

Το χρώμιο είναι δυνατόν να εμφανιστεί στο έδαφος από διάβρωση των ιδίων μητρικών εδαφών, χωρίς δηλαδή την ανθρώπινη παρέμβαση. Αυτή είναι και η κύρια πηγή του στα φυσικά εδάφη. Το χρώμιο ως δυσδιάλυτο, προσκολλάται στους εδαφικούς κόκκους. Ένα μέρος προσλαμβάνεται από τα φυτά και ένα άλλο μέρος κατεισδύει προς τον υπόγειο υδροφόρο (Bartlett and Kimble, 1976), (Calder, 1988), (Handa, 1988). Βέβαια, παρουσιάζονται όπως ήταν

επόμενο αυξημένες τιμές τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου σε ορισμένα σημεία λόγω της απόθεσης ιλούς και βιομηχανικών αποβλήτων.

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο έδαφος (υπό φυσικές συνθήκες) βρίσκονται μεταξύ των τιμών από 5 έως 3000 ppm. Η μεγάλη αυτή διακύμανση στη συγκέντρωση του χρωμίου στα υπάρχοντα πετρώματα, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη γεωλογική σύσταση αλλά και στην προέλευση των πετρωμάτων. Σε κάποιες περιοχές, οι αυξημένες τιμές του χρωμίου στα εδάφη μπορεί να οφείλονται από τις δραστηριότητες του ανθρώπου, δηλαδή από απορρίμματα (ιλύες) ή και διαρροές (απόβλητα) από βιομηχανίες, αλλά και από απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων (από τις βιομηχανίες) (Richard and Bourg, 1991). Οι ρύποι (ενώσεις χρωμίου) που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή, πιθανόν να σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν (Παπασιώπη, 2008).

Σε μια μελέτη σχετικής κινητικότητας 11 διαφορετικών ιχνοστοιχείων για ένα μεγάλο εύρος εδαφών (Korte et al., 1976), βρέθηκε ότι το αργιλικό έδαφος που περιέχει ελεύθερα ιόντα σιδήρου και οξείδια του μαγγανίου, εμποδίζουν σημαντικά την μετανάστευση του εξασθενούς χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο ήταν το μόνο μέταλλο που ήταν ισχυρά κινητό σε αλκαλικά εδάφη. Ακόμα ένα συμπέρασμα της ίδιας μελέτης ήταν ότι οι ιδιότητες του εδάφους όπως η χωρητικότητα ανταλλαγής κατιόντων, η επιφάνεια και η ποσοστιαία αναλογία σε άργιλο δεν είχαν σημαντική επιρροή στην κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου.

Υπό κανονικές συνθήκες σε ένα έδαφος το χρώμιο βρίσκεται υπό τη μορφή του υδροξειδίου του χρωμίου και είναι αδιάλυτο  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , είναι δηλαδή στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα. Σε εδάφη βέβαια που επικρατούν συνθήκες οξειδωτικές έχει συναντηθεί και το εξασθενές χρώμιο (IARC, 2012). Το τρισθενές χρώμιο είναι συνήθως προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, κάτι που εμποδίζει την εκχύλιση του χρωμίου σε υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

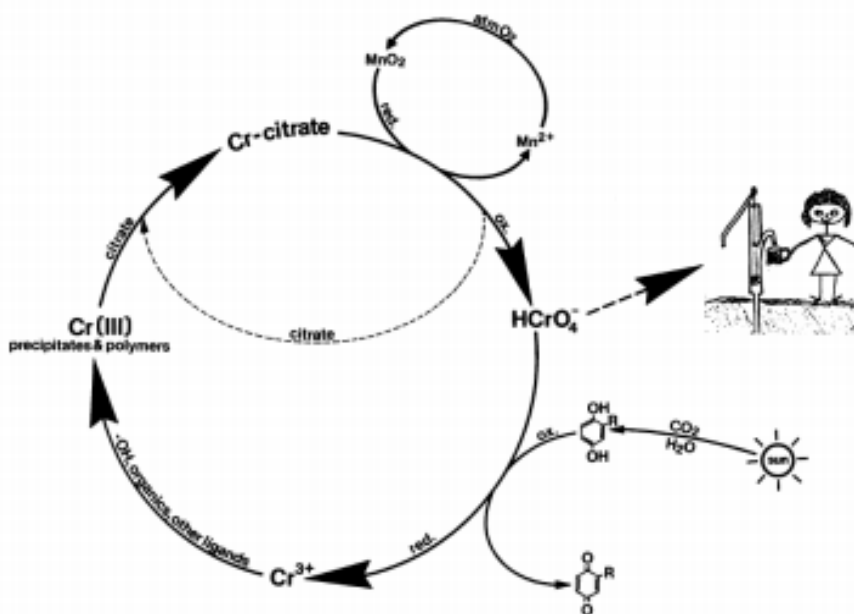
Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από το ίδιο το έδαφος, τις συνθήκες οξείδωσης και το pH. Πιο αναλυτικά σε έδαφος με τιμές του pH μικρότερες από την τιμή 5.5 η κυρίαρχη μορφή στην οποία συναντάται το χρώμιο είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κατά κύριο λόγο το  $\text{CrOH}^{2+}$  (aq). Αντίθετα σε όξινα εδάφη με τιμές pH μικρότερες από 4 κυριαρχεί το  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{-3}$  (Kotas and Stasicka, 2000). Το εξασθενές χρώμιο σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, απαντάται ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ή ίσως και  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ). Σε πιο όξινα εδάφη και συγκεκριμένα σε εδάφη με τιμές του pH μικρότερες από 6 η κυρίαρχη μορφή στην οποία βρίσκεται είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ . Μεγαλύτερη κινητικότητα έχουν οι μορφές του χρωμίου στο



έδαφος που είναι ιόντα και συγκεκριμένα είναι τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$ . Αυτά τα ιόντα μπορούν να προσληφθούν εύκολα και εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα με αποτέλεσμα να προκαλείται ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, το χρώμιο παρουσιάζεται περισσότερο ως τρισθενές παρά ως εξασθενές στο έδαφος (το οποίο εμφανίζεται ως  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Το τρισθενές είναι συνήθως δυσδιάλυτο οπότε είναι γενικώς προτιμητέο να είναι σε αυτή τη μορφή. Κάτω από φυσικές συνθήκες στο έδαφος το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές. Η αντίδραση υποβοηθείται από οργανικό υλικό, σίδηρο, σουλφίδια κτλ. Παρόλα αυτά υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να μειώσουν την χωρητικότητα του εδάφους με αποτέλεσμα το εξασθενές χρώμιο να παραμείνει για χρόνια στα εδάφη (Baron et al., 1996). Γενικώς σημειώθηκε ότι τα χρωμικά ιόντα είναι σχετικά σταθερά ως προς τη δομή τους και κινητά στα εδάφη που είναι αμμώδη ή που έχουν οργανικό περιεχόμενο (Cary, 1982), (Bloomfield and Pruden, 1980), (Frissel et al., 1975).

Στη συνέχεια φαίνεται στο επόμενο σχήμα ο κύκλος του χρωμίου στο έδαφος. Φαίνεται επίσης και ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδοαναγωγής και συμπλοκοποίησης.



Εικόνα 7: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Bartlett, 1991)

Στο πιο πάνω σχήμα φαίνεται καθαρά πως οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του χρωμίου στο έδαφος είναι εξαρτημένες από το pH, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων (που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκατάστατες) (Kotas and Stasicka, 2000).

Παρουσιάζεται επίσης ένας πίνακας με τα επίπεδα χρωμίου στα εδαφικά συστήματα.

Πίνακας 11: Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος.

Μέσο: Αέρας	Ολικό Cr (mg/kg)	Σχόλιο	Αναφορά
Φλοιός γης	<b>90</b>		<b>Salminen ( 2005)</b>
Έδαφος (Ευρώπη)	<b>60</b>	<b>Διάμεση τιμή, 848 δειγμ</b>	<b>Salminen ( 2005)</b>
Έδαφος (Ελλάδα)	<b>222</b>	<b>Διάμεση τιμή, 41δδειγμ</b>	<b>Salminen ( 2005)</b>
Έδαφος (ΗΠΑ)	<b>37</b>	<b>Μέση τιμή, 1319 δειγμ.</b>	<b>IARC ( 2012)</b>

Η μέση συγκέντρωση του ολικού στο φλοιό της γης υπολογίζεται ότι φτάνει στην τιμή 90 mg/kg. Στα εδάφη της Ευρώπης και των ΗΠΑ και συγκεκριμένα στα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν παρουσιάζεται μια μέση και μια διάμεση τιμή στα 37 mg/kg και 60 mg/kg αντιστοίχως (IARC, 2012), (Salminen, 2005).

Η σύγκριση των μετρήσεων σε Ελλάδα και Ευρώπη φανερώνει ότι στην Ελλάδα υπάρχουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου έναντι των υπόλοιπων ευρωπαϊκών χωρών. Αυτό εξηγήθηκε εν τέλει με την πρόταση ότι η γεωμορφολογία της Ελλάδας προκαλεί αυτή την διαφορά αφού εντοπίζονται πολλά υπερβασικά πετρώματα. Αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

Σημαντικές συγκεντρώσεις γηγενούς εξασθενούς χρωμίου έχουν έως σήμερα βρεθεί σε διάφορες περιοχές της γης, μεταξύ αυτών στις ΗΠΑ (Gonzalez et al., 2005), στην Ιταλία (Fantonini et al., 2002) και στην Ελλάδα (Μωραϊτης et al., 2012).

### 2.11.2.3 Το χρώμιο στους ζώντες οργανισμούς

Τέλος, δεν μπορεί να παραληφθεί το γεγονός ότι το έδαφος περιέχει ζώντες οργανισμούς. Έτσι, μελετήθηκε και αυτό σαν παράμετρος (Kotas and Stasicka, 2000), (Kimbrough et al., 1999). Το χρώμιο λαμβάνεται από τους ζώντες οργανισμούς από τον αέρα, το νερό και το έδαφος. Είναι γνωστό ότι το εξασθενές χρώμιο είναι πιο διαθέσιμο για τους οργανισμούς σε σχέση με το τρισθενές. Η πρόσληψη του πρώτου από τους ζώντες μικροοργανισμούς είναι ένας κύριος λόγος της αφαίρεσης του εξασθενούς χρωμίου από το νερό και τα εδαφικά συστήματα.

Οι μικροοργανισμοί (όπως βακτήρια) συσσωρεύουν το χρώμιο (Coleman, 1988) και ανάγουν το εξασθενές σε τρισθενές (Campos et al., 1995), (DeLeo and Ehrlich, 1994). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς (Bartlett, 1991). Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία για τη βιοσυσσώρευση του εξασθενούς χρωμίου στα βακτήρια διότι όπου υπάρχουν αναφορές είναι σε όρους ολικού χρωμίου.

Υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις για την πρόσληψη και μετατόπιση του εξασθενούς χρωμίου στα φυτά όπως και για το αν το χρώμιο είναι μια αναγκαία ουσία ή όχι στα φυτά. Πάντως όλα τα φυτά το περιέχουν σαν στοιχείο. Το τρισθενές χρώμιο τελευταίως θεωρείται ως σημαντικό στοιχείο για το μεταβολισμό των φυτών.

Σε ζώα της θάλασσας το εξασθενές χρώμιο δεν αναμένεται να συσσωρεύεται σε αυτά και να αυξάνει την υδάτινη τροφική αλυσίδα ενώ για τη χερσαία τροφική αλυσίδα δεν υπάρχουν ενδείξεις βιομεγένθυνσης του χρωμίου.

### 2.11.3. Το χρώμιο στο υδάτινο περιβάλλον

Το χρώμιο και σε αυτήν την περίπτωση προέρχεται εξίσου τόσο από φυσικές αλλά και από ανθρωπογενείς πηγές. Φυσικές πηγές μπορεί να είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ξηρή και υγρή απόθεση από την ατμόσφαιρα, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση και φυσικά η απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος) (Kotas and Stasicka, 2000).

Το χρώμιο εμφανίζεται και στην υγρή του μορφή διαλυμένο και στην σταθερή του μορφή ως ίζημα στον πυθμένα ποταμών, λιμνών και θάλασσας, στα άλγη του βυθού και το πλαγκτόν. Σε καθαρά ύδατα οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι συνήθως χαμηλές (της τάξης των <5 μg/l) χωρίς να εξαιρούνται οι περιπτώσεις υδάτων σε επαφή με φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (π.χ. ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα). Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και η απόρριψη αποβλήτων από βιομηχανίες (βαφεία, μεταλλουργίες, βυρσοδεψία), τα ατυχήματα, η απόπλυση από χωματερές από πύργους ψύξης αλλά και από χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) (Nriagu, 1988).

Οι σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του χρωμίου είναι για ακόμα μια φορά και στα υδατικά συστήματα το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο. Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Μεταξύ άλλων είναι κυρίως η χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, οι αντιδράσεις καταβύθισης- διαλυτοποίησης και οι αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης.

Το τρισθενές χρώμιο δεν έχει κανένα λόγο να συμπεριφέρεται διαφορετικά από την περίπτωση που είναι σε επαφή με το έδαφος. Δηλαδή, τείνει να καταβυθίζεται ή να προσροφάται. Συνεπώς θεωρείται σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Το εξασθενές χρώμιο είναι μια ισχυρά τοξική ουσία με τιμές τοξικότητας LC50 (η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους). Θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ παραμένει στη διαλυτή φάση και θεωρείται επίσης βιοδιαθέσιμο (U.S.

Department of health and human services). Η συμπεριφορά του χρωμίου σε οξειδοαναγωγικούς όρους στο υδάτινο περιβάλλον (αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές και οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές) είναι μια ιδιαίτερα πολύπλοκη αντίδραση και είναι εξαρτώμενη από τη συνεργιστική δράση και άλλων ρυπαντών βιομηχανικής ή γεωργικής προέλευσης (ΥΠΕΚΑ, 2001).

Το Αμερικανικό τμήμα υγείας αναφέρει ότι το διαλυτό χρώμιο που βρίσκεται στα νερά βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο σε διάφορα είδη στερεών σωματιδίων (στα ιζήματα θαλασσών, λιμνών και ποταμών), όπως τα οξείδια του σιδήρου, τα άλατα του βυθού, το πλαγκτόν κλπ.

Η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας ακριβώς αυτής της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών που συμβαίνει στα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές. Το τρισθενές χρώμιο όπως είναι δυνατόν να βρίσκεται σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων. Το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών (Kotas and Stasicka, 2000). Για όλα αυτά έγινε εκτενέστερη αναφορά σε προηγούμενο υποκεφάλαιο.

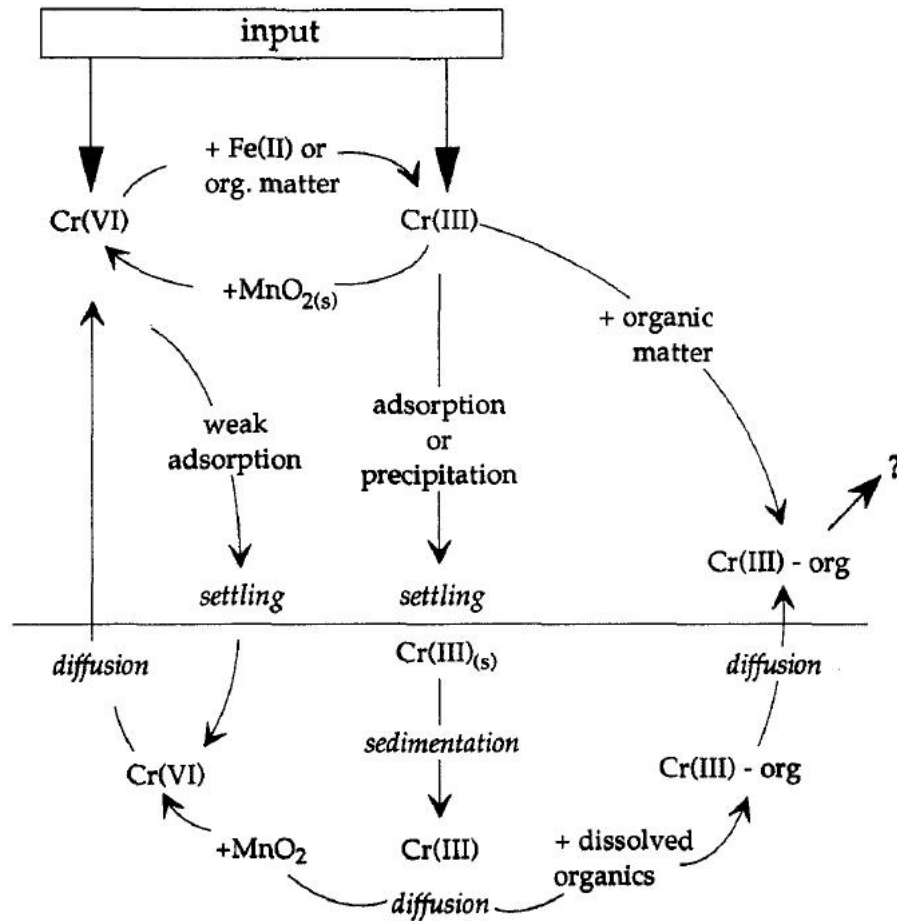
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα.

*Πίνακας 12: τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα*

<b>Μέσο: Νερό</b>	<b>Ολικό Cr (μg/l)</b>	<b>Cr(VI) (μg/l)</b>	<b>Σχόλιο</b>	<b>Αναφορά</b>
<b>Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό</b>	<5			EPA (1985)
<b>Επιφανειακό πόσιμο</b>	<5-17			EPA (1985)
<b>Νερό βρύσης</b>	0,4-8			EPA (1985)
<b>Ρυπασμένο υπόγειο νερό</b>	220		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	IARC (2012)
<b>Νερό σε πύργους ψύξης</b>	2500-2750			EPA (1985)
<b>Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή</b>	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	Γιαννουλόπουλος & Γκιντών (2008)
<b>Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες</b>	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	Vassilatos et al (2008)

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ασωπού, μια περιοχή που έχει απασχολήσει ιδιαίτερα τους επιστήμονες τα τελευταία χρόνια, έχουν μετρηθεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου, μέχρι 180 μg/l ολικού και 156 μg/l εξασθενούς χρωμίου. Ανάλογα με το βαθμό της ρύπανσης των υδάτων είναι και ο χρόνος που παραμένει το ολικό χρώμιο σε αυτά. Συνήθως κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S. Department of health and human services).

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος του χρωμίου στα υδατινά συστήματα.



Εικόνα 8: Κύκλος χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Richard et al., 1991)

Γενικώς υπήρχε η αντίληψη μέχρι πρόσφατα ότι τα υψηλά επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στο υδατινό περιβάλλον οφείλονται αποκλειστικά σε ανθρωπογενή αίτια. Οι έρευνες της τελευταίας δεκαετίας όμως έρχονται να διαψεύσουν την πιο πάνω αντίληψη. Έδειξαν ότι τα υψηλά επίπεδα εξασθενούς χρωμίου έχουν να κάνουν και με γηγενή αίτια. Δηλαδή, έχουν να κάνουν με την ύπαρξη πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο, όπως είναι τα υπερβασικά πετρώματα (Παναγιωτάκης, 2012).

### 2.11.3.1 Το χρώμιο στα επιφανειακά νερά

Το χρώμιο στο φυσικό νερό γεννιέται από ανθρωπογενή ρύπανση και από φυσικές πηγές. Ανθρωπογενής ρύπανση είναι στην προκειμένη περίπτωση τα βιομηχανικά απόβλητα, η έκπλυση χώρων υγειονομικής ταφής και οι πύργοι ψύξης νερού (Nriagu, 1988). Φυσικές πηγές μπορεί να είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η εμφάνιση από την ατμόσφαιρα ή από επίγεια συστήματα.

Όπως και πριν το χρώμιο μπορεί να είναι τρισθενές ή εξασθενές. Εδώ εξαρτάται από τις διάφορες διαδικασίες όπως αυτές της οξειδοαναγωγής, της φωτοχημικής αντίδρασης, τις αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης, προσρόφησης και απορρόφησης. Συνήθως το τρισθενές χρώμιο συναντάται σε αναερόβιες συνθήκες ενώ το εξασθενές σε αερόβιες.

Ωστόσο, ένας πλέον καθοριστικός παράγοντας είναι το pH. Σε όξινες συνθήκες το τρισθενές χρώμιο διαλυτοποιείται ενώ σε ουδέτερες έως βασικές είναι δυσδιάλυτο και τείνει να καθιζάνει. Σε όλες τις τιμές του pH είναι διαλυτά τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου.

Η αναλογία τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου είναι επίσης κατά ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό εξαρτώμενη από το διαλυμένο οξυγόνο. Τα επιφανειακά νερά που συνήθως είναι οξυγονωμένα τείνουν να έχουν κυρίαρχο το εξασθενές χρώμιο έναντι του τρισθενούς το οποίο με τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια ανάγεται.

Στα φυσικά νερά συνήθως επικρατεί το τρισθενές το οποίο λόγω της παρουσίας οξειδίων μαγγανίου οξειδώνεται εύκολα σε εξασθενές χρώμιο. Στα επιφανειακά ύδατα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο με την παρουσία δισθενούς σιδήρου ή οργανικής ύλης ή υδρογόνου ή ακόμα και μέσω των φωτοχημικών αντιδράσεων. Όταν υπάρχουν ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο είναι ουσιαστικά η μόνη ουσία που υπάρχει σε τιμή pH μικρότερη ή ίση με 6. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 7 τότε υπάρχουν κυρίως τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Σε τιμές του pH μεταξύ των προαναφερόμενων, η αναλογία τρισθενούς χρωμίου ή εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξυγόνου (Kotas and Stasicka, 2000).

Σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα, τα περισσότερα υδατικά περιβάλλοντα περιέχουν αρκετούς οξειδωτικούς παράγοντες ικανούς να παράξουν μετρήσιμες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου. Τέτοιοι είναι τα διοξειδία του μαγγανίου και το τρισθενές μαγγάνιο. Βέβαια, δεν μπορεί να παραλείψει κανείς το γεγονός ότι υπάρχουν και αναγωγικοί παράγοντες, πολλοί από τους οποίους αναφέρθηκαν σε προηγούμενα υποκεφάλαια. Αυτοί οι παράγοντες είναι υπεύθυνοι για σημαντικές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου. Κάποιοι αναγωγικοί παράγοντες:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{V}^{2+}$  (Eary and Rai, 1988), (Bodek et al., 1988).

Στο υδάτινο περιβάλλον θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη και η παρουσία του ήλιου. Η ηλιακή ακτινοβολία φαίνεται να υποβαθμίζει το οργανικά δεσμευμένο χρώμιο με αποτέλεσμα η διαδικασία αυτή να απελευθερώνει ανόργανο χρώμιο. Επίσης, με έμμεσο τρόπο η ακτινοβολία επιδρά στην αναγωγή του σιδήρου που καταλήγει στο σχηματισμό  $H_2O_2$ , όπως και στην οξείδωση του μαγγανίου. Όλα αυτά επηρεάζουν το οξειδωτικό καθεστώς του χρωμίου (Μεγρεμή, 2010).

Η μεταφορά και κίνηση του χρωμίου σε επιφανειακά νερά γίνεται σε τρία υδατικά υποσυστήματα: ποτάμια, λίμνες, ωκεανοί. Ο διαχωρισμός αυτός είναι απαραίτητο να γίνει διότι υπάρχουν διαφορετικές συνθήκες που επηρεάζουν άμεσα τη μεταφορά του χρωμίου. Τέτοιες είναι η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός μίξης, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες και φυσικά η ποσότητα του οργανικού υλικού.

Στα ποτάμια ίσως ο πιο κύριος μηχανισμός μεταφοράς εξασθενούς χρωμίου είναι το χρώμιο ως συστατικό αιωρούμενων σωματιδίων. Το διαλυμένο χρώμιο σε ένα ποταμό μειώνεται καθώς περνά από θολά, παράκτια περιβάλλοντα.

Στις λίμνες, γενικώς υπάρχει μεγάλη βιολογική δραστηριότητα και αρκετές επιφάνειες με ύπαρξη ιζήματος και νερού ταυτόχρονα. Αυτά επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διάδοση των μετάλλων. Φυσικά η ύπαρξη οργανικής ύλης οδηγεί στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και πλέον σαν τρισθενές χρώμιο καταβυθίζεται ή ροφάται από τα ορυκτά ιζήματα αμέσως. Το ίζημα του χρωμίου μπορεί να ξανά αποκτήσει κινητικότητα μέσω της οξείδωσης του. Οι πιο περίπλοκοι «δρόμοι» μεταφοράς του χρωμίου είναι οι εποχιακά αναερόβιες λίμνες (Beaubien et al., 1994), (Achterberg et al., 1997), όπου το βαθύ λεκανοειδές νερό στους καλοκαιρινούς μήνες «μετατρέπεται» σε αναερόβιο λόγω ζευγαρώματος μεγάλης βιολογικής δραστηριότητας και θερμικής στρωμάτωσης. Το διαλυμένο χρώμιο γενικώς μειώνεται σαν συγκέντρωση τους καλοκαιρινούς μήνες και οι περιοχές που κυριαρχεί το δίπολο εξασθενούς χρωμίου έναντι τρισθενούς διαχωρίζονται ξεκάθαρα σε επιφανειακά και βαθιά επίπεδα/στρώματα αντίστοιχα. Δηλαδή στα επιφανειακά στρώματα κυριαρχεί το εξασθενές χρώμιο ενώ στα βαθιά το τρισθενές. Αυτή η κατανομή του χρωμίου είναι αναμενόμενη και συνεπής αν αναλογισθεί κανείς ότι αυξάνεται η θερμοκρασία, μειώνεται η τιμή του pH καθώς και το διαλυμένο οξυγόνο στη λίμνη. Έτσι σε αερόβιες συνθήκες ευνοείται το εξασθενές χρώμιο ενώ σε αναερόβιες το τρισθενές.

Στους ωκεανούς το χρώμιο μπορεί να φτάσει από τα ποτάμια και από την ατμόσφαιρα. Όταν το χρώμιο προέρχεται από την ατμόσφαιρα γενικά υπάρχει ομογενής κατανομή αυτού στο νερό του ωκεανού σε σύγκριση με το χρώμιο που προέρχεται από τα ποτάμια. Τα τελευταία είναι

υπεύθυνα για τη για μηχανισμούς απομάκρυνσης στις εκβολές τους και για τα ωκεάνια μοτίβα κυκλοφορίας (Spokes and Jickells, 1995). Έχει αναφερθεί ότι το χρώμιο που περιέχεται στα νερά των ωκεανών είναι κυρίως ως σωματίδια (αιωρούμενα στερεά από ποτάμια και aerosols). Το διαλυμένο και καταβυθισμένο χρώμιο υπάρχουν σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο γενικώς δεν βρίσκεται σε υγρή φάση, συνυπάρχει σε βιολογική ύλη και προσροφάται σε σωματίδια ιζήματος.

### 2.11.3.2 Το χρώμιο στα υπόγεια νερά

Πρωταρχικό ρόλο εδώ, διαδραματίζουν τα χαρακτηριστικά του εδάφους και η χημική σύσταση του ίδιου του υπόγειου νερού (Calder, 1988). Επιπρόσθετα η κινητικότητα του χρωμίου εξαρτάται εκτός από τη διαλυτότητα του και από την προσρόφηση ή απορρόφηση από τα εδάφη και τα υλικά των υδροφόρων.

Γενικότερα η ρύπανση των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι εκτενής σε διαπερατούς υδροφόρους όπως άμμο και χαλίκια επειδή οι ταχύτητα του νερού σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αρκετά μεγάλη (ενδεικτικά 0,1 και 5 m το χρόνο αντίστοιχα). Αντίθετα σε μη διαπερατούς υδροφόρους συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή δεν υπάρχει διάχυση του ρύπου αφού οι ταχύτητες είναι πολύ μικρές, μερικά εκατοστά ή και λιγότερο το χρόνο. Συνεπώς το χρώμιο στην προκειμένη περίπτωση δεν μπορεί να βρεθεί μακριά από την πηγή του.

Σε μικρής υδραυλικής αγωγιμότητας υδροφορείς, φορτία χρωμίου παρατηρούνται να μεταναστεύουν αργά εν αντιθέσει με τους υδροφόρους ορίζοντες που έχουν υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα (Camacho, 2000).

Πιο συγκεκριμένα, το τρισθενές χρώμιο στο περιβάλλον των υπόγειων νερών είναι σχετικά αδρανές ως προς την κίνηση του λόγω της κατακρήμνισης των χημικών ενώσεων του χρωμίου χαμηλής διαλυτότητας σε αλκαλικές συνθήκες (pH πάνω από 4). Το τρισθενές χρώμιο αφαιρείται από το διάλυμα μέσω της διαδικασίας της ρόφησης. Όπως προαναφέρθηκε η ρόφηση αυξάνεται με την αύξηση του pH και αφού υπάρχουν γενικώς αλκαλικές συνθήκες στα υπόγεια νερά έτσι ευνοείται και η διαδικασία της ρόφησης. Τέλος, το τρισθενές χρώμιο ενώ μπορεί να υπάρξει διαλυτό γενικώς, εδώ δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο.

Για το εξασθενές χρώμιο, σε αυτό το περιβάλλον είναι γνωστό ότι είναι μέτρια έως αρκετά κινητό λόγω 2 μεγάλων παραγόντων. Ο 1<sup>ος</sup> είναι η απουσία διαλυτών «περιορισμών» και ο 2<sup>ος</sup> η χαμηλή έως μέτρια ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε ουδέτερο έως αλκαλικό περιβάλλον. Εάν το έδαφος περιέχει οξειδία του σιδήρου ή του μαγγανίου τότε όντως το εξασθενές χρώμιο θα ροφηθεί. Όμως σε τέτοιο περιβάλλον η διαδικασία αυτή είναι δυνατόν να αναχαιτιστεί από ανταγωνιστικά ανιόντα που υπάρχουν. Σε αλκαλικές συνθήκες, η ρόφηση δεν είναι αρκετά



δυνατή ώστε να κρατήσει το εξασθενές χρώμιο από το να μεταναστεύσει στο έδαφος. Η ρόφηση του αυξάνει όσο μειώνεται το pH και επίσης η ρόφηση μειώνεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Αυτά διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στις διεργασίες που πραγματοποιούνται στα υπόγεια νερά.

Οι επιπτώσεις της χημείας του νερού στην παρουσία και κίνηση του χρωμίου μελετήθηκαν εκτενώς στο πεδίο (Kent et al., 1989). Αυτά τα πειράματα περιλάμβαναν εγχύσεις 100μmol/L εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες ζώνες υδροφόρου ορίζοντα. Κάποιες ποσότητες χρωμίου εξαφανίστηκαν από την υγρή φάση σε αναερόβια κομμάτια του υδροφόρου λόγω της αναγωγής του σε τρισθενές που είναι δυσδιάλυτο σε αυτές τις συνθήκες. Το εξασθενές χρώμιο γενικώς μετανάστευσε με τον ίδιο ρυθμό περίπου με τη ροή του υπόγειου νερού εκτός περιοχών με χαμηλό pH και χαμηλές συγκεντρώσεις ανιόντων, αφού υπήρξε ανταγωνισμός μεταξύ αυτών των μορφών.

Τέλος, μελετήθηκε η σχέση του χρωμίου με το μαγγάνιο στα υπόγεια νερά. Το χρώμιο και το μαγγάνιο είναι ένα ζευγάρι χημικών στοιχείων με αντιθετικές ιδιότητες και ευαισθησίες (Murray et al., 1983). Σε οξειδωτικές συνθήκες το εξασθενές χρώμιο είναι διαλυτό ως  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ενώ το τετρασθενές μαγγάνιο είναι με τη μορφή στερεού οξειδίου του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ). Σε αναγωγικές συνθήκες το τρισθενές χρώμιο αφαιρείται από το διάλυμα με τη μορφή στερεού  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ενώ το δισθενές μαγγανίου είναι διαλυτό ως  $\text{Mn}^{2+}$ . Αυτές οι αντιθετικές ευαισθησίες παρατηρήθηκαν σε αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες στη δυτική κοιλάδα του San Joaquin της Καλιφόρνιας (Deverel and Millard, 1988).

#### 2.11.4. Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα είναι σε στερεά ή υγρή κατάσταση. Περίπου ένα 70% του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενώ το υπόλοιπο 30% από φυσικές πηγές. (Seigneur and Constantinou, 1995)

Αξίζει να αποσαφηνιστεί η έννοια «ανθρωπογενείς δραστηριότητες». Τέτοιες είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση και η παραγωγή χρωμίου όπως και η παραγωγή χρωμικών και διχρωμικών αλάτων, χρωστικών ουσιών, τριοξειδίου του χρωμίου και αλάτων χρωμίου. Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη σημασία είναι οι βιομηχανίες τσιμέντου, η παραγωγή του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες και η καύση των απορριμμάτων και ιλύος.

Φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους (πετρωμάτων), τα αιωρούμενα σωματίδια από θαλάσσια άλατα καθώς και ο καπνός από τις πυρκαγιές δασών που τα τελευταία χρόνια ολοένα και αυξάνονται (Pacyna and Nriagu, 1988).

Μια μέση ενδεικτική τιμή της συγκέντρωσης χρωμίου κυμαίνεται από  $1\text{ng}/\text{m}^3$  σε αγροτικές περιοχές έως και  $10\text{ng}/\text{m}^3$  σε μολυσμένες αστικές περιοχές (Nriagu, 1988).

Η ατμόσφαιρα έγινε ένα μεγάλο μονοπάτι για μεγάλων αποστάσεων μετακίνησης του χρωμίου που προέρχεται από διαφορετικά οικοσυστήματα. Πιο αναλυτικά, ατμοσφαιρικά σωματίδια, που περιέχουν χρώμιο, μετακινούνται σε διάφορες αποστάσεις από τον άνεμο πριν πέσουν στο έδαφος ή σε υδάτινες επιφάνειες. Η απόσταση της μετακίνησης εξαρτάται προφανώς από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και το ανάγλυφο της περιοχής καθώς και από τη βλάστηση. Ακόμα ένας παράγοντας είναι το μέγεθος των ίδιων των σωματιδίων, σημαντικός παράγοντας και για την υγεία όπως θα αναπτυχθεί σε επόμενο υποκεφάλαιο. Σωματίδια με διάμετρο κάτω των  $10\mu\text{m}$  είναι εισπνεόμενα.

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια δεν συμβάλουν στις χημικές αντιδράσεις που ελέγχουν την εμφάνιση και την αναλογία μεταξύ εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου. Αντίθετα, η υγραποίηση, τα σύμπλοκα και οι οξειδοαναγωγικές καταστάσεις επηρεάζουν τα πιο πάνω στην ατμόσφαιρα.

Υπολογιστικά μοντέλα που έγιναν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Seigneur and Constantinou, 1995). Αυτή είναι και η πιο πιθανή περίπτωση διότι στην ατμόσφαιρα υπάρχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αναγωγικών παραγόντων όπως  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2^-$  και οργανικές ενώσεις. Σ' αυτά προστίθεται και η οξύτητα της ατμόσφαιρας.

Το εξασθενές χρώμιο μειώνεται σχεδόν ακαριαία στην ατμόσφαιρα και ανάγεται σε τρισθενές πλέον. Μερικές εκτιμήσεις δίνουν ότι ο χρόνος ημιζωής της αναγωγής αυτής έχει ένα εύρος από 16 ώρες έως και 4.8 μέρες.

Τέλος, κάποια στοιχεία που μπορούν να οξειδώσουν το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο όπως το όζον είναι σε αρκετά χαμηλή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα και έτσι δεν παρατηρείται η συγκεκριμένη αντίδραση.

Η ατμόσφαιρα είναι ουσιαστικά η σημαντικότερη οδός για τη μεταφορά του χρωμίου σε διάφορα συστήματα. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν επίσης ο άνεμος, η τοπογραφία μιας περιοχής και έτσι τα σωματίδια που περιέχουν χρώμιο μεταφέρονται σε διάφορα μέρη πριν

φτάσουν στον προορισμό τους που είναι το έδαφος ή τα νερά μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Στην ξηρή εναπόθεση, τα σωματίδια χρωμίου μπορεί να παρακρατούνται ή μπορεί να καθιζάνουν λόγω βαρύτητας. Αντίθετα στην υγρή εναπόθεση τα σωματίδια παρασύρονται από την ατμοσφαιρική υγρασία (βροχή, χιόνι κ.α.). Η ταχύτητα απόθεσης του ατμοσφαιρικού χρωμίου εξαρτάται από την ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο, δηλαδή της διαμέτρου των σωματιδίων (Kimbrough et al., 1999).

Πίνακας 13: Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα

Μέσο: Αέρας	Ολικό Cr (ng/m <sup>3</sup> )	Cr(VI) (ng/m <sup>3</sup> )	Σχόλιο	Αναφορά
<b>Απομακρυσμένες περιοχές</b>	0,005-1,1			EPA (1985)
<b>Αστικές περιοχές</b>	5,2-160			EPA (1985)
<b>Αστικές περιοχές</b>	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI) ≈ 10-20% ολ. Cr	Krystek & Ritsema (2007)
<b>Αστικές, περιαστικές και αγροτικές περιοχές</b>	5-525		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	IARC (2012)
<b>Κοντά σε πύργους ψύξης</b>	50			EPA (1985)

Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά εάν το κριτήριο είναι το μέγεθος (η διάμετρος των σωματιδίων που είναι από 0.2 έως 50 μm). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ουσιαστικής σημασίας τόσο για τη μεταφορά του χρωμίου στην ατμόσφαιρα όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα σωματίδια που χαρακτηρίζονται επικίνδυνα είναι εκείνα που έχουν διάμετρο από 0.2 έως 10 μm αφού είναι αναπνεύσιμα ενώ η κατακράτησή τους στον πνεύμονα αποτελεί σοβαρό κίνδυνο καρκινογένεσης (Kotas and Stasicka, 2000).

### 2.11.5. Το χρώμιο και τα φυτά

Ξεκινώντας μια πιο γενική συζήτηση τα μέταλλα στο έδαφος μπορούν να υπάρξουν:

1. Στο εδαφικό διάλυμα ως ελεύθερα μεταλλικά ιόντα και διαλυτά σύμπλοκα μετάλλων
2. Προσροφημένα στα ανόργανα σωματίδια στα σημεία ανταλλαγής
3. Προσαρτημένα στην εδαφική οργανική ύλη
4. Καταβυθισμένα ως ιζήματα οξειδίων, υδροξειδίων, ανθρακικών κ.α.
5. Ενσωματωμένα μέσα στις δομές των πυριτικών

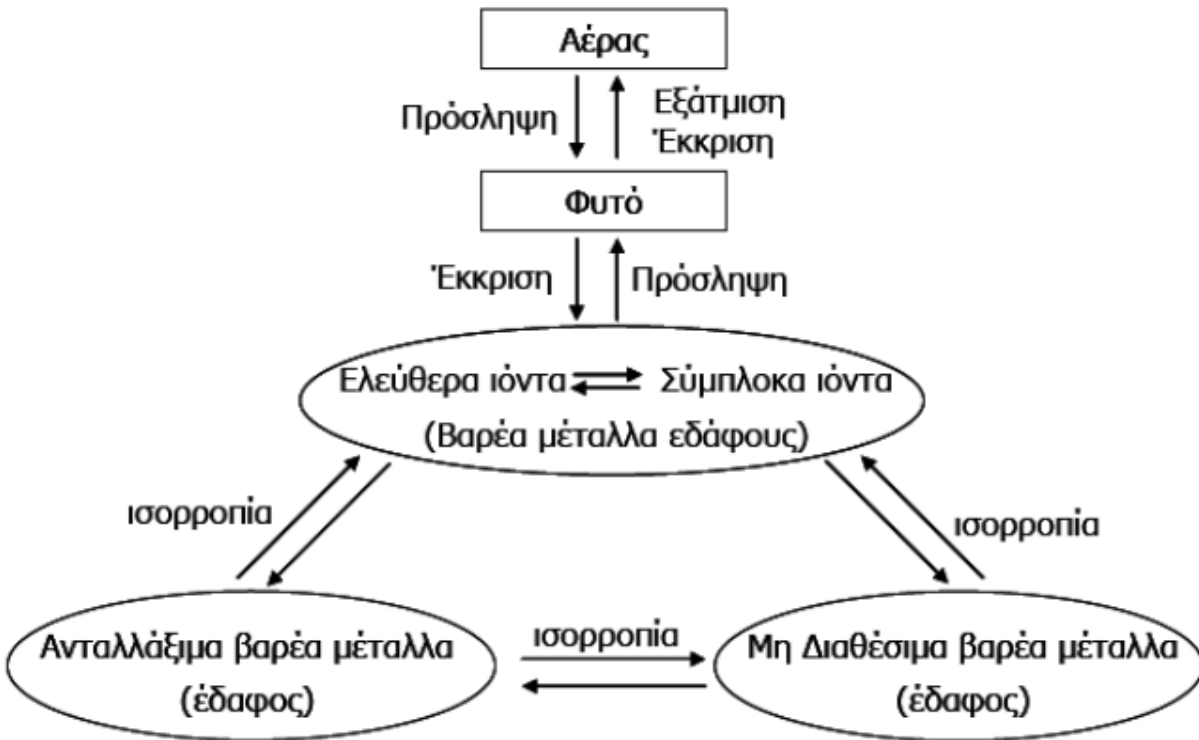
Βιοδιαθέσιμα μέταλλα ή ενώσεις θεωρούνται ότι είναι έτοιμα να προσληφθούν από τη ρίζα και μόνο οι περιπτώσεις 1 και 2 μπορούν να παρέχουν βιοδιαθέσιμα μεταλλικά ιόντα.

Αξίζει να δοθεί ένας ορισμός για τη βιοδιαθεσιμότητα. Ο όρος «βιοδιαθεσιμότητα» αναφέρεται στο κλάσμα της ολικής μάζας του ρύπου στο έδαφος το οποίο είναι πραγματικά διαθέσιμο στον προς υπόψη δέκτη. Ένας άλλος ορισμός συνδέει την βιοδιαθεσιμότητα με την ικανότητα των έμβιων οργανισμών να λαμβάνουν αυτά τα χημικά (στην προκειμένη περίπτωση τα βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα το χρώμιο) με την τροφή ή από το αβιοτικό περιβάλλον σε βαθμό που αυτά μπορούν να εμπλακούν στον μεταβολισμό των οργανισμών.

Συνεπώς η βιοδιαθεσιμότητα αναφέρεται, στην πρόσληψη από έμβιους γενικά οργανισμούς (στην περίπτωση των φυτών ορθότερη είναι η χρήση του όρου φυτοδιαθεσιμότητα έναντι του όρου βιοδιαθεσιμότητα) ποσοτήτων χημικών που δεν είναι απαραίτητα διαθέσιμες στον ίδιο βαθμό σε άλλους οργανισμούς του εδάφους (Naidu et al., 2003), (Adriano et al., 2004).

Για να μπορέσει κανείς να μιλήσει για κίνηση των βαρέων μετάλλων με το νερό στα εδάφη θα πρέπει να υπάρχουν αυτά στη διαλυτή φάση ή να σχετίζονται με ευκίνητα σωματίδια. Η κίνηση των μετάλλων συνδέεται με τις φυσικοχημικές τους μορφές στο έδαφος, αφού αυτές οι μορφές έχουν διαφορετική ικανότητα κινητοποίησης με τους ανόργανους ή τους οργανικούς υποκατάστατες στο εδαφικό διάλυμα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κλάσματα των μορφών ύπαρξης των μετάλλων και η δυναμική ισορροπία στην οποία πρέπει να βρίσκονται. Η συγκέντρωση των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται σημαντικά από αυτή την ισορροπία (Wei et al., 2008), (Μανουσάκη, 2008).



Διάγραμμα 4: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτού, βαρέων μετάλλων και εδάφους

Οι ρίζες των φυτών λαμβάνουν απευθείας τα μέταλλα από το όποιο διάλυμα βρίσκεται στο έδαφος. Συγκεκριμένα, τα ελεύθερα και τα συμπλοκοποιημένα μεταλλικά ιόντα, δηλαδή το διαλυτό στο νερό κλάσμα, λαμβάνονται με αρκετά εύκολο τρόπο από τα φυτά. Αντίθετα τα μη διαθέσιμα βαρέα μέταλλα που περιλαμβάνουν τις ποσότητες που σχετίζονται με τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά λαμβάνονται πολύ δύσκολα από τα φυτά.

Έτσι ορίζονται τα όρια του πραγματικά διαθέσιμου και μη διαθέσιμου. Ανάμεσα όμως σε αυτά τα όρια υπάρχει το ανταλλάξιμο κλάσμα. Αυτό περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στην οργανική ουσία, στα ανθρακικά και στα οξείδια Fe-Mn, τα οποία βέβαια δεν μπορούν να ληφθούν απευθείας από τα φυτά.

Εάν η συγκέντρωση των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα ελαττωθεί λόγω πρόσληψης από τα φυτά, τότε τα μέταλλα εισέρχονται στο διάλυμα από το μη διαθέσιμο κλάσμα. Αντίθετα αν αυξηθεί η βιοδιαθεσιμότητα ποσότητες μετάλλων από τα βιοδιαθέσιμα και ανταλλάξιμα κλάσματα μπορούν να μετατραπούν σε μη διαθέσιμα βαρέα μέταλλα.

Σύμφωνα με τα πιο πάνω το διαλυτό στο νερό, το ανταλλάξιμο και το προσροφημένο κλάσμα όπως και το οργανικό κλάσμα θεωρούνται συνήθως ως φυτοδιαθέσιμες ποσότητες των μετάλλων έναντι των ποσοτήτων που σχετίζονται με τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά που θεωρούνται σχετικά μη διαθέσιμες.

Οι φυσικοχημικές μορφές του κάθε μετάλλου στο έδαφος, δηλαδή οι φυτοδιαθέσιμες ποσότητές του στο έδαφος, εξαρτώνται εκτός από τον τύπο του μετάλλου, από τον βαθμό της ρύπανσης και από τις ιδιότητες του εδάφους. Αυτοί οι παράγοντες φαίνονται στον επόμενο πίνακα (Naidu et al., 2003), (Adriano et al., 2004), (Ghosh et Singh, 2005), (Alvarez et al., 2006), (Wei et al., 2008).

*Πίνακας 14: Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος*

<b>Εδαφικά Χαρακτηριστικά</b>	<b>Φυτικά Χαρακτηριστικά</b>	<b>Περιβαλλοντικοί και άλλοι παράγοντες</b>
pH	Είδος Φυτού	Κλιματικές Συνθήκες
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	Ηλικία και τμήμα φυτού	Καλλιεργητικές πρακτικές
Δυναμικό οξειδοαναγωγής	Εκκρίσεις της ρίζας	Πρακτικές Άρδευσης
Σύσταση εδαφικού διαλύματος		Νερό άρδευσης/ αλατότητα
Οργανική Ουσία		Τοπογραφία
Περιεχόμενο αργίλου		
Μικροοργανισμοί εδάφους		

Όσον αφορά τα εδαφικά χαρακτηριστικά θα αναλυθούν 3 παράγοντες:

Το pH του εδάφους είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες αφού ελέγχει την πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά. Οι μεταβολές του pH επηρεάζουν τις χημικές μορφές των μετάλλων στο έδαφος και επομένως την φυτοδιαθεσιμότητά τους (Naidu et al., 2003).

Η αύξηση του pH σημαίνει μεγαλύτερη συγκράτηση και μικρότερη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων, αφού υπάρχει υψηλότερη προσρόφηση των μετάλλων στα σωματίδια του εδάφους, συμπλοκοποίηση με την οργανική ουσία ή καταβύθισή αυτών ως υδροξείδια καθώς και σε μείωση της πρόσληψης από τα φυτά. Σε όξινα εδάφη ευνοείται η εκρόφηση των μετάλλων από τις θέσεις πρόσδεσης λόγω του ανταγωνισμού με τα υδρογονοκατιόντα για τις θέσεις, που έχει ως συνέπεια την αύξηση της πρόσληψης από τα φυτά (Lasat, 2000), (Adriano et al., 2004), (Ghosh et Singh, 2005), (Wei et al., 2008).

Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, ΙΑΚ (Cation Exchange Capacity, CEC) του εδάφους είναι το άθροισμα όλων των κατιόντων που μπορούν να συγκρατηθούν από τα κolloειδή του εδάφους σε συγκεκριμένο pH (Σινάνης, 2005). Άρα, όταν μεγαλώνει η ΙΑΚ λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του εδάφους σε σωματίδια αργίλου, η βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων αντίστοιχα ελαττώνεται. Δηλαδή, όσο υψηλότερη είναι η ΙΑΚ του εδάφους, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ρόφηση και η ακινητοποίηση των μετάλλων (Lasat, 2000).

Ακόμη ένας παράγοντας είναι η «γήρανση» (aging) των μετάλλων που μπορεί να επηρεάσει τη βιοδιαθεσιμότητά τους, αφού η ικανότητα εκρόφησης των μετάλλων από τα σωματίδια του εδάφους μειώνεται με το χρόνο, χωρίς ουσιαστικά να υπάρχει μείωση της ολικής τους συγκέντρωσης στο έδαφος σαν αποτέλεσμα των μακροχρόνιων χημικών διεργασιών.

Όσον αφορά τον παράγοντα «φυτικά χαρακτηριστικά»:

Το είδος του φυτού έχει μεγάλη σημασία στην πρόσληψη και την συσσώρευση των βαρέων μετάλλων, όπως επίσης και η ηλικία αλλά και το στάδιο ανάπτυξης του φυτού.

Κάποια αποτελέσματα από έρευνες:

1. Η εποχή επηρεάζει την πρόσληψη και την συσσώρευση των μετάλλων.
2. Τα νεαρά φύλλα έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από τα μεγαλύτερα σε ηλικία φύλλα
3. Τα διάφορα τμήματα του φυτού συσσωρεύουν διαφορετικές ποσότητες μετάλλων.

## 2.12. Χρήσεις χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, και διαφόρων κραμάτων όπως Fe-Ni/ Cu-Cr. Επιπρόσθετα το χρώμιο χρησιμοποιείται από τη χημική βιομηχανία για την παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, στις επιχρωμιώσεις, στη χρωματοουργία (Παρασκευή χρωμάτων και χρωστικών) και την υφαντουργία. Άλλες χρήσεις μπορεί να είναι η παραγωγή πυρίμαχων υλικών π.χ. πυρίμαχων τούβλων, χρησιμοποιείται και σε άμμους χυτηρίων καθώς και στην παρασκευή αντισκωρικών μεταλλικών επιφανειών. Επίσης, χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως: CoCr και NiCr. Οι χρήσεις του δεν σταματούν εδώ αφού το χρώμιο χρησιμοποιείται και ως καταλύτης για συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις ενώ το διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο για ποσοτικές αναλύσεις.

Παρατίθεται πίνακας με τις χρήσεις κάθε μορφής χρωμίου:

Πίνακας 15: Οι χρήσεις της κάθε μορφής χρωμίου στη βιομηχανία και στην καθημερινή ζωή

Μορφή	Χρήσεις
<b>Cr<sup>0</sup></b>	Παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα
	Παραγωγή κραμάτων
	Κατασκευή μετάλλων
<b>Cr(III)</b>	Κατασκευή μετάλλων και κραμάτων
	Επενδύσεις τούβλων
	Επιχρωμίωση
	Βυρσοδεψία
	Υφάσματα
	Μελάνια φωτοτυπικού μηχανήματος
<b>Cr(VI)</b>	Επιχρωμίωση
	Βυρσοδεψία
	Υφάσματα
	Μελάνια φωτοτυπικού μηχανήματος

Πιο αναλυτικά, στη μεταλλουργία το χρώμιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα. Με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% ως ελάχιστο ποσοστό το οποίο μπορεί και να φτάσει 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Δεν μπορεί να παραληφθεί το γεγονός ότι υποκατάστατο χρωμίου για την παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα δεν υπάρχει. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. (Τσάκου, 2011) Παρατίθενται στη συνέχεια μερικά κράματα χρωμίου:

Πίνακας 16: Περιεκτικότητα διαφόρων κραμάτων σε χρώμιο

Κράματα	Συγκέντρωση Χρωμίου (%)
Χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο χάλυβας	0,5-5
Χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο σίδηρος	0,2-4
Μέτριας περιεκτικότητας σε χρώμιο χάλυβας	3-12
Ανοξειδωτος χάλυβας	12-18
Super ανοξειδωτος χάλυβας	12-30
Cr-Ni-Fe κράματα	14-30
Κράματα που αντιστέκονται στον ηλεκτρισμό	8-20
Cr-Co κράματα	20-35

Στα πυρίμαχα τούβλα δε, χρησιμοποιείται ευρέως πλέον αφού παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξης, μικρή θερμική διαστολή και κρυσταλλική σταθερότητα στη δομή του.

Μη σταματώντας εδώ, το χρώμιο βρίσκει χρήση ως χρωστική ουσία στη φωτογραφία. Συγκεκριμένα, ο χρωμικός μόλυβδος είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική που



χρησιμοποιείται για το χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού και του χαρτιού. Τελευταίως όμως, λόγω του ότι είναι τοξικός προτιμάται να αποφεύγεται η χρήση του.

Στη βυρσοδεψία (κάτι που δεν αναφέρθηκε πιο πάνω), το χρώμιο χρησιμοποιείται στην επεξεργασία δερμάτων. Η δέψη με χρωμικά άλατα είναι ταχύτερη και πιο ανθεκτική από την αντίστοιχη με φυτικές ταινίες.

Τέλος, χρησιμοποιείται και για την παρασκευή συντηρητικών ξύλου και μάλιστα ενώσεις εξασθενούς χρωμίου αυτή τη φορά όπως ο χρωμιωμένος αρσενικός χαλκός. Τα χρωμικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού, που δρουν ως μυκητοκτόνα και ως εντομοκτόνα αντίστοιχα (Τσάκου, 2011).

### 2.13. Επιπτώσεις στην υγεία

Το χρώμιο θεωρείται ζωτικής αξίας για τον οργανισμό του ανθρώπου και ταυτόχρονα ως μία άκρως καταστροφική ουσία για την ανθρώπινη υγεία. Αυτό συμβαίνει ακριβώς λόγω της ύπαρξης του χρωμίου ως περισσότερες από μία οξειδωτικές καταστάσεις. Συγκεκριμένα το χρώμιο στην οξειδωτική του κατάσταση +6 θεωρείται ότι είναι επικίνδυνο σε μια δόση αρκετά μικρή ενώ το τρισθενές χρώμιο είναι σε μέτρια δόση σημαντικό για την υγεία.

Το Cr(VI) που εισέρχεται στον οργανισμό με τη μορφή χρωμικών ιόντων έχει δομική ομοιότητα με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα. Όλα αυτά συμπεριφέρονται σαν δισθενή ιόντα. Έτσι, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το σύστημα διακίνησης των φωσφορικών και θειικών ιόντων που θεωρούνται φυσιολογικά. Στο εσωτερικό των κυττάρων ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο με τη βοήθεια αναγωγικών παραγόντων που βρίσκονται στο περιβάλλον αυτό.

Αντίθετα, οι ενώσεις του Cr(III), έχουν μεγάλο όγκο και είναι δυσδιάλυτες. Έτσι είναι δύσκολο έως αδύνατο να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη.

#### 2.13.1. Ομάδες Πληθυσμών

Θα γίνει αναφορά στη συνέχεια στις διάφορες ομάδες πληθυσμών.

##### 2.13.1.1. Εκτιθέμενος Πληθυσμός

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικές αναγνωρίσεις ως προς τις αρνητικές επιδράσεις που έχουν οι υψηλές συγκεντρώσεις του χρωμίου τόσο στα οικοσυστήματα όσο και στους μικροοργανισμούς.

Είναι γεγονός ότι ο καθημερινός άνθρωπος έρχεται σε επαφή με το χρώμιο καθημερινά αφού αποτελεί βασικό ιχνοστοιχείο στον οργανισμό όπως ακριβώς είναι ο σίδηρος και το ασβέστιο.

Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε πολλά φρούτα, λαχανικά, ζύμες, σπόρους κρέας αλλά και στη φαρμακοβιομηχανία με βιταμίνες και διάφορα συμπληρώματα (ATSDR, 2000). Υπάρχει βέβαια και σε πολλά φυσικά και τεχνητά προϊόντα είναι πλούσια σε περιεκτικότητα χρωμίου (Cr(0), Cr(III)), όπως χρώματα, βαφές, τσιμέντα, υλικά καθαρισμού, λιπαντικά έλαια, υφάσματα-δέρματα (που έχουν υποστεί επεξεργασία με χρωμικές ενώσεις), εμποτισμένη ξυλεία κ.α. (Polak et al., 1973), (U.S. Environmental Protection Agency, 1998).

Συμπερασματικά, το χρώμιο είναι δυνατόν να προσληφθεί μέσω της διατροφής και της αναπνοής (αναπνέοντας ρυπασμένο αέρα). Δεν πρέπει να ξεχνάμε και την περίπτωση της πρόληψης του χρωμίου και διαδερματικά κυρίως από προϊόντα που μπορεί να το περιέχουν ή ακόμα και κάνοντας μπάνιο με ρυπασμένο νερό. Μιλώντας με νούμερα η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα έχει τιμή μεταξύ 0,03 και 0,1 χιλιοστόγραμμα. Το 90% αυτής προέρχεται από τα τρόφιμα (OSHA).

Εκτός από τους καθημερινούς ανθρώπους, υπάρχουν και αυτοί που ζουν σε περιοχές που περιλαμβάνουν βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο ή ίσως να εργάζονται και σε αυτές. Τα στατιστικά αποκαλύπτουν ότι σε 80 διαφορετικές επαγγελματικές κατηγορίες οι εργαζόμενοι είναι δυνατόν να εμφανίζουν αυξημένο κίνδυνο έκθεσης σε διάφορες ενώσεις τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου ανάλογα πάντα με τη βιομηχανική εγκατάσταση (για παράδειγμα εργαζόμενοι στις επιμεταλλώσεις ή στη παραγωγή χρωστικών χρωμίου εκτίθονταν σε διαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου) (Παντέλογλου, 2007). Οι ομάδες πληθυσμών αυτές ενδέχεται να εκτεθούν μέσω του αέρα που περιέχει σωματίδια εξασθενούς χρωμίου, ή μέσω του πόσιμου νερού, στην περίπτωση όπου διαλυτές μορφές του Cr (VI) διαφύγουν στα υπόγεια νερά, ή μέσω της επαφής του δέρματος με το έδαφος ή νερό το οποίο είναι ρυπασμένο.

Οι επιπτώσεις στην υγεία για τον άνθρωπο που είναι δυνατόν να εμφανιστούν από μακρόχρονη έκθεσή του σε χρώμιο έχουν να κάνουν με διάφορους παράγοντες όπως την ποσότητα του χρωμίου τη χημική μορφή του, το διάστημα έκθεσης του ατόμου, τον τρόπο απορρόφησης από τον οργανισμό, την ηλικία του ατόμου, το φύλο, το βάρος και φυσικά τη γενική εικόνα υγείας του (ATSDR, 2008), (Τέττας, 2012). Οι δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ως προς τη χρονική διάρκεια μπορούν να ταξινομηθούν σε:

1. οξεία (14 ημέρες ή και λιγότερο)
2. ενδιάμεση (15 έως 364 ημέρες) και
3. χρόνια (365 ημέρες ή περισσότερες) (Guertin et al., 2005)

Το χρώμιο στον οργανισμό του ανθρώπου μπορεί εύκολα να μετρηθεί στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος, στα ούρα και στις τρίχες από τα μαλλιά. Το τρισθενές χρώμιο χορηγείται και σαν

θεραπεία, σε μικρές συγκεντρώσεις εντοπίζεται στους ιστούς και στα ούρα. Οι αναλύσεις του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό δείχνουν ουσιαστικά την έκθεση του στις ενώσεις χρωμίου.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι φυσιολογικές τιμές του χρωμίου σε ιστούς και σωματικά υγρά από δείγματα γενικού πληθυσμού.

Πίνακας 17 : Μετρήσεις χρωμίου σε ιστούς και σωματικά στο γενικό πληθυσμό.

Δείγμα	Μέσος όρος	Περιοχή	Βιβλιογραφία
Πλάσμα αίματος	<b>0,006 μg/l</b>	<b>0,01-0,17 μg/l</b>	<b>Suderman et al, 1987</b>
Ούρα	<b>0,4 μg/l</b>	<b>0,24-1,8 μg/l</b>	<b>Iyenger and Woittiez, 1988</b>
Πνευμονικά εκρίματα	<b>201 μg/l</b>	<b>28-898 μg/l</b>	<b>(Υγρό βάρος) Raithel et al, 1987</b>
Γάλα θηλασμού	<b>0,30 μg/l</b>	<b>0,06-1,56 μg/l</b>	<b>Casey and Handridge, 1984</b>
Τρίχα	<b>0,234 mg/kg</b>		<b>Takagi et al, 1986</b>
Νύχια	<b>0,52 mg/kg</b>		<b>Takagi et al, 1986</b>

#### 2.13.1.2. Παιδική Ευαισθησία

Θα γίνει στη συνέχεια αναφορά ως προς ένα ιδιαίτερο πληθυσμό, τα παιδιά. Δεν υπάρχουν μελέτες που να έχουν εξετάσει τις επιπτώσεις της έκθεσης τους στο χρώμιο. Γι' αυτό είναι πιθανό ότι θα έχουν τα ίδια αποτελέσματα με την υγεία ως ενήλικες (ATSDR, 2008).

Όπως προειπώθηκε δεν υπάρχει αρκετός όγκος πληροφοριών σχετικά με την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου στα παιδιά. Οι πληροφορίες που έχουμε στη διάθεση μας για την επίδραση του χρωμίου στα παιδιά προέρχονται κυρίως από περιπτώσεις πραγματικές όπου παιδιά χρειάστηκε να νοσηλευθούν όταν είχαν έρθει σε επαφή με μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε αυτά τα παραδείγματα:

1. Ένα ευρύ φάσμα επιπτώσεων εντοπίστηκε σε παιδί 22 μηνών που ήπιε όχι γνωστή ποσότητα ρυπασμένου νερού.
2. Ανάλογα επίσης αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε παιδιά από 1 έτους έως 17 ετών.

Τα συμπτώματα σε αυτές τις περιπτώσεις περιλάμβαναν μεταξύ άλλων: πόνους στα πλευρά, βρογχοπνευμονία, υποξικές αλλαγές στο μυοκάρδιο, αυξημένη πίεση στο αίμα, πόνο στην κοιλιά, εμετό, γαστρεντερικές αιμορραγίες, και στο χειρότερο σενάριο νέκρωση του συκωτιού και των νεφρών.

3. Σε μια τρίτη περίπτωση, σε ένα παιδί ηλικίας 14 χρονών εμφανίστηκε μεγάλο εγκεφαλικό οίδημα λόγω της έκθεσης του σε μεγάλη ποσότητα χρωμίου που περιείχε το νερό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι ανωτέρω περιπτώσεις αφορούν περιπτώσεις όπου έγινε λήψη μεγάλων δόσεων και αποτελούν μέρος μιας ακολουθίας συμπτωμάτων που τελικά οδήγησαν στον θάνατο.

Τα παιδιά πολύ μικρής ηλικίας μέχρι 6 μηνών που τρέφονται μόνο με γάλα που προέρχεται από σκόνη λαμβάνουν ουσιαστικά πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη. Θα πρέπει να εξακριβώνεται από τους γονείς των βρεφών, η ποιότητα του τοπικού δικτύου τροφοδοσίας νερού ενώ εάν υπάρχουν αμφιβολίες θα πρέπει να γίνεται αναζήτηση άλλης πηγής νερού για τη διάλυση της σκόνης γάλατος. Το όριο επικινδυνότητας για το χρώμιο σε παιδιά 0-6 μηνών είναι 0,2 μg/l ολικού χρωμίου την ημέρα, ανερχόμενο σταδιακά ως τα 21 μg μέχρι την ηλικία των 18.

#### *2.13.1.2. Πληθυσμοί Ιδιαίτερα Επιρρεπείς*

Εκτός από τα παιδιά και τον γενικό πληθυσμό, υπάρχει ακόμη μια μεγάλη μερίδα ανθρώπων που εκδηλώνει διαφορετική πρόσληψη χρωμίου απ' ότι τα υπόλοιπα άτομα που θα έρθουν σε επαφή με τα ίδια επίπεδα ρύπανσης στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι λόγοι μπορεί να περιλαμβάνουν:

1. γενετική κατασκευή,
2. ηλικία,
3. κατάσταση γενικότερης υγείας,
4. ποιότητα διατροφής, όπως επίσης και
5. ταυτόχρονη έκθεση σε άλλα τοξικά. Κλασικό παράδειγμα είναι οι καπνιστές. Αυτοί εκτίθενται ουσιαστικά σε μεγαλύτερα επίπεδα χρωμίου, από τη στιγμή που ο ίδιος ο καπνός περιέχει χρώμιο (IARC, 1980). Από τη στιγμή που η χρόνια εισπνοή καπνού από το τσιγάρο μπορεί να προκαλέσει καρκινογένεση στο αναπνευστικό σύστημα, το ρίσκο καρκίνου του πνεύμονα υπάρχει, τόσο στα άτομα που καπνίζουν, όσο και σ' αυτά που υφίστανται παθητικό κάπνισμα.

## 2.13.1 Τρισθενές χρώμιο και υγεία

### 2.13.1.1 Χρώμιο στα Τρόφιμα

Ο πιο εύκολος τρόπος έκθεσης στο χρώμιο είναι τα τρόφιμα. Συναντάται με την τρισθενή του μορφή στην τροφική αλυσίδα (IARC, 2012). Δίνεται σχετικά με αυτά ένας πίνακας που κάνει αναφορά στα επίπεδα χρωμίου για τα ποτά και τα τρόφιμα.

Πίνακας 18: Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα

Τρόφιμα, Ποτά	Ολικό Cr	Αναφορά
Τα περισσότερα τρόφιμα	<b>0,02-0,51 µg/l</b>	<b>EPA (1985)</b>
Φρέσκα κηπευτικά	<b>30-140µg/kg</b>	<b>EPA (1984)a.</b>
Φρέσκα φρούτα	<b>90-190 µg/kg</b>	<b>EPA (1984)a.</b>
Κρέας και ψάρι	<b>110-130 µg/kg</b>	<b>EPA (1984)a.</b>
Κρασί	<b>0,45 µg/l</b>	<b>EPA (1985)</b>
Μπύρα	<b>0,3 µg/l</b>	<b>EPA (1985)</b>
Αλκοολούχα ποτά	<b>0,135 µg/l</b>	<b>EPA (1985)</b>

Όπως φαίνεται στον πίνακα η διακύμανση της περιεκτικότητας του χρωμίου είναι μεταξύ των τιμών 0,02 και 0,51 mg/kg. Στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1-0,45 µg/l.

Σε παγκόσμιο επίπεδο στις περισσότερες τροφές οι τιμές αυτές είναι κάτω των 10µg ολικού χρωμίου ανά κιλό. Σε συγκεκριμένα τρόφιμα, που είναι τα ψάρια οι βολβοί, ορισμένα φρούτα και λαχανικά, παρατηρήθηκαν μεγάλες ποσότητες που αντιστοιχούν σε ένα νούμερο αρκετά μεγαλύτερο του πάνω ορίου.

### 2.13.1.2 Επιδράσεις του τρισθενούς χρωμίου στην υγεία

Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό βιοστοιχείο του οργανισμού του ανθρώπου, σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (NRC) ενδείκνυται η πρόσληψη από 30 μέχρι και 200µg. Περίπου 0.5-1% του τρισθενούς χρωμίου που υπάρχει στην κανονική διαίτα απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα.

Το τρισθενές χρώμιο απαιτείται σε ελάχιστες ποσότητες για τη ζάχαρη και το μεταβολισμό των λιπιδίων στους ανθρώπους και η απώλεια του μπορεί να προκαλέσει την αρρώστια την

επονομαζόμενη «Απώλεια Χρωμίου». Έγιναν κάποια πειράματα σε πειραματόζωα και παρατηρήθηκε το εξής: η έλλειψη του χρωμίου προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Επιπρόσθετα, το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων τα οποία είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για την παραγωγή ενέργειας. Θεωρείται απαραίτητο διατροφικό στοιχείο καθώς επηρεάζει το μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη (INCHIEM, 1988).

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, το τρισθενές θεωρείται ως η επικρατέστερη μορφή του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό, γεγονός που στηρίζεται έπειτα από την ανακάλυψη του ονομαζόμενου glucose tolerance factor (CrGTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη, ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Συγκεκριμένα, μεταβολίζει τη γλυκόζη αφού ενισχύει τα αποτελέσματα της ινσουλίνης. Αλληλοεπιδρά με τους δέκτες ινσουλίνης με αποτέλεσμα να υποβοηθά την ινσουλίνη να παρέχει επιτυχημένα στα κύτταρα τη γλυκόζη, απαραίτητη για την ενέργεια. Ταυτόχρονα αποτρέπει τα επίπεδα της γλυκόζης να υψωθούν στο αίμα. Η ινσουλίνη επηρεάζει το μεταβολισμό των λιπών και των πρωτεϊνών.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του είναι ότι βοηθά στην ανάπτυξη των μυών (Jacob and Testa, 2005).

Η μεγαλύτερη πρόσληψη του τρισθενούς χρωμίου ως ένα σύμπλοκο πρωτεΐνης είναι μέσω του μυελού των οστών, μέσω των πνευμόνων, των λεμφαδένων, της σπλήνας, των νεφρών και του ήπατος. Αποδείξεις με αυτοψίες δείχνουν ότι τα επίπεδα χρωμίου στους πνεύμονες είναι σταθερά ψηλότερα από τα επίπεδα στα υπόλοιπα όργανα (ATSDR, 2000). Στο αίμα, το τρισθενές χρώμιο, σε ποσοστό 95% είναι συνδεδεμένο με πρωτεΐνες μεγάλης μοριακής μάζας (π.χ. τρανσφερίνης) (Health Protection Agency, 2007).

Όσον αφορά την ανεπάρκεια του χρωμίου στον οργανισμό, έγινε αναφορά σε τρεις ασθενείς με μακροπρόθεσμο ενδοφλέβιο σιτισμό, στον οποίο δεν υπήρχε χρώμιο στα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν. Αποτέλεσμα ήταν να αναπτύξουν στοιχεία μη ομαλής χρήσης της γλυκόζης και να αυξήσουν τις απαιτήσεις τους σε όρους ινσουλίνης για την συμπλήρωση χρωμίου. Επιπρόσθετα, η εξασθενημένη ανοχή γλυκόζης σε υποσιτιζόμενα άτομα αρκετά μικρής ηλικίας (σε νήπια) καταπολεμήθηκε με μια στοματική δόση χλωριούχου χρωμίου.

Έγιναν και διάφορες μελέτες σε άνδρες δρομείς που έδειξαν ότι η απώλεια χρωμίου μέσω των ούρων αυξήθηκε με την άσκηση αντοχής, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ανάγκες σε χρώμιο είναι δυνατόν να είναι μεγαλύτερες στα άτομα που ασκούνται τακτικά. Σε άλλες μελέτες, η δυναμική άσκηση (η γνωστή σε όλους άρση βαρών) βρέθηκε να αυξάνει την ουρική έκκριση του χρωμίου στους ηλικιωμένους συμπεράσμα που συγκλίνει σε σχέση με την προηγούμενη έρευνα.

Εντούτοις, η απορρόφηση όμως του χρωμίου αυξήθηκε επίσης, άρα η καθαρή απώλεια χρωμίου ήταν ελάχιστη ή καμία.

Η χρήση όμως διατροφικών συμπληρωμάτων με χρώμιο είναι αμφιλεγόμενη εξαιτίας των περίπλοκων αποτελεσμάτων των συγκεκριμένων συμπληρωμάτων. Κάποιο μερίδιο επιστημόνων θεωρεί το χρώμιο σαν ένα προϊόν αδυνατίσματος διότι ελέγχει τον μεταβολισμό. Έτσι κυκλοφορούν πάρα πολλά σκευάσματα στην αγορά με συστατικό το χρώμιο που υπόσχονται την απώλεια βάρους.

Το τρισθενές χρώμιο σε γενικές γραμμές εμπλέκεται όντως στο μεταβολισμό των υδατανθράκων και λιπιδίων. Υπάρχουν βέβαια κάποια στοιχεία που δείχνουν ότι η πρόληψη περισσότερης από τη συνιστώμενη ημερήσια δόση είναι δυνατόν να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις. Μάλιστα υπάρχει περίπτωση συγκεκριμένη όπου 1 άτομο κάνοντας χρήση συμπληρώματος διατροφής (ουσιαστικά έκανε πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου 600 μg/ημέρα για έξι εβδομάδες) είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νεφρικής ανεπάρκειας λόγω ακριβώς αυτής της υπέρμετρης λήψης (12-14 φορές περισσότερο της κανονικής). Υπάρχει ακόμα μια περίπτωση στη βιβλιογραφία όπου για 4-5 μήνες γινόταν κατάποση τρισθενούς χρωμίου από 1200-2400μg/ημέρα και αποτέλεσμα ήταν όντως η απώλεια βάρους συνοδευόμενη από αναιμία, ηπατική δυσλειτουργία και νεφρική ανεπάρκεια. Το θέμα προφανώς και έλαβε μεγάλες διαστάσεις και ο ασθενής είχε νοσοκομειακή περίθαλψη (μεταγγίσεις και αιμοκάθαρση). Τελικώς όλες οι παράμετροι που μετρήθηκαν επέστρεψαν στο φυσιολογικό εντός ενός έτους (Health Protection Agency, 2007).

Δεν υπάρχουν στοιχεία ώστε να αποδεικνύουν ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό ή ότι μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA στους οργανισμούς (INCHIEM, 1988). Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον καρκίνο έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr(III) στην ομάδα 3, που σημαίνει ότι δεν προκαλούν καρκινογένεση στους ανθρώπους (Τέττας, 2012). Αυτό όμως δε σημαίνει ότι είναι και ακίνδυνο γιατί όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν άλλα σοβαρά προβλήματα υγείας που μπορεί να προκαλέσει.

### 2.13.2 Εξασθενές Χρώμιο και υγεία

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ουσιαστικά ισχυρά τοξικές, μεταλλαξιγόνες, καρκινογόνες, βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή αλλά και επικίνδυνες για το περιβάλλον.

Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογένεση τους ισχύ και το τοποθετεί στην ομάδα Α. Αυτό σημαίνει ότι ουσιαστικά έχει μεγάλη καρκινογόνο ισχύ. Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο είναι ικανή να επιφέρει πολλά και διάφορα κλινικά προβλήματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι επιδράσεις που μπορεί να έχει το χρώμιο στους ανθρώπινους οργανισμούς. Οι συνήθεις τόποι πρόσληψης της ουσίας είναι μέσω κατάποσης (τροφή ή πόση), επαφή στο δέρμα και εισπνοή. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μέσω της εισπνοής, με το πόσιμο νερό, μέσω κατάποσης ή ακόμη και μέσω δερματικής επαφής με προϊόντα που περιέχουν ενώσεις εξασθενούς χρωμίου. Από επαγγελματικές δραστηριότητες, η έκθεση γίνεται κυρίως μέσω εισπνοής και δερματικής επαφής. Οι επιπτώσεις κατατάσσονται ως καρκινογενείς και μη καρκινογενείς. Έχει σημασία η διάρκεια έκθεσης.

Οι πρωταρχικές επιδράσεις από έκθεση είτε σε εξασθενές χρώμιο είτε σε ενώσεις του, είναι στην αναπνευστική οδό και στο γαστρεντερικό σύστημα, είναι επιπρόσθετα αιματολογικές, ανοσολογικές και αναπαραγωγικές καθώς και επιδράσεις στην ανάπτυξη των παιδιών και νέων. Επιπλέον, δερματικές και οφθαλμολογικές παθήσεις μπορούν να εμφανιστούν σε απ' ευθείας επαφή με ενώσεις χρωμίου.

#### *2.13.2.1 Κατάποση*

Από το συνολικό χρώμιο που προσλαμβάνεται με αυτόν τον τρόπο μόνο το 2%-3% προσροφάται από το έντερο και φαίνεται από την ποσότητα που απελευθερώνεται από τα ούρα. Τα γαστρικά υγρά ανάγουν άμεσα το εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο. Η αναγωγή αυτή είναι 100% ολοκληρωμένη και έτσι δεν ανιχνεύεται στο γαστρικό σωλήνα ούτε στο αίμα.

Δεν φαίνεται να παρουσιάζονται καρκινογενέσεις με την κατάποση και αυτό αποδεικνύεται από 3 διαφορετικές έρευνες. Η πρώτη αναφέρεται σε 2 πληθυσμούς στην Κίνα ο ένας εκ των οποίων ζούσε σε περιοχή ρυπασμένη. Στους δυο πληθυσμούς δεν παρουσιάστηκαν διαφορετικά επίπεδα θνητότητας (Zhang and Li, 1997). Η δεύτερη αναφέρεται σε 3 γενιές ποντικών (880 μέρες) όπου τους δινόταν καθημερινά δόση εξασθενούς χρωμίου 9mg/Kg μάζας σώματος μέσω του νερού. Το αποτέλεσμα ήταν αρνητικό ως προς την ανάπτυξη καρκίνου (ATSDR, 2000). Τέλος, πειράματα με πληθυσμό αρουραίων έδειξαν πάλι αρνητικά αποτελέσματα. Για 2 χρόνια τους έδιναν δόση τρισθενούς χρωμίου αυτή τη φορά 2040mg/Kg μάζας καθημερινά και 5 μέρες τη βδομάδα. (Ivankovic and Preussmann, 1975)

Πέρα από αυτά, η πρόσληψη με κατάποση μεγάλων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (π.χ. 29mg/Kg μάζας) συχνά προκαλεί δυσλειτουργίες των πνευμόνων και του αιμοποιητικού συστήματος. Αυτή η κατάσταση μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο λόγω πνευμονικού ή καρδιακού επεισοδίου. Αυτά δεν έχουν αναφερθεί όμως να συμβαίνουν σε μη θανατηφόρες ποσότητες της ουσίας.

Η κατάποση μπορεί να προκαλέσει επίσης εγκαύματα του γαστρεντερικού συστήματος και αιμορραγίες καθώς και βλάβες στο συκώτι ή στα νεφρά. (ATSDR, 2000)



Δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις για νευρολογικά προβλήματα, προβλήματα ανάπτυξης ή αναπαραγωγικά προβλήματα μέσω της κατάποσης. Για το τελευταίο όμως πειράματα σε αρουραίους έδειξαν μείωση του αριθμού του σπέρματος.

#### 2.13.2.2 Επαφή στο δέρμα

Είναι ο λιγότερο κοινός τρόπος έκθεσης και μπορεί να γίνει μέσω κολύμβησης, μπάνιου ή με έδαφος που περιέχει χρώμιο. Συγκεκριμένα αυτά τα άτομα που χρησιμοποιούν νερό στο μπάνιο τους ή το ντους το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο είναι επόμενο πως έρχονται σε επαφή όχι μόνο μέσω του δέρματος αλλά και μέσω των αναθυμιάσεων και των υδρατμών (Finley, 1996).

Το πιο κοινό σύμπτωμα είναι η αλλεργική αντίδραση του δέρματος όταν έρθει σε επαφή με προϊόντα που περιέχουν χρώμιο. Τέτοια είναι κυρίως τα ενδύματα ή υποδήματα από δέρμα το οποίο έχει κατεργαστεί με εξασθενές χρώμιο, το τσιμέντο, η μαγιά της μπύρας, τα συντηρητικά του ξύλου, η κόλλα, το αστάρι καθώς και οι χρωστικές ουσίες. Άλλες κύριες επιδράσεις του χρωμίου στο δέρμα είναι η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα και η αλλεργική δερματίτιδα εξ' επαφής (Polak, 1983). Αλλεργική δερματίτιδα από χρώμιο χαρακτηρίζεται από συμπτώματα ξηρότητας, και οίδημα. Αυτά τα συμπτώματα εύκολα αντιμετωπίζονται κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C) (Health Protection Agency, 2000), (WHO, 1997).

Τα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου είναι διαλυτά μπορούν να διαπεράσουν το δέρμα 10000 φορές γρηγορότερα από αυτά του τρισθενούς χρωμίου ( $5 \cdot 10^{-11} \text{cm/s}$  και  $5 \cdot 10^{-7} \text{cm/s}$  αντίστοιχα) (Corbett et al., 1997). Εάν υπάρχουν πληγές ή βλάβες στο δέρμα τότε ο ρυθμός διείσδυσης τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου είναι ταυτόσημος. Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές από το αίμα πριν προλάβει να απορροφηθεί. Πρακτικά είναι η ίδια αναγωγή με την περίπτωση της κατάποσης. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι ενώσεις του Cr(III) έχουν κακή απορρόφηση από το δέρμα (NIOSH, 2010).

Μελέτες έρχονται να επιβεβαιώσουν ότι το χρώμιο μπορεί να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να κατανεμηθεί στο σώμα. Όμως δεν υπάρχουν εκτιμήσεις για το ποσοστό της δερματικής απορρόφησης (Baranowska-Dutkiewicz, 1981). Η εισχώρηση χρωμίου στο δέρμα όταν δεν υπάρχουν πληγές γίνεται κυρίως μέσω των αδένων ιδρώτα. Αυτό είναι δυνατόν να εξηγήσει την εντόπιση των βλαβών κυρίως γύρω από τους ιδρωτοποιούς αδένες (ILO, 2002).

Το Αμερικάνικο Επαγγελματικό Ινστιτούτο για την Περιβαλλοντική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH, 2010) αναφέρει ότι το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει δερματίτιδα η οποία δεν είναι τόσο αθώα και μάλιστα μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ του ήπιου σταδίου μέχρι του σοβαρού. Σε ένα χειρότερο σενάριο αναφέρει ότι μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα . Το συγκεκριμένο

ινστιτούτο έχει αναπτύξει (σύμφωνα με το Παγκοσμίως Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS)), ένα σύστημα ταξινόμησης και επισήμανσης των χημικών ουσιών, κατατάσσοντας έτσι το χρώμιο στις εξής κατηγορίες:

1. δερματική κατηγορία 4: επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα
2. διάβρωση δέρματος κατηγορίας 1: προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες
3. ευαισθητοποίηση του δέρματος κατηγορία 1: μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση του δέρματος

(UNECE, 2007), (NIOSH, 2009).

Όσον αφορά τις καρκινογενέσεις δεν υπάρχει σύνδεση με την επαφή στο δέρμα. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει γνώση ότι οι διάφορες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά διαβρωτικές και μπορούν να προκαλέσουν έγκαυμα στο δέρμα. Συνεπώς είναι πιο εύκολο να γίνει η προσρόφηση του. Τέτοιες διαβρωτικές ουσίες είναι  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  και  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

Σε τέτοιας μορφής επαφή έρχονται συνήθως εργάτες της βιομηχανίας χρωμίου μέσω της σκόνης ή υγρών. Όποιοι εργάζονται σε βιομηχανίες παραγωγής χρωμίου είναι πιθανό να αναπτύξουν ερεθισμό του δέρματος, ιδιαίτερα στο λαιμό ή στον καρπό, αμέσως μετά την έναρξη των εργασιών με χρωμικά. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, ο ερεθισμός έπειτα από φαρμακευτική αγωγή απομακρύνεται εύκολα και δεν επαναλαμβάνεται. Ωστόσο, μερικές φορές μπορεί λόγω ευαισθησίας να χρειαστεί η αλλαγή εργασίας (ILO, 2012).

### *2.13.2.3. Εισπνοή*

Το χρώμιο στον αέρα παρουσιάζεται σαν αιωρούμενα σωματίδια ή διαλυμένο στη βροχή. Αυτά όμως δεν υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Αντίθετα, η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου γίνεται κυρίως από σύμπλοκα που υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις όπως σκόνη, αναθυμιάσεις. Εδώ τα αποτελέσματα είναι σοβαρά. Το μεγαλύτερο τμήμα του εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σώμα μέσω της εισπνοής καταλήγει τελικώς στους πνεύμονες. Ορισμένες μορφές του χρωμίου έχουν την ικανότητα να παραμείνουν στους πνεύμονες σε χρονική κλίμακα μήνα, χρόνου ή ακόμα και δεκαετίας. Για παράδειγμα η εισπνοή του τριοξειδίου του χρωμίου προκαλεί ρινικούς ερεθισμούς. Επίσης λόγω του ότι είναι διαλυτό απορροφάται πολύ εύκολα από τους πνεύμονες.

Σχετική έρευνα που έγινε σε αυτά δείχνει ότι το εξασθενές χρώμιο που μεταφέρεται στο αίμα σαν σωματίδια που προέρχονται από τους πνεύμονες είναι τουλάχιστον 3 φορές περισσότερο από το αντίστοιχο τρισθενές χρώμιο (Suzuki et al., 1984).

Παρόλο που ένα ποσοστό της τάξεως του 53 με 85% του εξασθενούς χρωμίου καθαρίζεται από τους πνεύμονες με προσρόφηση στο αίμα ή με φλέγματα στο φάρυγγα, παραμένει ένα ποσοστό της τάξεως του 15 με 47% το οποίο παραμένει στους πνεύμονες. (Baetjer et al., 1959). Αυτό λοιπόν μπορεί να είναι ένας κύριος παράγοντας πρόκλησης καρκίνου.

Συγκεκριμένες ομάδες πληθυσμών που ζουν σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες αλλά και εργαζόμενοι σε αυτές εκτίθενται μέσω της σκόνης, των αναθυμιάσεων και των σταγονιδίων σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με την βιομηχανική παραγωγή (ILO, 2012).

Έρευνες σε εργάτες που δούλευαν σε βιομηχανία παραγωγής χρωμίου, οι οποίοι ήταν εκτεθειμένοι σε αυτό έδειξαν σημαντική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του και της δημιουργίας καρκίνου. Αντίθετα όσοι ήταν εκτεθειμένοι στο τρισθενές χρώμιο δεν είχαν τέτοια κρούσματα. (ATSDR, 2000)

Πέρα από αυτά η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει άσθμα και έλκη στο ρινικό διάφραγμα ακόμα και διάτρηση σ' αυτό. Επίσης εάν οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες (π.χ. 0,01 mg/m<sup>3</sup>) μπορούν να προκαλέσουν έλκη στομάχου. Μετά από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών, μεταλλικών επιστρώσεων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η εισπνοή σκόνης που περιέχει εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, όπως: ερυθρότητα του λαιμού, ρινικό ερεθισμό, κνησμό και πόνο, φτέρνισμα, ρινική καταρροή, αιμορραγία από τη μύτη, ατροφίες του διαφράγματος, διατρήσεις, βρογχίτιδα, πνευμονίτιδα κ.α. (ATSDR, 2000), (ILO, 2012). Αρκετοί εργαζόμενοι έχουν επιπλέον αναπτύξει αλλεργίες σε ενώσεις του χρωμίου. Οι συγκεντρώσεις που προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα σε εργάτες είναι τουλάχιστον 60 φορές υψηλότερες, από αυτές που συνήθως συναντώνται στο περιβάλλον (ATSDR, 2008).

Υπήρξαν ενδείξεις μείωσης του αριθμού των λεμφοκυττάρων σε εργάτες εκτεθειμένους σε σκόνη που περιείχε εξασθενές χρώμιο. Επίσης οι εργάτες είχαν συμπτώματα ζαλάδας, πονοκεφάλου και αδυναμίας (Boscolo et al., 1997).

Σε ευαίσθητα άτομα έκθεση σε εξασθενές χρώμιο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ακόμα και χρόνια άσθμα (Health Protection Agency, 2007), (IPCS, 2006).

Τέλος, δεν υπάρχουν ιδιαίτερες ενδείξεις βλάβης του αιμοποιητικού συστήματος, ούτε στο νεφρό. Επίσης δεν υπάρχουν αναφορές για θάνατο. Δεν υπάρχουν δεδομένα για νευρολογικές παθήσεις ούτε για μείωση αριθμού σπερμάτων αλλά ούτε και για κάποιας μορφής ανάπτυξη του εξασθενούς χρωμίου στον οργανισμό.

Οι επιπτώσεις στην υγεία της εισπνοής (μέσω σκόνης, αναθυμιάσεων, αερόλυμα) του εξασθενούς χρωμίου, είναι σαφώς διαφορετικές από εκείνες του τρισθενούς χρωμίου. Για παράδειγμα, η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου, όπως το οξειδίο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ) προκαλεί ρινική βλάβη, ενώ δεν υπάρχει καμία ενόχληση από την εισπνοή του τρισθενούς χρωμίου. Παρόλο που 53 έως 85% του εξασθενούς χρωμίου απομακρύνεται από τους πνεύμονες λόγω απορρόφησης μέσα στο αίμα ή από τους βλεννογόνους του φάρυγγα, 15 έως 47% του εξασθενούς χρωμίου παραμένει στον πνεύμονα (ATSDR, 2000). Αυτό μπορεί να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου, ιδιαίτερα του καρκίνου (Guertin, 2007).

Έκθεση των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο από σειρά βιομηχανιών έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο καρκίνων του αναπνευστικού συστήματος (ATSDR, 2000). Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζομένους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία, την πρώην Δυτική Γερμανία και τη Μεγάλη Βρετανία, αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής σύνδεση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Οι μελέτες που προαναφέρθηκαν επιβεβαιώθηκαν με εργαστηριακά πειράματα πάνω σε ζώα όμως, όπου και προέκυψε ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου επηρεάζουν ή και καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Μετά από 15 ή περισσότερα χρόνια μετά την πρώτη έκθεση σε χρώμιο εργάτες εμφάνισαν με πολύ υψηλή συχνότητα καρκίνο του πνεύμονα. Αυτά αναφέρει άλλη μια έρευνα που έγινε η οποία ουσιαστικά συγκλίνει με τις προηγούμενες.

Είναι σαφές πλέον ότι υπάρχει μια εμφανής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου και καρκίνου του πνεύμονα (IPCS, 2006), (ATSDR, 2010). Αν και δεν έχει εδραιωθεί ούτε επιβεβαιωθεί, μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε χρωμικά μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο κίνδυνο καρκίνου στα ρινικά ιγμόρεια και στη πεπτική οδό (ILO, 2012).

#### *2.13.2.4. Οφθαλμολογικές Επιδράσεις*

Ο μόνος τρόπος να υπάρξει πρόβλημα στα μάτια και την όραση είναι να υπάρξει απευθείας επαφή με το χρώμιο και τις ενώσεις του. Οι αναφορές που υπάρχουν σχετίζονται με εργάτες μεταλλουργικών εργοστασίων και εμφάνισαν επιπεφυκίτιδες, εγκαύματα, πληγές, διάλυση του βολβού του ματιού ίσως και καταστροφή του κερατοειδούς χιτώνα.

#### *2.13.2.5. Γαστρεντερικές Επιδράσεις*

Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο σχετικά με την κατάποση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει έλκος στομάχου και σοβαρό γαστρεντερικό ερεθισμό. Λήψη μεγάλων ποσοτήτων της ουσίας μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος ακόμη και θάνατο (Πασχαλάκης).

Συγκεκριμένα, μια έρευνα σε 97 εργαζόμενους οι οποίοι εκτίθονταν σε ένα μίγμα αδιάλυτου μεταλλεύματος χρωμίτη που περιείχε τρισθενές χρώμιο και διαλυτό εξασθενές χρώμιο έδειξε ότι οι δέκα από τους 97 εργάτες είχαν σχηματισμό έλκους ενώ από αυτούς, οι έξι είχαν υπερτροφική γαστρίτιδα. Το σύνολο των εργαζομένων ανέπνεαν μέσω της στοματικής κοιλότητας και άρα υπήρχε έκθεση κατ' αυτόν τον τρόπο άμεσα της γαστρεντερικής βλεννογόνου.

Άλλες έρευνες σε πειραματόζωα οδήγησαν στη διαπίστωση ότι η πόση νερού που είναι επιβαρυνμένο με εξασθενές χρώμιο είναι ικανή να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Βέβαια, ακόμη δεν έχουν προσδιοριστεί επακριβώς αν τα επίπεδα χρωμίου στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσουν καρκίνο.

Η International Agency for Research on Cancer (IARC) σε συγκεκριμένη της έκθεση εξηγεί ότι, όταν το εξασθενές χρώμιο προσλαμβάνεται στον οργανισμό με το νερό ανάγεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, και έτσι δεν επιτρέπει περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό διότι το τρισθενές δεν είναι ικανό να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (Τέττας, 2012). Η άποψη αυτή βέβαια θεωρείται ανακριβής διότι νέες έρευνες έδειξαν την εμφάνιση όγκων στο στομάχι και την γαστρεντερική οδό. Αυτό κερδίζει έδαφος καθώς στην επιστημονική κοινότητα αυξάνονται τα δεδομένα που ενισχύουν ως αποδείξεις την πιο πάνω άποψη (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007), (Λαούδη, 2011).

#### *2.13.2.6. Αιματολογικές Επιδράσεις*

Γίνεται εδώ εκτενέστερη αναφορά στη σχέση του εξασθενούς χρωμίου με το αίμα. Είναι αναμφισβήτητο γεγονός ότι το αιματολογικό σύστημα είναι αρκετά ευπρόσβλητο σε σχέση με άλλα συστήματα στον ανθρώπινο οργανισμό διότι το απορροφημένο από τον οργανισμό χρώμιο, μεταφέρεται ταχύτατα σε όλο το σώμα με τη ροή του αίματος και φτάνει ακόμα και στους πιο απομακρυσμένους ιστούς. Μαθηματικά, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουν εμφανιστεί στο αίμα, στο συκώτι, στους πνεύμονες, στα νεφρά, στη σπλήνα και φτάνουν και μέχρι την καρδιά (Khitron, 2010).

Ο κύριος τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται το αίμα είναι με την κατάποση υποθανατηφόρων ή θανατηφόρων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ή επιπρόσθετα ακόμα και σε υπέρμετρη έκθεση.

Ένα ποσοστό χρωμίου απορροφάται μέσω του πνεύμονα και έτσι μοιραία θα καταλήξει στο σύστημα του αίματος. Από όπου και απεκκρίνεται από τα νεφρά και το ήπαρ. Με κύριο κριτήριο το μέγεθος των δόσεων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ανθρώπινο οργανισμό από την 4η ως την 300η ημέρα έκθεσης. Ορατά μέγιστα αποτελέσματα έχουμε μετά την 3η εβδομάδα. Οι συνέπειες της έκθεσης αυτής μεταφράζονται στον οργανισμό συνήθως ως μικροκυτταρική και υποχρωμική αναιμία που χαρακτηρίζεται από μείωση του αιματοκρίτη (Hct), της αιμοσφαιρίνης (Hgb), του μέσου όγκου κυττάρου (MCV) και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης (MCH) (Khitron, 2010).

Μεγάλες δόσεις χρωμίου μέσα στο αίμα δύνανται να οδηγήσουν σε βλάβες ή οξεία νεφρική και ηπατική ανεπάρκεια (Khitron, 2010). Επιπλέον, σύμφωνα με αρκετές μελέτες που έγιναν για το εξασθενές χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό έγιναν οι διαπιστώσεις ότι με την είσοδο του εξασθενούς χρωμίου στο αίμα, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους προκαλώντας προβλήματα στο DNA. Εντός του κυττάρου, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA (Πασχαλάκης). Αυτά θα συζητηθούν στη συνέχεια αναλυτικότερα.

#### *2.13.2.7. Νεφρικές Επιδράσεις*

Αναφέρθηκε έμμεσα ότι οι νεφροί επηρεάζονται από το εξασθενές χρώμιο. Συγκεκριμένα, είναι όργανα ευαίσθητα όταν βρεθούν κάτω από την ομπρέλα διαφόρων τοξικών ουσιών όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα το χρώμιο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της πλούσιας αιμάτωσης τους, αφού λαμβάνουν το 1/3 της καρδιακής παροχής. Έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία περιστατικά ανθρώπων με πρόβλημα στους νεφρούς τα οποία προκλήθηκαν μετά την εισπνοή ενώσεων Cr(VI) ή μέσω της κατάποσης αυτών. Η νεφρική προσβολή μπορεί να εμφανιστεί είτε οξέως, είτε χρονίως, ως αποτέλεσμα έκθεσης. Σύμφωνα με τους ερευνητές μόνο η εξασθενής μορφή του χρωμίου μπορεί να επηρεάσει τις νεφρικές λειτουργίες (ATSDR, 2000), (Παλέτας).

#### *2.13.2.8. Ηπατικές Επιδράσεις*

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν σοβαρές επιδράσεις στο συκώτι. Οι αναφερόμενες αυτές επιδράσεις στο ήπαρ περιλαμβάνουν βλάβες όπως η διαταραχή των

κυττάρων του, ακόμα και η νέκρωση αυτού. Η έκθεση σε τρισθενές χρώμιο για ακόμα μια φορά, δεν έχει βρεθεί να προκαλεί διαφόρων ειδών επιδράσεις στο ήπαρ σε εργαζόμενους (ATSDR, 2000).

#### *2.13.2.9. Αναπτυξιακές και Αναπαραγωγικές Επιδράσεις*

Έγιναν επιτυχείς προσπάθειες για την διαπίστωση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου στα έμβρυα. Πραγματοποιήθηκαν 2 εργαστηριακές μελέτες σε αρουραίους και ποντίκια στην περίοδο της εγκυμοσύνης. Το χρώμιο έφτανε στον οργανισμό διαμέσου της πόσης (νερού). Τα αποτελέσματα ήταν η καθυστέρηση της ανάπτυξης του εμβρύου, μείωση στο βάρος του καθώς και υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης θνησιγένειας.

Όμως, δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό όσον αφορά στην ανθρώπινη αναπαραγωγή μετά από μια επαγγελματική έκθεση (Λαούδη, 2011). Μετά από μελέτη που πειραματόζωα είχαν εκτεθεί σε εξασθενές παρατηρήθηκε σαν αποτέλεσμα η βλάβη του σπέρματος και η καταστροφή του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος (ATSDR, 2000). Για ακόμα μια φορά όμως, υπάρχουν περιορισμένες έως ελάχιστες ενδείξεις ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρώμιο μπορεί να είναι τοξικές για το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα (Health Protection Agency, 2007).

#### *2.13.2.10. Επίδραση στο DNA*

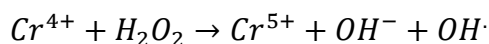
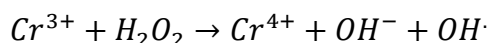
Οι σύμπλοκες ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, οι οποίες εισέρχεται στο σώμα δε διαπερνούν εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες των ερυθρών αιμοσφαιρίων λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές. Παρόλα αυτά, συνδέονται άμεσα με την τρανσφερίνη που είναι μία πρωτεΐνη στο πλάσμα. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο στον οργανισμό έχει την ικανότητα να εισέρχεται στα κύτταρα διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης και χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων, αφού τα χρωμικά ιόντα, έχουν την ίδια ομοιότητα ως προς τη δομή τους με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα. Έτσι εισχωρούν στο εσωτερικό των κυττάρων, αντιδρούν με τις αναγωγικές ουσίες που βρίσκονται στο συγκεκριμένο περιβάλλον και έτσι ανάγονται σε τρισθενές χρώμιο (ATSDR, 2000).

Εάν το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές εξωκυτταρικά, αυτή η μορφή του μετάλλου δεν μπορεί να μεταφερθεί εύκολα στα κύτταρα και άρα δεν παρατηρείται κανενός είδους τοξικότητα. Έχοντας δεδομένο ότι η μεμβράνη των ερυθρών κυττάρων του αίματος είναι διαπερατή προς εξασθενές χρώμιο, αλλά όχι προς το τρισθενές χρώμιο, το τρισθενές χρώμιο που σχηματίζεται με αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παγιδεύεται μέσα στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος (ATSDR, 2000).

Η πρώτη άμυνα κατά του εξασθενούς χρωμίου, μετά από την είσοδο από τη στοματική κοιλότητα είναι ουσιαστικά η χλιοειπωμένη αντίδραση της αναγωγής του προς τρισθενές χρώμιο στο γαστρικό περιβάλλον (Da Flora et al., 1990). Η IARC (International Energy for Research on Cancer) σε σχετική της έκθεση αναφέρει ότι, όταν το εξασθενές χρώμιο προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί προς τρισθενές χρώμιο στο υγρό επιθηλιακής επιστρώσεως των πνευμόνων.

Αυτή η διαδικασία αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο είναι ικανή να προκαλέσει καταστροφή του γενετικού υλικού με ποικίλους τρόπους όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, διακλωνικές συνδέσεις, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

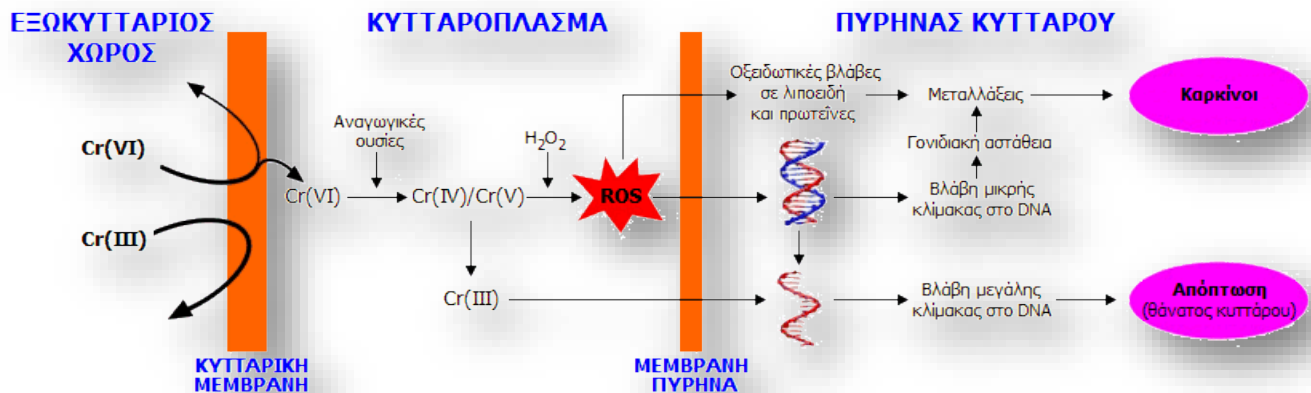
Οι διάφορες έρευνες που έγιναν με βάση αυτό το αντικείμενο έδειξαν ότι με την είσοδο τους εξασθενούς χρωμίου στον οργανισμό ανάγεται από τις αναγωγικές ουσίες που υπάρχουν σε πληθώρα. Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται κατά στάδια. Με άλλα λόγια το τελικό προϊόν που είναι το τρισθενές χρώμιο δεν εμφανίζεται άμεσα. Εμφανίζονται ενδιάμεσα μορφές χρωμίου με μικρότερο σθένος από +6. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα αντιδρούν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου που είναι φυσικό συστατικό του κυτταροπλάσματος και αποτέλεσμα της διεργασίας είναι δραστικές οξυγονούχες ρίζες όπως αυτή του υδροξυλίου που είναι και η κύρια μορφή ρίζας που παράγεται σε αυτήν την περίπτωση. Αυτά τα σωματίδια, είναι γνωστά ως ROS (Reactive Oxygen Species). Οι αντιδράσεις είναι τύπου (π.χ. αντίδραση Fe(II) με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) όπως:



Οι ρίζες OH<sup>·</sup> είναι δυνατόν να προκαλέσουν οξειδωτικές βλάβες στο DNA. Πιο συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG).

Άλλες έρευνες έδειξαν ότι παρουσία βιταμίνης C/ ασκορβικό οξύ τα αποτελέσματα εντείνονται και χειροτερεύουν. Αποτέλεσμα δηλαδή, είναι οι μαζικές βλάβες στο γενετικό υλικό. Συγκεκριμένα είναι δυνατόν να προκληθούν 15 φορές χειρότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με την παρουσία εξασθενούς χρωμίου αλλά όχι βιταμίνης C. Έτσι η κατά τα άλλα ευεργετική βιταμίνη C αποδεικνύεται ενισχυτής της τοξικότητας σε αυτήν την περίπτωση.





Διάγραμμα 5: Η δράση του εξασθενούς χρωμίου στο κύτταρο

Πιο πάνω παρουσιάζεται διαγραμματικά η δράση του εξασθενούς χρωμίου στο κύτταρο καθώς και τα όσα περιγράψαμε πιο πριν.

Σε μελέτες που έγιναν σε πληθυσμό εθελοντών, προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι ποσότητες του εξασθενούς χρωμίου που εισήχθησαν στο σώμα απομακρύνθηκαν πιο γρήγορα από τις ποσότητες τρισθενούς χρωμίου (ATSDR, 2000). Η απομάκρυνση αυτή της απορροφούμενης ποσότητας χρωμίου από το σώμα γίνεται κυρίως μέσω των ούρων εντός τους διαστήματος της μιας εβδομάδας, αν και ορισμένο μπορεί να παραμείνει σε κύτταρα για αρκετούς μήνες ή ίσως και χρόνια (ATSDR, 2008). Η κάθαρση από το πλάσμα είναι γενικά ταχεία (πραγματοποιείται σε χρόνο κλίμακας ωρών), ενώ η εξάλειψη από τους ιστούς είναι βραδύτερη (πραγματοποιείται σε χρόνο κλίμακας ημερών). Το νεφρό παίζει σημαντικό ρόλο, αφού μέσα σε 8 ώρες από την κατάποση ποσότητας εξασθενούς χρωμίου, εκκρίνει περίπου 60% του απορροφούμενου με τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου. Επιπρόσθετα, περίπου 10% μιας απορροφούμενης δόσης αποβάλλεται με απέκκριση από τη χολή, σε μικρότερες ποσότητες να εκκρίνονται στα μαλλιά, τα νύχια, το γάλα και τον ιδρώτα (ATSDR, 2000).

#### 2.13.2.11. Εξασθενές χρώμιο και καρκίνος

Με έμμεσο τρόπο έγιναν αναφορές σε προηγούμενα κεφάλαια ότι το εξασθενές χρώμιο συνδέεται άρρηκτα με την εμφάνιση καρκίνου. Παραδείγματα και μελέτες κάνουν εκτενή αναφορά σε αυτή τη σχέση. Στη Γερμανία για πρώτη φορά εντοπίστηκε το 1920 η αύξηση καρκίνου του πνεύμονα σε εργάτες βιομηχανίας μετάλλου. Στη συνέχεια, η Αμερικανική εταιρία έρευνας για τον καρκίνο από τη δεκαετία του 1990 έκρινε πως το εξασθενές χρώμιο ενοχοποιείται για εμφάνιση καρκίνων του πνεύμονα, των ιγμορείων, των οστών αλλά και

λευχαιμίες στους εργαζόμενους σε βιομηχανίες σχετιζόμενες με αυτήν την ουσία (Λαούδη, 2011).

Όπως ήταν επόμενο, το ενδιαφέρον κινείται προς αυτήν την κατεύθυνση και εμφανίζεται την περίοδο 1930 έως 1947 η πρώτη επιδημιολογική μελέτη που λαμβάνει χώρα στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Αναλυτικά, το «Δείγμα» είναι 1445 εργαζόμενοι στην παραγωγή χρωμίου σε 7 εργοστάσια που ασχολούνται με την εξόρυξη μεταλλευμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν συσχέτιση τελικώς του χρωμίου με τον καρκίνο του πνεύμονα. Το ποσοστό θνησιμότητας που οφειλόταν στον καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος ήταν 21,8%, ενώ το αναμενόμενο ήταν το ποσοστό που φτάνει στα 1,4% .

Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) καθώς και το τμήμα Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των ΗΠΑ (DHHS), θεωρούν σήμερα το εξασθενές χρώμιο ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (EPA, 1988), (ATSDR, 2000), (Τέττας, 2012).

Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) θεωρεί και κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο από τις βιομηχανίες, ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Ομάδα 1). Αυτή η κατάταξη του βασίζεται σε πληθώρα επιστημονικών και επιδημιολογικών ερευνών οι οποίες και το αποδεικνύουν. Αντιστοίχως, το Εθνικό Πρόγραμμα Τοξικολογίας της Αμερικής θεωρεί και κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο στην 11η θέση στη λίστα με τις πιο καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο.

Ακόμα και σήμερα διεκπεραιώνονται συνεχώς μελέτες με στόχο να διαπιστωθεί ο βαθμός της τοξικότητάς του αλλά και τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να εκτεθεί σε αυτό ο οργανισμός, όπως μέσω της αναπνοής, της τροφής, του πόσιμου νερού, ακόμα και μέσω του δέρματος.

#### 2.14. Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα

Το να απορρίπτονται μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου στα διάφορα οικοσυστήματα έχει πολλές και καταστροφικές επιπτώσεις στην πανίδα και χλωρίδα (εκτός από τα όσα προαναφέρθηκαν για τις επιπτώσεις του στον άνθρωπό). Αν κάτι είναι σημαντικό να αναφερθεί, αυτό είναι το γεγονός ότι το χρώμιο δεν βιοσυγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα.

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων, τόσο στη γεωργία όσο και στην κτηνοτροφία (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Το χρώμιο που προέρχεται από την φύση συνδέεται με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές, και αυτό λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του σ' αυτές. Για τα φυτά οι ενώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξικές και μπορεί να παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις. Τέτοιες επιπτώσεις είναι η κακή ανάπτυξη των διαφόρων τμημάτων του φυτού όπως τα φύλλα του ή οι ρίζες του, έτσι αναπόφευκτα είναι δυνατόν να παρουσιαστεί μειωμένη παραγωγικότητα όταν πρόκειται για καλλιέργειες. Η υψηλή διαλυτότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό προκαλεί στη συνέχεια την απορρόφηση του από τα φυτά από το ριζικό σύστημα και γι' αυτό συμβαίνουν τα πιο πάνω (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Εάν το χρώμιο είναι υπό τη μορφή των χημικών χρωμικών αλάτων, αυτό το καθιστά ιδιαίτερα τοξικό για τα φυτά. Ομοίως, και τα άλατα χρωμίου θα πρέπει να αποφεύγονται σε όλα τα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών (Λαούδη, 2011).

Το εξασθενές χρώμιο, λόγω της διαλυτότητας του στο νερό, απορροφάται από τις ρίζες των φυτών όπου και στη συνέχεια μετατρέπεται σε τρισθενές χρώμιο (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007), (Zayed, 1998), (Zayed, 2003). Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πάρα πολύ λίγα σε αριθμό και εξωτικά.

Το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί συγκεκριμένα πρότυπα για την ποιότητα του νερού με κεντρικό στόχο την προστασία των υδρόβιων ειδών. Το pH του νερού έχει, όπως ειπώθηκε πριν, μια τεράστια επίδραση στον καθορισμό της βιοδιαθεσιμότητας του μετάλλου προς τα ψάρια και τις συναφείς τοξικές επιδράσεις του. Η τοξικολογική παθολογία στα ψάρια επηρεάζεται από παράγοντες όπως τα είδη, την ηλικία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το χρόνο έκθεσης και τη συγκέντρωση έκθεσης (Velma et al., 2010). Ορισμένα είδη ψαριών, ωστόσο, φαίνεται να δείχνουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην τοξικότητα του χρωμίου από άλλα.

## 2.15.Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Είναι αναμφισβήτητο γεγονός ότι η ΕΕ έχει μια από της σημαντικότερες και ταχεία αναπτυσσόμενες βιομηχανίες στον κόσμο. Ακολούθως φαίνονται οι χώρες της ΕΕ που συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 19: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα.

Χώρα	Ποσοστό εκπομπών χρωμίου (%)
Ισπανία	<b>36,0</b>
Γερμανία	<b>11,5</b>
Ιταλία	<b>9,9</b>
Ηνωμένο Βασίλειο	<b>9,8</b>
Βέλγιο	<b>7,1</b>
Γαλλία	<b>7,0</b>
Φινλανδία	<b>5,3</b>
Πορτογαλία	<b>4,9</b>
Ελλάδα	<b>2,7</b>
Σουηδία	<b>2,5</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>96,7%</b>
Συνολικές Εκπομπές	223 τόνοι

Στη συνέχεια παρουσιάζονται και οι δραστηριότητες που προκαλούν τις εκπομπές του χρωμίου στην ατμόσφαιρα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 20: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	<b>57,7</b>
Καύση	<b>21,4</b>
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	<b>5,3</b>
Διυλιστήρια	<b>4,9</b>
Ανόργανα χημικά	<b>4,2</b>
Οργανικά χημικά	<b>2,7</b>
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	<b>2,3</b>
Επεξεργασία επιφανειών	<b>0,8</b>
Παραγωγή κωκ	<b>0,6</b>
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	<b>0,1</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>100,0%</b>
Συνολικές Εκπομπές	223 τόνοι

Ακολουθούν και άλλοι πίνακες με τα κράτη μέλη της ΕΕ που συνεισφέρουν άμεσα ή έμμεσα στις εκπομπές χρωμίου στα ύδατα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 21: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα.

Χώρα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Γαλλία	<b>79,3</b>
Ιταλία	<b>14,2</b>
Γερμανία	<b>1,8</b>
Ηνωμένο Βασίλειο	<b>1,1</b>
Ισπανία	<b>0,7</b>
Ελλάδα	<b>0,7</b>
Φινλανδία	<b>0,5</b>
Πορτογαλία	<b>0,4</b>
Ολλανδία	<b>0,3</b>
Σουηδία	<b>0,3</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>99,3%</b>
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

Πίνακας 22: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα.

Χώρα	Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Ιταλία	<b>46,9</b>
Ηνωμένο Βασίλειο	<b>40,0</b>
Γαλλία	<b>7,2</b>
Ισπανία	<b>2,0</b>
Γερμανία	<b>1,9</b>
Ουγγαρία	<b>1,4</b>
Βέλγιο	<b>0,4</b>
Πορτογαλία	<b>0,1</b>
Αυστρία	<b>0,1</b>
Ελλάδα	<b>0,0</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>100%</b>
Συνολικές Εκπομπές	252 τόνοι

Οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 23: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	<b>86,7</b>
Ανόργανα χημικά	<b>6,3</b>
Οργανικά χημικά	<b>2,1</b>
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	<b>1,3</b>
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	<b>1,1</b>
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	<b>0,8</b>
Καύση	<b>0,6</b>
Διυλιστήρια	<b>0,4</b>
Επεξεργασία επιφανειών	<b>0,2</b>
Βυρσοδεψεία	<b>0,2</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>99,7%</b>
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

Πίνακας 24: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται έμμεσα χρώμιο στα ύδατα.

Δραστηριότητα	Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Βυρσοδεψεία	<b>72,4</b>
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	<b>12,3</b>
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	<b>6,7</b>
Οργανικά χημικά	<b>3,7</b>
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	<b>2,6</b>
Υφαντουργεία	<b>0,5</b>
Επεξεργασία επιφανειών	<b>0,4</b>
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	<b>0,4</b>
Σφαγεία/Γαλακτοκομικά	<b>0,4</b>
Φαρμακευτικά	<b>0,4</b>
Συνολικό ποσοστό	<b>99,9%</b>
Συνολικές Εκπομπές	252 τόνοι

## 2.16. Νομοθεσία

Είναι σημαντικό να γίνει αναφορά στην υπάρχουσα νομοθεσία που αφορά το χρώμιο. Γι' αυτό κρίνεται σκόπιμο στη συνέχεια να γίνει μια περιγραφή των νομοθετημένων ορίων, οδηγιών καθώς και αποφάσεων που ισχύουν μέχρι και σήμερα στην Ευρώπη, στην Ελλάδα και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής.

Πάντως πρέπει να γίνει κατανοητό ότι η νομοθεσία μέχρι πρόσφατα δεν ξεχώριζε το ολικό χρώμιο από το εξασθενές χρώμιο και είχε θεσπίσει κανονισμούς μόνο για το ολικό χρώμιο.

Πριν γίνει αναλυτική παρουσίαση των νομοθεσιών κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί ένας συνοπτικός πίνακας με τις ισχύουσες νομοθεσίες.

*Πίνακας 25: Συνοπτικός Πίνακας με τις ισχύουσες νομοθεσίες*

<b>Ονομασία</b>	<b>Περιγραφή</b>
<b>Οδηγία 96/61 ΕΚ (IPPC)</b>	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες.
<b>Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)</b>	Πρόβλεψη α) της δυνατότητας πρόσβασης του κοινού στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, β) της βελτίωσης της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και γ) της αξιολόγησης της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων
<b>Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/ΕΚ (Reach)</b>	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών
<b>Οργανισμός OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration)</b>	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους

<b>Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)</b>	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
<b>Οδηγία 2000/53/ΕΚ (ELV)</b>	Καθορισμός μέγιστου ορίου του εξασθενούς χρωμίου στο 0,1 wt.% για τα οχήματα
<b>Οδηγία 2002/95/ΕΚ (RoHs)</b>	Περιορισμός της χρήσης των επικίνδυνων ουσιών όπως το εξασθενές χρώμιο
<b>Οδηγία 98/83/ΕΚ</b>	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό
<b>ΚΥΑ 4859/ 726</b>	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L
<b>ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)</b>	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν
<b>Οδηγία 76/464</b>	Περί απελευθέρωσης χρωμίου σε υδρόβια περιβάλλοντα

### 2.16.1 Οδηγία 96/61 ΕΚ (IPPC)

Η νομοθετική οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία είναι γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention ) αναφέρεται στον έλεγχο καθώς και την πρόληψη της ρύπανσης που προκαλούν διάφορες επικίνδυνες βιομηχανίες και έχει ως βάση την πρόγνωση και τη λήψη συγκεκριμένων και αναγκαίων μέτρων, με τελικό στόχο να προκύψει ένας υψηλός βαθμός προστασίας του περιβάλλοντος. Υπάρχουν περιθώρια σύμφωνα με την οδηγία για τη μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας ενώ ταυτόχρονα να διασφαλίζεται η οικονομική ευημερία των επιχειρήσεων.



Αξίζει να γίνει αναφορά στα βασικά στοιχεία στα οποία αναφέρεται η οδηγία:

1. Σχετίζεται και αφορά διάφορες βιομηχανίες με δραστηριότητες που έχουν υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
2. Ορίζει τις θεμελιώδεις και ουσιαστικές υποχρεώσεις που έχουν οι βιομηχανίες και πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
3. Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης ενώ ταυτόχρονα θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που θα πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
4. Ασχολείται και εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο θα γίνεται η ανταλλαγή πληροφοριών για τις διαθέσιμες τεχνικές που είναι βέλτιστες μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς και από εκεί και πέρα καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Αυτός που κάνει τον έλεγχο για την τήρηση αυτών των ορίων από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι τα ίδια τα κράτη μέλη.

Συγκεκριμένα, όσες βιομηχανίες έχουν να κάνουν με χρήση του χρωμίου και συγκεκριμένα με το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να το απομακρύνουν ώστε να μην έρχεται σε επαφή με τους ζώντες οργανισμούς. Οποιαδήποτε παράβαση της οδηγίας προβλέπει αρκετά σοβαρές συνέπειες για την όποια επιχείρηση, ακόμα και διακοπή λειτουργίας μιας συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

#### 2.16.2. Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)

Συσχετίζεται με ένα ευρωπαϊκό μητρώο ρυπογόνων εκπομπών και είναι μια απόφαση της ευρωπαϊκής επιτροπής της 17<sup>ης</sup> Ιουλίου 2000. Έχει πάλι να κάνει με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

#### 2.16.3. Κανονισμός (ΕΚ) αρ. 1907/2006 (REACH)

Είναι ένας νέος ευρωπαϊκός κανονισμός που αφορά τα χημικά και την ασφαλή χρήση αυτών. Συγκεκριμένα απαιτεί τη δήλωση, αδειοδότηση αλλά και αποτίμηση των χημικών ουσιών και των περιορισμών που τα περιβάλλουν. Αυτός ο κανονισμός ξεκίνησε να υφίσταται από την 1<sup>η</sup> Ιουνίου 2007.

Η νομοθεσία αυτή έχει κεντρικό στόχο να προφυλάξει την υγεία των ανθρώπων και να προστατεύσει το περιβάλλον. Συμπεριλαμβάνει μεταξύ άλλων και τις εναλλακτικές μεθόδους αξιολόγησης των ουσιών που είναι επικίνδυνες. Συνεχίζει μετά με την αναγνώριση της ευθύνης από τους παραγωγούς, τους εξαγωγείς και τους χρήστες για την ασφάλεια των προϊόντων που παράγουν και διαθέτουν προς πώληση ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Με άλλα λόγια αυτός ο νόμος προσπαθεί να προλάβει και να προφυλάξει τον άνθρωπό και τη φύση.

Οι χημικές ενώσεις ενσωματώνονται σταδιακά στο νομοθετικό κανονισμό REACH, αφού ταυτοποιηθούν και γίνουν γνωστές οι ιδιότητες τους. Η ευθύνη βαρύνει κυρίως τη βιομηχανία για τη διαχείριση όλων των δυσάρεστων καταστάσεων. Πρέπει να παρέχει αρκετές και έγκυρες πληροφορίες αναφορικά στην ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Οι κατασκευαστές και εισαγωγείς θα πρέπει να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των ουσιών που χειρίζονται και να τις στέλνουν σε μια κεντρική βάση στο Ελσίνκι. Εκεί βρίσκεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA).

Αυτός ο οργανισμός είναι το κεντρικό σημείο του συστήματος αυτού. Θα διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων, θα αξιολογεί τις ύποπτες χημικές ενώσεις και θα δίνει πρόσβαση στους ανθρώπους ώστε εάν θελήσουν να ενημερώνονται. Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό είναι ότι ο συγκεκριμένος κανονισμός θέτει την σταδιακή αντικατάσταση των χημικών ουσιών που είναι επικίνδυνες εφόσον προταθούν και κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις.

Στο παράρτημα XVII του Κανονισμού βρίσκονται πληροφορίες και γίνεται αναφορά για το εξασθενές χρώμιο. Συγκεκριμένα, θέτονται οι περιορισμοί στην παραγωγή, τη διάθεση στην αγορά αλλά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Επιπλέον, στο σημείο 47, γίνεται αναφορά για την κονία και τα παρασκευάσματα κονίας ότι δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, διαλυτό εξασθενές χρώμιο με ποσοστό πάνω από 0,0002 % επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού.

Στο Προσάρτημα I του κανονισμού, στο Σημείο 28/κατηγορία 1, αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες. Εκεί αναφέρεται και το τριοξειδίο του χρωμίου, ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, με άλλα λόγια είναι εξασθενές.

Στο Προσάρτημα II, σημείο 28/κατηγορία 2, αναγράφονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, με ελάχιστες περιπτώσεις ως εξαιρέσεις (π.χ. χρωμικό βάριο). Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναγράφονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο οξυχλωριούχο χρώμιο.

#### 2.16.5. Occupational Safety and Health Administration (OSHA)

Ο οργανισμός OSHA (υπουργείο εργασίας Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής) εξέδωσε επιτρεπόμενο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο. Αυτό έγινε στις 28 του Φλεβάρη 2006. Μειώνεται το ανώτατο όριο έκθεσης εργατών και έχει πλέον τιμή  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$  του αέρα σε ένα δωρο. Το όριο που τίθεται σε εφαρμογή ισχύει για όλα τα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου όπως του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί εύκολα να προκαλέσει καρκίνο έτσι ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο

για το εξασθενές χρώμιο έχοντας αυτό ως βάση. Επιπρόσθετα, απαιτείται προμήθεια κατάλληλου εξοπλισμού, ρουχισμού για να αποφευχθεί η δερματική ή οπτική έκθεση με την ουσία. Επίσης, παρέχονται εξετάσεις από τον οργανισμό στους εργαζόμενους ανά συχνά χρονικά διαστήματα.

#### 2.16.6. U.S. Environmental Protection Agency

Είναι οι κανονισμοί της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος για την Αμερική. Εκεί έχουν συμφωνηθεί τα εξής:

1. «Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως ο CrO, το TLV είναι 50  $\mu\text{g}\cdot(\text{ως Cr})$
2. Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) το TLV είναι 10  $\mu\text{g}\cdot$
3. Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC= 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}$ , βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
4. Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved hexavalent chromium) δίδεται το όριο RfC= 0.008  $\mu\text{g}/\text{m}$ , βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
5. Η αναφερόμενη δόση (RfD=Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι 0.003  $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ , βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.»

#### 2.16.7. Οργανισμός National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)

Στα ελληνικά είναι το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία. Ανήκει και αυτός οργανισμός σε υπουργείο των ΗΠΑ και συγκεκριμένα στο υπουργείο υγείας. Αναφέρει για το χρώμιο ότι ένας μέσος όρος έκθεσης για όλες τις ενώσεις εξασθενούς χρωμίου σε 10 ώρες είναι το 1 $\mu\text{g}$  στο 1  $\text{m}^3$ .

Εκτός από την πιο πάνω μείωση η παρέμβαση αυτή περιλαμβάνει επιπρόσθετα επιβαρύνσεις για τους εργοδότες. Οι δεύτεροι πρέπει να ακολουθούν τα εξής:

1. Συνεχής έλεγχος για την έκθεση των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο
2. Υιοθέτηση διαφορετικής ρύθμισης στους τομείς, εφόσον οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου αναμένονται να υπερβούν τα PEL
3. Ύπαρξη εξοπλισμού αναπνευστήρων για κάθε εργαζόμενο όταν εκτίθεται σε ανώτερα όρια από το PEL

4. Εναλλακτικός εξοπλισμός για ατομική προστασία, αναλόγως των αναγκών προστασίας των ματιών και του δέρματος και αλλαγή δωματίων όπως και ύπαρξη εγκαταστάσεων πλυσίματος
5. Καθιέρωση καθώς και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων για να γίνεται έλεγχος των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου
6. Ιατρική παρακολούθηση των εργαζομένων οι οποίοι βρίσκονται υπό την έκθεση σε όρια πάνω από το PEL\* ή που παρουσιάζουν σημάδια και συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης
7. Μαθήματα για την επιμόρφωση των εργαζομένων ώστε να αντιληφθούν τους κινδύνους από την επαφή με το εξασθενές χρώμιο
8. Χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων
9. Καταγραφή των όποιων γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης καθώς και εκπαίδευσης των εργαζομένων σε σχέση με το εξασθενές χρώμιο

Το επίπεδο δράσης PEL ορίζεται ως το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, δηλαδή στην πράξη είναι το 50% του PEL ή 2,5 μg. Όμως, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του 0,5μg/m<sup>3</sup> υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε σε αυτήν την περίπτωση ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου.

#### 2.16.8. Οδηγία 2000/53/ EK End of Life Vehicles

Η οδηγία αυτή αναφέρεται σε αυτοκίνητα στο τέλος του κύκλου της ζωής τους. Σχετίζεται με τη διάθεση των οχημάτων καθώς και των εξαρτημάτων στην ΕΕ. Εντοπίζει 4 βαρέα μέταλλα που σχεδόν απαγορεύεται ολοκληρωτικά η χρήση τους σε οχήματα που προορίζονται για πώληση εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτά τα βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το εξασθενές χρώμιο. Η ισχύς αυτής της οδηγίας τίθεται από την 1η Ιουλίου 2003. Συγκεκριμένα, σε μεταγενέστερο στάδιο η μέγιστη τιμή του εξασθενούς χρωμίου που επιτρέπεται σε κάθε ομοιογενές υλικό είναι 0,1wt.% και τίθεται σε εφαρμογή με τροποποίηση της οδηγίας.

---

\* PEL: επιτρεπτά όρια έκθεσης (*Permissible Exposure Limits*)

Αποτέλεσμα είναι η αναχαιτίση της χρήσης αυτής της ουσίας για τη μετατροπή των επιχρισμάτων χρωμίου ώστε να ενισχυθεί η αντοχή στη διάβρωση. Η αυτοκινητοβιομηχανία κάνει πλέον σοβαρές προσπάθειες αντικατάστασης του εξασθενούς χρωμίου με τρισθενές με στόχο να εξασφαλίσει εναλλακτικά την προστασία από τη διάβρωση στα οχήματα. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη οδηγία ισχύει για οχήματα που είναι ικανά να αναπτύξουν ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 km/hr. Παρόλα αυτά υπάρχουν και εξαιρέσεις και αυτές αφορούν οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού οπλισμού.

#### 2.16.9. Οδηγία 2000/95/ ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHS Restriction of Hazardous substances)

Αποτελεί ξεκάθαρα μια προσπάθεια ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται από απόβλητα προερχόμενα από ηλεκτρονικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Περιορίζουν αυστηρά τη χρήση του μολύβδου, του υδραργύρου, του καδμίου και του εξασθενούς χρωμίου καθώς και 2 βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς.

Η RoHS είναι η τελευταία και βελτιωμένη μορφή της οδηγίας. Τίθεται σε ισχύ την 1η Ιουλίου 2006 και απαγορεύει ρητώς το δικαίωμα πώλησης ενός προϊόντος εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης το οποίο έχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσοστό έστω μιας από τις προαναφερόμενες ουσίες.

Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης για τα ομοιογενή υλικά είναι σχεδόν πανομοιότυπες με αυτές της προηγούμενης οδηγίας ELV\*. Πάμπολλες εξαιρέσεις της οδηγίας RoHS ορίζονται ακριβώς στην ίδια την οδηγία. Η RoHS δεν έχει ισχύ σε ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το εξασθενές χρώμιο.

Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το εξασθενές χρώμιο είναι η εξής:

*«Το εξασθενές χρώμιο ως ένα αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης (που χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίνι μπαρ ξενοδοχείου, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα, ή σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη)».*

---

\*ELV: όριο εκπομπής

Ζητείται απαλλαγή μέχρι την 1<sup>η</sup> Ιουλίου του 2007 ώστε να έρθει η ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία σε ευθυγράμμιση με την αυτοκινητοβιομηχανία. Η τελευταία έχει μια προσωρινή εξαίρεση από τις απαιτήσεις για τα ELV του εξασθενούς χρωμίου στις του εξασθενούς χρωμίου στις αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις σε οχήματα μέχρι την ίδια ημερομηνία.

Μια πιθανή εξαίρεση της οδηγίας αυτής είναι η διεργασία της επιχρωμίσωσης για την οποία δεν υπάρχουν ακόμη σαφή αποτελέσματα. Η διεργασία της επιχρωμίσωσης γίνεται για την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.

#### 2.16.10 Οδηγία 98/83/ΕΚ

Η οδηγία έρχεται για να ελέγξει την ποιότητα του πόσιμου νερού. Στόχος είναι φυσικά η προστασία του ανθρώπου και της υγείας αυτού από οποιεσδήποτε επιπτώσεις που σχετίζονται με την ρύπανση του νερού. Με άλλα λόγια η εφαρμογή της εξασφαλίζει την υγιεινή και καθαρότητα.

Ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό ορίζεται η συγκέντρωση των 50μg/l. Αυτή η οδηγία ενσωματώθηκε στην ελληνική πραγματικότητα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001-ΦΕΚ 892 Β'/ 11-7-01. Ακόμη σε αυτό το στάδιο ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο.

Τέλος, στις ΗΠΑ, η ΕΡΑ έχει ορίσει το ανώτατο επιτρεπτό όριο του ολικού χρωμίου πάλι στα 100μg/l και θεωρεί πως είναι ασφαλές για την υγεία των ανθρώπων.

#### 2.16.11 ΚΥΑ 4859/726

Στον ελλαδικό χώρο σύμφωνα με αυτή τη νομοθεσία, γίνεται ουσιαστικά ένας έλεγχος στις εκπομπές ολικού χρωμίου που προέρχονται από απόβλητα βιομηχανιών και προορίζονται για τους υδάτινους αποδέκτες. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται αναλόγως του αποδέκτη από 0.6 μέχρι 3 mg/l. Επιπρόσθετα η εκπομπές των ρύπων από τις βιομηχανίες μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχίες και σε αυτή τη φάση για το εξασθενές χρώμιο είναι από 0.3 μέχρι 1 mg/l για τα υγρά απόβλητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει όριο για το χρώμιο στο έδαφος.

Πιο αναλυτικά, αυτή η απόφαση περιλαμβάνει μέτρα και περιορισμούς για την προστασία των υδάτων και γενικότερα του υδατικού περιβάλλοντος. Ελέγχει τις απορρίψεις και τις τιμές ορισμένων ουσιών που είναι επικίνδυνες. Αυτές υπάρχουν στον κατάλογο 2 της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ (Συμβούλιο 4<sup>ης</sup> Μαΐου 1976).

Εφαρμόζεται στα εσωτερικά και επιφανειακά νερά καθώς και στα παράκτια. Είναι υποχρεωτικό να εφαρμόζονται από όλες τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας. Οι οριακές τιμές δίνονται στη συνέχεια:

Πίνακας 26: Οριακές τιμές χρωμίου σε λίμνες, ποτάμια, παράκτια νερά

		Τύπος Τιμής	Μέσης	Συγκέντρωση σε mg/L	Ημερομηνία ισχύος απόφασης της
<b>Βιομηχανική Εγκατάσταση</b>	Λίμνες	Μήνας	Μέρα	0,6 1,2	01/04/2004
	Ποτάμια	Μήνας	Μέρα	1,0 2,0	
	Παράκτια νερά	Μήνας	Μέρα	1,5 3,0	

Συγκεκριμένα, αφορούν τη θέση ακριβώς που απελευθερώνονται από τα υγρά απόβλητα. Η δειγματοληψία γίνεται στον τόπο που απορρίπτονται τα απόβλητα σύμφωνα με την απόφαση.

Σε περίπτωση που παραβιαστεί η απόφαση τότε υπάρχουν μέτρα και κυρώσεις που λαμβάνονται από το Υπουργείο και συγκεκριμένα το ΥΠΕΧΩΔΕ, το οποίο ελέγχει την τήρηση των οριακών τιμών.

Τέλος, η βιομηχανική μονάδα πρέπει να ενημερώνει το αρμόδιο υπουργείο για τις οποίες τακτικές και μεθόδους χρησιμοποιεί για την μείωση της ρύπανσης στην τοποθεσία.

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

Η συγκεκριμένη απόφαση είναι στην πραγματικότητα συμπληρωματική της Πράξης του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 με όνομα «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)».

Συγκεκριμένα, καθορίζει το όριο εκπομπής (ELV) για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα προερχόμενα από βιομηχανίες στα ποτάμια ως το ανώτατο επιτρεπτό όριο το 1 mg/l ανά μήνα και τα 2 mg/l ανά μέρα. Το όριο του ποιοτικού στόχου για τα ποτάμια να αγγίζει μόλις το 50μg/l στο ολικό χρώμιο. Όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες πρέπει να έχουν όριο για τις βιομηχανίες στον Ασωπό μόλις 50 μg/l. Τα αντίστοιχα ποιοτικά όρια για τις λίμνες είναι 0,6mg/l ανά μήνα

### 2.16.13 Οδηγία 76/464/ΕΚ

Έχει ρίζα την Ευρωπαϊκή Ένωση. Έχει ως βασικό άξονα την απομάκρυνση των τοξικών και επικίνδυνων χημικών ουσιών από τα ύδατα. Οι χημικές ενώσεις πλέον ταξινομούνται σε 2 κατηγορίες εκ των οποίων η πρώτη περιλαμβάνει χημικές ενώσεις που βασίζονται στην τοξικότητα τους, στη βιοσυσσώρευση αλλά και στην εμμονή να αντιδρούν με άλλες χημικές ουσίες. Σε αυτές τις λίστες δεν υπάρχουν οι ενώσεις που δεν προκαλούν καμία βλάβη στο περιβάλλον και αυτές που μπορούν να γίνουν ενώσεις που είναι επίσης αβλαβείς.

Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στη 2<sup>η</sup> κατηγορία η οποία περιλαμβάνει χημικές ουσίες που θεωρούνται δηλητηριώδεις για το περιβάλλον σε ύδατα. Συγκεκριμένα το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε συγκεκριμένα χωρικά πλαίσια, δηλαδή σε μια περιοχή μόνο. Αυτός ο περιορισμός εξαρτάται από την ποσότητα και τη συγκέντρωση της ουσίας καθώς και την τοποθεσία του νερού που επιβαρύνεται με την επικίνδυνη ουσία.

Όλα τα μέλη θα πρέπει σύμφωνα με τη συγκεκριμένη οδηγία να μειώσουν τη ρύπανση στα νερά αφού θα εφαρμόζουν οικονομικές μεθόδους και αν το κόστος το επιτρέπει θα πρέπει να αναβαθμίζουν τη μέθοδο. Θα πρέπει κάθε μέλος να κάνει γνωστή τη μέθοδο που δύναται να ακολουθήσει στην αρμόδια αρχή. Είναι επακόλουθο ότι οι τεχνικές που θα χρησιμοποιούνται δεν πρέπει να επιβαρύνουν περαιτέρω το υδατικό περιβάλλον. Η Αρμόδια αρχή με τη σειρά της θα πρέπει να παρακολουθεί τις τεχνικές αυτές που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του χρωμίου. Τέλος, η οδηγία αφήνει περιθώριο για κάποιο κράτος μέλος να αποκρύπτει κάποια δεδομένα σχετικά με την τεχνική που ακολουθείται.

### 2.16.14 ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749/31.5.2010)

Ο τίτλος αυτής της απόφασης είναι: «Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού». Κατ' αυτόν τον τρόπο δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, με αριθμό φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β'. Αναφέρεται σε εφαρμογή οριακών τιμών ουσιών που περιέχονται σε βιομηχανικά απόβλητα και κάνει συγκεκριμένη αναφορά στη λεκάνη του Ασωπού. Στο Παράρτημα Β και συγκεκριμένα στον Πίνακα 5 γίνεται αναφορά για το χρώμιο. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το εξασθενές χρώμιο είναι τα 30 µg/ L και για το ολικό χρώμιο είναι 200µg/ L. Στο Παράρτημα Α της Απόφασης περιλαμβάνονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που έχουν θεσπισθεί σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ).



Τα ισχύοντα για το χρώμιο φαίνονται στη συνέχεια:

Πίνακας 27: Ποιοτικά περιβαλλοντικά πρότυπα για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο

Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα			
Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση	Μέγιστη επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο ολικό	μg/L	23 (<40mg CaCO <sub>3</sub> /L)	110
		42 (40-50mg CaCO <sub>3</sub> /L)	
Εξασθενές χρώμιο		50 (>50mg CaCO <sub>3</sub> /L)	
		3	11

#### 2.16.15 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 0,1 mg/L.

#### 2.16.16 Η Αντιφατικότητα της Κοινοτικής και της Εθνικής Νομοθεσίας

*Οι συγκεκριμένες συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν και διατυπώθηκαν από το Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος στο τεύχος «Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού, Προτάσεις Αντιμετώπισης του», Ιούλιος 2009. Στην παρούσα διπλωματική αναδιατυπώθηκαν συγκεκριμένα σημεία από τη συγκεκριμένη δουλειά.*

##### 2.16.16.1 Αντίφαση 1<sup>η</sup>

Στην νομοθεσία υπάρχει μια αντίφαση που διαμορφώνεται σε επίπεδο κοινοτικό και εθνικό. Αυτή η αντίφαση θα επιχειρηθεί αν αναλυθεί στη συνέχεια:

Η οδηγία 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας, στο άρθρο 11 με τίτλο «Επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στις συσκευασίες» ορίζει ότι:

*« Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι το άθροισμα των επιπέδων συγκέντρωσης μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου στις συσκευασίες ή στα στοιχεία των συσκευασιών, δεν πρέπει να υπερβαίνει τις ακόλουθες τιμές: 600 ppm κατά βάρος, δύο έτη μετά την ημερομηνία που αναφέρεται στην παρ.1 του άρθρου 22 [σ.σ. δηλ. από 30/6/1998] 100ppm κατά βάρος, πέντε έτη μετά την ημερομηνία που αναφέρεται στην παρ.1 του άρθρου 22 [σ.σ. δηλ. από 30/6/2001]»*

Το απόσπασμα αυτό πρέπει να αναγνωσθεί σε συνδυασμό με την αντίστοιχη αιτιολογική σκέψη της Οδηγίας ότι:

*«χρειάζεται να περιοριστεί στις συσκευασίες η παρουσία βλαβερών μετάλλων και άλλων ουσιών, λαμβανομένων υπόψη των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και ιδίως σε σχέση με την πιθανή τους παρουσία στις εκπομπές ή τις κόνες όταν οι συσκευασίες αποτεφρώνονται ή στα υπόλοιπα πλύσης [εννοεί «στραγγίσματα»] κατά τη διάθεση.»*

Το χρώμιο ανήκει στα βαρέα μέταλλα και η βλαπτικότητα του θεωρείται ίδιας τάξης με τα υπόλοιπα 3 βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα, η βλαπτικότητα θεωρήθηκε τόσο μεγάλη, ώστε να μειωθεί στο 1/6 η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων, σε διάστημα 3 χρόνων, ένα διάστημα αρκετά μικρό.

Η αντιφατικότητα έγκειται στο γεγονός ότι για τους τοξικούς αυτούς ρυπαντές η κοινοτική και εθνική νομοθεσία για το πόσιμο νερό προβλέπουν τα εξής ανώτατα όρια:

- Μόλυβδος 49 (Pb): 1,0 μg/l,
- κάδμιο (Cd): 5,0μg/l, και
- υδράργυρος (Hg): 1,0μg/l.
- Εξασθενές χρώμιο: 50μg/l

#### 2.16.16.1. Αντίφαση 2<sup>η</sup>

Η Οδηγία 2002/95/ΕΚ «Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» βγήκε 8 χρόνια μετά από την προαναφερόμενη.

Το περιεχόμενο της έρχεται να απαγορεύσει απολύτως την περιεκτικότητα σε μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBB) ή πολυβρωμοδιφαιθυλαιθέρες (PBDE) για τον νέο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που διατίθεται στην αγορά [από την 1-7-06 (Αρθ.4 «Πρόληψη»)].

Ο λόγος που χρησιμοποιούνται τόσο αυστηρά όρια είναι ο ίδιος όπως και πριν. Μια ποσότητα αποβλήτων του παραπάνω εξοπλισμού (τα ΑΗΗΕ) θα εξακολουθήσουν, έτσι κι αλλιώς, «να καταλήγουν στις συνήθεις διαδικασίες διάθεσης» δηλ. σε Υγειονομική Ταφή και Αποτέφρωση, οπότε το περιεχόμενό τους «θα ήταν δυνατόν να εξακολουθήσει να αποτελεί κίνδυνο για την υγεία ή το περιβάλλον» (παρ.5 του «Σκεπτικού»).

### 2.16.16.1. Αντίφαση 3<sup>η</sup>

Στις 18 Δεκεμβρίου 2008, έρχεται στην Ελλάδα ανακοίνωση με τίτλο: «Το Ε.Κ. καθιστά ασφαλέστερα τα παιδικά παιχνίδια». Γίνεται με άλλα λόγια συμφωνία ότι «οι κατασκευαστές πρέπει να διασφαλίζουν ότι τα παιχνίδια που διαθέτουν στην αγορά δεν είναι τοξικά ή επικίνδυνα για την υγεία των παιδιών».

*« Το ΕΚ πέτυχε, τέλος, να συμπεριληφθούν στη συμφωνία νέοι περιορισμοί τόσο για τις ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ή τοξικές για την αναπαραγωγή (CMR) όσο και για ορισμένα μέταλλα, και συγκεκριμένα για το αρσενικό, το κάδμιο, το χρώμιο(VI), τον μόλυβδο, τον υδράργυρο και τον οργανικό κασσίτερο.»*

Σημειώνεται πώς το πόσιμο νερό συνεχίζει να έχει όρια 50μg/l χρωμίου.



## 3. Ανταγωνιστικά Ιόντα

### 3.1. Φώσφορος και Φωσφορικά Ιόντα

#### 3.1.1. Εισαγωγή

Ο φώσφορος είναι ένα χημικό στοιχείο και η ετυμολογία του δηλώνει κάτι σημαντικό. Είναι «φορέας του φωτός», άκρως απαραίτητος για τη διασφάλιση της συνέχισης της ζωής. Διαδραματίζει σημαντικότατο ρόλο στον ενεργειακό μεταβολισμό των ζώντων οργανισμών καθώς και στη βασική δομή του γενετικού υλικού. Είναι με άλλα λόγια ένα χημικό στοιχείο θεμελιώδες για κάθε μορφή ζωής.

Στη φύση θεωρείται ως ένα «δώρο» για τον λόγο ότι τίποτε δεν μπορεί να αναπτυχθεί στο έδαφος χωρίς την ύπαρξη του. Χαρακτηριστικό γεγονός είναι η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού της γης τα τελευταία 100 χρόνια που οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στο ότι υπήρχε πρόσβαση σε φθινό φώσφορο ,γεγονός το οποίο μεταφράζεται σε περισσότερη τροφή.

#### 3.1.2. Πηγές φωσφόρου στη φύση

Η πιο σημαντική πηγή του φωσφόρου στο έδαφος είναι το ορυκτό «απαιτίτης». Είναι μια ένωση του φωσφορικού τριασβεστίου,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . Ο απαιτίτης πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «Απατώ» αφού συγχέεται εύκολα με άλλα ορυκτά, κυρίως χαλαζία και ασβεστίτη. Άλλη πηγή φωσφόρου μπορεί να θεωρηθεί ο φωσφορίτης, που είναι στην πραγματικότητα ένα προϊόν αποσάθρωσης του απαιτίτη.

Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης ή ανάπτυξης του εδάφους ο φώσφορος του απαιτίτη ελευθερώνεται και ακολούθως είτε προσλαμβάνεται από τα φυτά και ανακυκλώνεται, είτε ενσωματώνεται στην οργανική ουσία των εδαφών, είτε δεσμεύεται από διαφορά συστατικά του εδάφους.

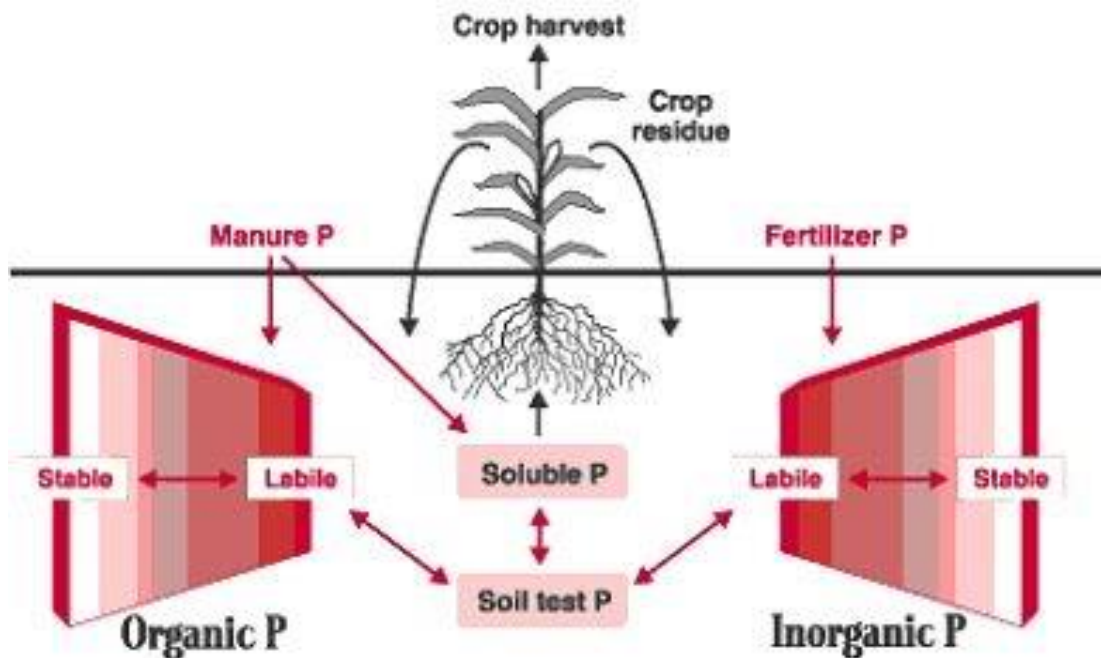


Εικόνα 9: Απαιτίτης

### 3.1.3. Μορφές φωσφόρου στο έδαφος

Οι διάφορες φωσφορικές μορφές στο έδαφος διακρίνονται σε τρία κλάσματα που είναι τα εξής:

1. Φώσφορος του εδαφοδιαλύματος (Solution P)
2. Φώσφορος διαθέσιμος (Labile P)
3. Φώσφορος μη διαθέσιμος (non Labile P)



Εικόνα 10: Σχηματική Αναπαράσταση των τριών κλασμάτων εδαφικού φωσφόρου

Το 1<sup>ο</sup> κλάσμα αναφέρεται σε διαλυτά φωσφορικά που είναι τα ορθοφωσφορικά ιόντα και βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα. Το 2<sup>ο</sup> κλάσμα αναφέρεται στα φωσφορικά που συγκρατούνται στις επιφάνειες ενώ το 3<sup>ο</sup> κλάσμα αναφέρεται στα δυσδιάλυτα φωσφορικά που μεταφέρονται συνήθως στην διαθέσιμη πηγή με αργό ρυθμό.

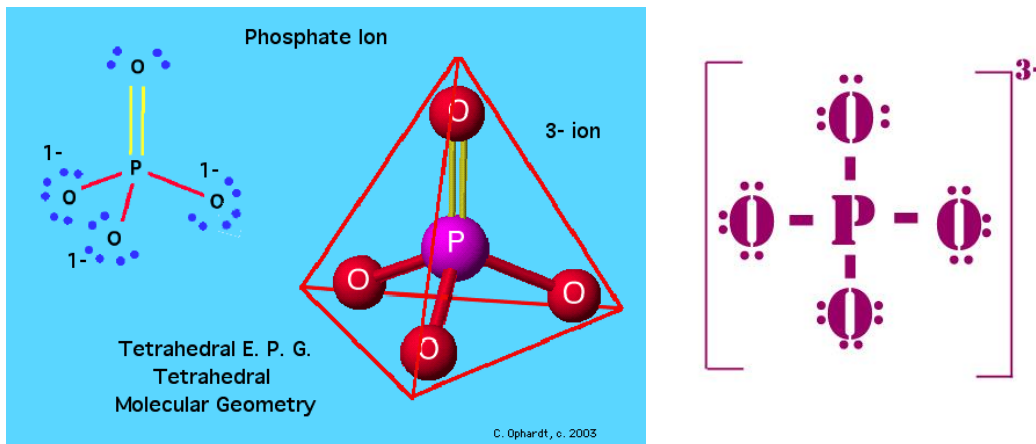
Διακρίνονται τόσο σε ανόργανές αλλά και σε οργανικές μορφές. Μια συγκεκριμένη ταξινόμηση είναι η παρακάτω:

<b>Διαλυτές ανόργανες και οργανικές ενώσεις στο εδαφοδιάλυμα</b>
<b>Ασθενώς προσροφημένος(διαθέσιμος) ανόργανος φώσφορος</b>
<b>Δυσδιάλυτα φωσφορικά. Οι δυσδιάλυτες ανόργανες ενώσεις του εδαφικού P εντάσσονται σε δυο κύριες κατηγορίες, τις ενώσεις με ασβέστιο (Ca-P) και τις ενώσεις με σίδηρο και αργίλιο (Fe-P και Al-P).</b>
<b>Φωσφορικά ισχυρά προσροφημένα σε ένυδρα οξείδια σιδήρου και αργιλίου</b>
<b>Φωσφορικά δεσμευμένα σε πυριτικά ορυκτά</b>
<b>Αδιάλυτες οργανικές μορφές φωσφόρου, είτε της βιομάζας του εδάφους, είτε της οργανικής ουσίας (χούμος), είτε σε μη αποσυντιθέμενα φυτικά &amp; ζωικά υπολείμματα.</b>

Μεταξύ των μορφών αυτών του εδαφικού φωσφόρου υπάρχει μια ισορροπία.

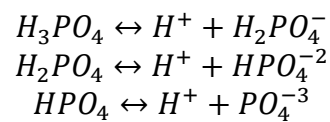
### 3.1.4. Φωσφορικά Ιόντα

Τα φωσφορικά ιόντα είναι πολυατομικά ιόντα με το γνωστό τύπο  $PO_4^{3-}$ . Η μοριακή μάζα ενός mol είναι 94, 97 gr. Έχει ένα κεντρικό άτομο φωσφόρου με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Η διάταξη αυτή είναι τετραεδρική.



Εικόνα 11: Τα φωσφορικά ιόντα

Όπως φαίνεται και στην εικόνα είναι φορτισμένο αρνητικά, δηλαδή φέρει 3 αρνητικά ιόντα. Με όρους χημείας εξηγείται ως εξής:





Ενδιαφέρον έχει η ύπαρξη του στα υδατικά διαλύματα όπου υφίσταται σε 4 μορφές. Συγκεκριμένα, εάν το περιβάλλον είναι αρκετά βασικό τότε κυριαρχεί το  $\text{PO}_4^{3-}$ . Σε ελαφριά βασικές συνθήκες υφίσταται συνήθως στη μορφή  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Τέλος σε όξινες συνθήκες υπάρχει το δισόξινο φωσφορικό ιόν  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ενώ σε πάρα πολύ όξινο περιβάλλον υφίσταται ως φωσφορικό οξύ  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Παρουσιάζεται στη συνέχεια ένας πίνακας με τις μορφές του φωσφόρου σε συνάρτηση με το pH:

Πίνακας 29: Μορφές φωσφορικών ιόντων αναλόγως της τιμής του pH

Τιμή pH	Ένωση Φωσφόρου
<6,8	Μονοσθενές ορθοφωσφορικό ανιόν: Απορροφάται εύκολα από το ριζικό σύστημα
>6,8 <7,2	Δισθενές ορθοφωσφορικό ανιόν: Απορροφάται δυσκολότερα από το ριζικό σύστημα
>7,2	κυριαρχεί το τρισθενές ανιόν $\text{PO}_4^-$ το οποίο είναι πολύ δύσκολα απορροφήσιμο

Το άτομο φωσφόρου έχει 10 ηλεκτρόνια σθένους και ένα φωσφορικό άλας δημιουργείται όταν ένα θετικά φορτισμένο ιόν αποδίδει τα αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου των ιόντων, που αποτελούν ιοντική ένωση. Πολλά φωσφορικά άλατα δεν είναι διαλυτά στο νερό σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, όμως το νάτριο, το κάλιο, το ρουβίδιο, το καίσιο και τα φωσφορικά άλατα του αμμωνίου είναι όλα διαλυτά νερό. Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα φωσφορικά άλατα είναι μόνο ελαφρώς διαλυτά ή αδιάλυτα στο νερό. Κατά κανόνα, το φωσφορικό ιόν υδρογόνου  $\text{HPO}_4^{2-}$  και το δισόξινο φωσφορικό ιόν  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  είναι ελαφρώς πιο διαλυτά από τα αντίστοιχα φωσφορικά άλατα (Fendfor et al., 1992).

Τα φωσφορικά άλατα είναι η φυσική μορφή του στοιχείου του φωσφόρου, και εντοπίζεται σε πολλά ορυκτά, τα οποία αναφέρονται σε μέταλλευμα που περιέχει φωσφορικά άλατα. Τα ανόργανα φωσφορικά άλατα λαμβάνονται για να αποκτηθεί ο φώσφορος για χρήση στη γεωργία και στη κτηνοτροφία.

Τα φωσφορικά ιόντα υπάρχουν σε αρκετές περιπτώσεις στη βιομηχανία διότι χρησιμεύουν αρκετά σε πολλούς τομείς. Χρησιμοποιούνται στην αρτοποιία όπως ζυμάρια πίτσες και μίγματα κέικ, σε βιομηχανίες οδοντόπαστας για τη λεύκανση των δοντιών και είναι ένας καλός μεταφορέας φθορίου. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε πολυβιταμινούχα συμπληρώματα διότι παρέχουν τα απαραίτητα ανόργανα άλατα των οστών. Εμπεριέχεται σε αρκετά προϊόντα καθαρισμού και απορρυπαντικά διότι υποβοηθούν στην άρση ιόντων σκληρότητας στο νερό, στην απομάκρυνση σωματιδίων ρύπου.

Σαφέστατα τα φωσφορικά ιόντα βρίσκουν αρκετό έδαφος ως χρησιμότητα σε λιπάσματα αφού είναι φυσικά θρεπτικά συστατικά που βοηθούν την ανάπτυξη των φυτών και της υγείας τους. Ένα λίπασμα έχει ως βασική ιδιότητα μεταξύ άλλων την περιεκτικότητα σε φώσφορο γι' αυτό και δεν είναι παράλογο να εμφανιστεί στο έδαφος και στο φυσικό περιβάλλον.

Αυτή λοιπόν η παρουσία, από την άλλη πλευρά, προκαλεί πολλές φορές πρόβλημα και βλάβη στη φύση. Επειδή είναι ένας περιοριστικός παράγοντας για τους μικροοργανισμούς μόλις βρεθεί σε περίσσεια υπάρχει υπερανάπτυξη. Τελικώς φτάνουμε στο φαινόμενο του ευτροφισμού με αρκετές αρνητικές συνέπειες όπως η έλλειψη του οξυγόνου, υπερανάπτυξης αλγών.

### 3.1.5. Αντιδράσεις του Φωσφόρου και των φωσφορικών ιόντων στα εδάφη

Δυο είναι οι φυσικοχημικές διαδικασίες που θεωρείται ότι καθορίζουν τη συμπεριφορά του φωσφόρου και πιο συγκεκριμένα των φωσφορικών ιόντων:

1. Η επιφανειακή προσρόφηση
2. Η καθίζηση δυσδιάλυτων ενώσεων

Τα φωσφορικά ιόντα λαμβάνουν μέρος σε μια συγκεκριμένη σειρά αντιδράσεων επιφανειακής προσρόφησης με διάφορες στερεές ενώσεις. Τέτοιες είναι ένυδρα οξείδια, κρυσταλλικά ορυκτά της αργίλου καθώς και ορυκτό ανθρακικό ασβέστιο. Η διεργασία αυτή ονομάζεται αλλιώς «γήρανση του φωσφόρου» και είναι ιδιαίτερα ταχεία σε ασβεστούχα εδάφη.

Επιπρόσθετα, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις καθίζησης, μεταξύ πυκνών διαλυμάτων φωσφόρου με ιόντα σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου σε συνθήκες αυξημένης οξύτητας με αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαιρετικά δυσδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων.

Το κοινό στοιχείο των αντιδράσεων αυτών είναι το γεγονός ότι τα φωσφορικά ιόντα με την πάροδο του χρόνου καθίστανται λιγότερο διαλυτά. Για να περιγραφεί το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται η φράση «συγκράτηση του φωσφόρου». Πρακτικά, με το μηχανισμό αυτό συμβαίνει το εξής: Διαρκώς ένα μέρος των φωσφορικών της διαθέσιμης πηγής, ακινητοποιείται και μετατρέπεται σε μέρος του μη διαθέσιμου κλάσματος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις δυο αυτές αντιδράσεις και άρα τη συγκράτηση του φωσφόρου είναι:

1. Το pH
2. Η περιεκτικότητα του εδαφοδιαλυματος σε ιόντα Fe,Al,Mn

3. Η συγκέντρωση ασβεστίου και οι ορυκτές ενώσεις αυτού
4. Η περιεκτικότητα και ο ρυθμός διάσπασης της οργανικής ύλης
5. Η δράση της εδαφικής μικροχλωρίδας
6. Η παρουσία στη στερεά φάση ορυκτών ενώσεων του Fe,Al,Mn

## 3.2. Άζωτο και Νιτρικά Ιόντα

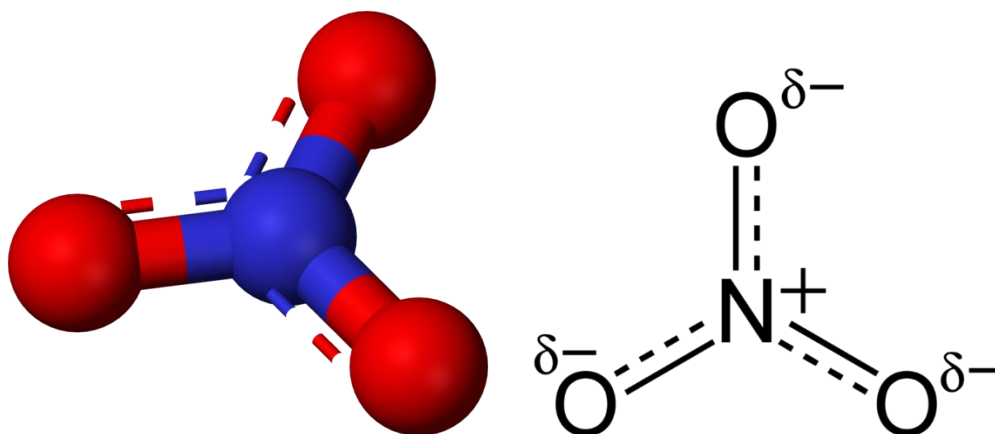
### 3.2.1. Εισαγωγή

Το άζωτο βρίσκεται στον αέρα σε πολύ πιο έντονη από το οξυγόνο παρουσία. Ο ρόλος του είναι πολύ σημαντικός γιατί διατηρεί χαμηλή τη συγκέντρωση οξυγόνου και άρα όλες οι οξειδώσεις στη φύση (καύση, σήψη) προχωρούν με τη γνωστή μικρή φυσική τους ταχύτητα.

Η ετοιμολογία της λέξης σημαίνει ότι δεν μπορεί να υπάρξει ζωή (α (στερ)-ζωτο). Αυτό μέχρι σε ένα σημείο είναι πραγματικότητα. Αποτελεί βασικό συστατικό του DNA και των πρωτεϊνών.

### 3.2.2. Νιτρικά Ιόντα

Τα νιτρικά ιόντα είναι επίσης πολυατομικά με μοριακό τύπο  $\text{NO}_3^-$  και ένα mol έχει μοριακή μάζα 62,0049 gr.



Εικόνα 12: Τα νιτρικά ιόντα

Είναι η συζυγής βάση του νιτρικού οξέος και είναι ουσιαστικά ένα κεντρικό άτομο αζώτου που περιβάλλεται από 3 συνδεδεμένα άτομα οξυγόνου σε μια τριγωνική επίπεδη διάταξη. Κάθε ένα από τα τρία συνδεδεμένα άτομα οξυγόνα φέρει  $-2/3$  φορτίο, το δε άζωτο μεταφέρει φορτίο  $+1$  και έτσι τελικά το νιτρικό ιόν να έχει φορτίο  $-1$ .

Τα περισσότερα ανόργανα άλατα που περιέχουν τα νιτρικά ιόντα είναι διαλυτά στο νερό όταν η θερμοκρασία και η πίεση είναι οι συνήθειες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το νιτρικό κάλιο.

Οι ενώσεις νιτρικών ιόντων εμφανίζονται φυσικά στο έδαφος και μάλιστα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Βέβαια σημαντικό ρόλο διαδραματίζει πλέον και ο ανθρωπίνος παράγοντας.

### 3.2.3. Νιτρικά ιόντα και υγεία

Τα νιτρικά περνούν στο πόσιμο νερό ελλοχεύοντας μεγάλους κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου. Φτάνοντας στο ανθρώπινο στομάχι, τα νιτρικά μετατρέπονται σε νιτρώδη και στη συνέχεια κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες σε νιτροζαμίνες. Οι χημικές ενώσεις με το όνομα νιτροζαμίνες έχουν αναγνωρισθεί ως ηπατοτοξικές και έχουν χαρακτηριστεί ως μια καρκινογενής ομάδα ενώσεων.

Από πολλές μελέτες εξάγεται και επαληθεύεται το συμπέρασμα ότι όντως οι νιτροζαμίνες συνδέονται με την καρκινογένεση στον άνθρωπο. Εκείνο, όμως, που είναι χαρακτηριστικό είναι ότι κάθε τύπος πειραματόζωου που έχει «μπει στο μικροσκόπιο», έχει επιδείξει ένα υψηλό βαθμό καρκινογένεσης και πλέον είναι ευρέως αποδεκτό ότι αυτές αναπτύσσουν πιθανώς καρκίνο και στον άνθρωπο.

Υπάρχουν ενδείξεις ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο νερό και στα τρόφιμα σχετίζονται με τα εξής προβλήματα υγείας στον άνθρωπο:

- Αυξημένη συχνότητα λεμφώματος και καρκίνου
- Αποβολή εμβρύου
- Αύξηση της συχνότητας μεταλλάξεων στα λεμφοκύτταρα
- Μεθαιμοσφαιριναιμία ή αλλιώς blue baby syndrome (κυάνωση της επιδερμίδας και των νυχιών των βρεφών)

Η μεθαιμοσφαιριναιμία εμφανίζεται σύμφωνα με τον επόμενο συλλογισμό: Μέσω του εντεροηπατικού μεταβολισμού του νιτρικού σε νιτρώδες σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο. Τα νιτρώδη οξειδώνουν τα άτομα σιδήρου στην αιμοσφαιρίνη από δισθενές σίδηρο (II) σε τρισθενή σίδηρο (III) , καθιστώντας το ανίκανο να μεταφέρει οξυγόνο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε γενικευμένη έλλειψη οξυγόνου στους ιστούς και στα όργανα. Αν και το νιτρώδες μετατρέπεται σε αμμωνία, αν υπάρχει περισσότερο νιτρώδες σε σχέση με αυτό που μπορεί να μετατραπεί, ο οργανισμός μπορεί να πάσχει σταδιακά από έλλειψη οξυγόνου.

Τα βρέφη είναι ιδιαίτερα ευάλωτα σε μεθαιμοσφαιριναιμία και αυτό οφείλεται στο μεταβολισμό των τριγλυκεριδίων από τα νιτρικά, επειδή στο στάδιο αυτό υπάρχει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ό, τι σε άλλα στάδια της ανάπτυξης. Η μεθαιμοσφαιριναιμία σε βρέφη είναι γνωστή ως το σύνδρομο του μπλε μωρού. Ορισμένοι ενήλικες μπορεί να είναι πιο ευαίσθητοι στις επιδράσεις του νιτρικού από άλλους. Λόγω μιας κληρονομικής μετάλλαξης, ή

ανεπαρκούς οξύς του στομάχου μπορεί να είναι σε κίνδυνο. Μία ευρεία ποικιλία ιατρικών καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένων των αλλεργιών σε τρόφιμα, άσθμα, ηπατίτιδα και χολόλιθοι μπορεί να συνδέεται με τις επιδράσεις των νιτρικών ιόντων.

### 3.2.4. Νιτρικά και περιβάλλον

Η αφομοίωση του αζώτου από τα φυτά πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

1. Με την παρουσία ενζύμων τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) μετατρέπονται σε νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) και
2. στη συνέχεια σε αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ).

Σημειώνεται πως η αμμωνία αποτελεί το δομικό συστατικό των αμινοξέων.

Η δράση των ενζύμων εξαρτάται από την παρουσία φωτός. Με άλλα λόγια η ηλιακή ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αφομοίωση των νιτρικών. Όσο περισσότερος ήλιος τόσο περισσότερη η ποσότητα των νιτρικών που «περνάει» στα φυτά.

Οι πλεονάζουσες συγκεντρώσεις των νιτρικών αλάτων που υπάρχουν στα εδάφη είναι κυρίως λόγω της χρήσης λιπασμάτων με βάση το άζωτο. Τα νιτρικά ιόντα δεν συγκρατούνται από τα κolloειδή της αργίλου του εδάφους. Έτσι η «περίσσεια» των νιτρικών αλάτων που δεν συγκρατείται από τα φυτά ξεπλένεται με το νερό του ποτίσματος ή της βροχής. Έτσι, στη συνέχεια αυτά πηγαίνουν στις θάλασσες, λίμνες μέσω του υδροφόρου ορίζοντα ο οποίος και έχει τη μεγαλύτερη ζημιά.

Σε γλυκά νερά ή σε εκβολές ποταμού κοντά στη γη, η συγκέντρωση νιτρικών αλάτων μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα, και μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει το θάνατο των ψαριών. Ενώ τα νιτρικά είναι λιγότερο τοξικά από την αμμωνία, τα επίπεδα πάνω από 30 mg/L νιτρικών ιόντων μπορεί να αναχαιτίσουν την ανάπτυξη, να βλάψουν το ανοσοποιητικό σύστημα και να προκαλέσουν προβλήματα σε ορισμένα υδρόβια είδη.

Πιο αναλυτικά, η μεγάλη συγκέντρωση νιτρικών αλλά και φωσφορικών ιόντων επιτρέπει την ανάπτυξη βακτηρίων και αλγών αφού ο περιοριστικός παράγοντας νιτρικά δεν είναι πλέον περιοριστικός! Έτσι σχηματίζεται επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες και στο νερό υπάρχει πλέον σκίαση. Οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί θανατώνονται αφού δεν υπάρχει φως. Συνεπές αποτέλεσμα είναι η ύπαρξη περισσότερης τροφής για τα βακτήρια που με τη σειρά τους μειώνουν το διαλυμένο οξυγόνο λόγω της διεργασίας της αναπνοής. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που πεθαίνουν αφού δεν βρίσκουν οξυγόνο ενώ ακολουθούν και τα βακτήρια δημιουργώντας ένα νεκρό οικοσύστημα. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται ευτροφισμός.

Αποτέλεσμα του ευτροφισμού είναι η πτώση της ποιότητας του νερού, η μεταβολή της χλωρίδας και της πανίδας των νερών, η μείωση της αισθητικής αξίας του περιβάλλοντος καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για αναψυχή.

### 3.3. Η κατάσταση σήμερα – Νομοθεσία

Με την οδηγία 91/676, της Ε.Ε. του 1991, ξεκίνησε η προστασία του πόσιμου νερού από τις γεωργικές πρακτικές και θεσπίστηκαν ευαίσθητες ζώνες όπου η συγκέντρωση των νιτρικών στο νερό ήταν μεγαλύτερη της τιμής 50 mg/l.

Έτσι, στις ζώνες αυτές υιοθετήθηκε ειδικό σχέδιο δράσης για τη μείωση της ρύπανσης από λιπάσματα. Σημειώνεται εδώ ότι τόσο ο φώσφορος όσο και τα νιτρικά θεωρούνται ρύποι οι οποίοι στοχοποιούνται.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση προωθείται η θέσπιση των κανόνων της ορθής γεωργικής πρακτικής.

Επειδή ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τα νιτρικά είναι αρκετά σημαντικός η Ε.Ε. το 1995 θέσπισε ανώτατο επιτρεπτό όριο ημερήσιας κατανάλωσης νιτρικών ίσο με 3,65 mg/Kg σωματικού βάρους του λήπτη, το οποίο αντιστοιχεί σε 255,5 mg NO<sub>3</sub>-N την ημέρα για ένα άτομο του οποίου το βάρος είναι 70 Kg.

### 3.4. Η σχέση των ανταγωνιστικών ιόντων με το χρώμιο

Σε «όρους χημείας» το εξασθενές χρώμιο συμπεριφέρεται σαν ένα ιόν αρνητικά φορτισμένο με βαθμό οξειδωσης -2. Συνεπώς τόσο με τα φωσφορικά ιόντα αλλά όσο και με τα νιτρικά ιόντα αποτελούν ανταγωνιστές. Δηλαδή «προσπαθούν» να βρουν αναγωγικούς παράγοντες για να αναχθούν. Στην πραγματικότητα η φύση δεν περιέχει τόσους αναγωγικούς παράγοντες ώστε να γίνουν όλες οι πιο πάνω διεργασίες.

Για να γίνει προσπάθεια εντοπισμού των σχέσεων μεταξύ των ανταγωνιστικών ιόντων στο έδαφος από την οπτική της χημείας κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά σε 2 παραγράφους από το 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

*«Η παρουσία ανιόντων προκαλεί ανταγωνισμό και σαφέστατα επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Κάθε φορά είναι διαφορετική αναλόγως των διαλυμένων ιόντων. Με την προσθήκη ανιόντων προκαλείται προσρόφηση μικρότερης κλίμακας. Τέτοια ιόντα είναι το SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> όπως και ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας. Αυτά μειώνουν δραστικά την ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε ένα διάλυμα πολλαπλών ιόντων είναι μικρότερη από ένα σύστημα με δύο συστατικά και ιδιαίτερα αν υπάρχει το H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ποιοτικά το φαινόμενο φαίνεται να είναι προσθετικό (Zachara et al., 1987).»*

.....

*«Εν τέλει στη φύση η προσρόφηση των ιόντων του χρωμίου συνδέεται από τις ηλεκτροστατικές συνθήκες, οι οποίες προκύπτουν από τα διάφορα ιόντα που βρίσκονται τη στιγμή εκείνη στο στερεό. Συνεπώς, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι μια απλή υπόθεση, για να εξηγηθεί πλήρως θα χρειαστεί η πλήρης κατανόηση της πολυπλοκότητας και ετερογένειας των ορυκτών καθώς και η ανταγωνιστική επίδραση των διάφορων διαλυμένων ουσιών»*

Με βάση τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι κάποιο από τα 2 ανιόντα θα αναχθεί. Επίσης, σε όρους προσρόφησης για να γίνει σύνδεση και με το έδαφος φαίνεται πώς τα νιτρικά ανιόντα ή φωσφορικά ανιόντα αναχαιτίζουν την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος. Συνεπώς, σε διάλυμα νερού που έρχεται σε επαφή με έδαφος με περιεκτικότητα σε νιτρικά (ή φωσφορικά) και χρώμιο θα περιμέναμε στο διάλυμα να εντοπίσουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έναντι της περίπτωσης όπου απουσιάζουν τα νιτρικά (ή φωσφορικά).





## 4. Η περιοχή μελέτης

#### 4.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά στην περιοχή μελέτης που είναι η λεκάνη του Ασωπού ξεκινώντας από τις περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης στις οποίες εντοπίστηκε στα επιφανειακά εδάφη εξασθενές χρώμιο. Η αναφορά στις περιοχές θα ανάγεται από το γενικό στο ειδικό, δηλαδή ξεκινώντας από την Ευρώπη, προχωράμε στην Ελλάδα, στη λεκάνη του Ασωπού με την κάθε περιοχή και θα καταλήγουμε στα ακριβή σημεία δειγματοληψίας.

Αφού δειχθούν οι χάρτες και τα ακριβή σημεία όπου πάρθηκε το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, θα γίνει μια σύντομη αναφορά στην «ιστορία» της περιοχής, δηλαδή πώς κατέληξε να παρουσιάζει υψηλά επίπεδα χρωμίου.

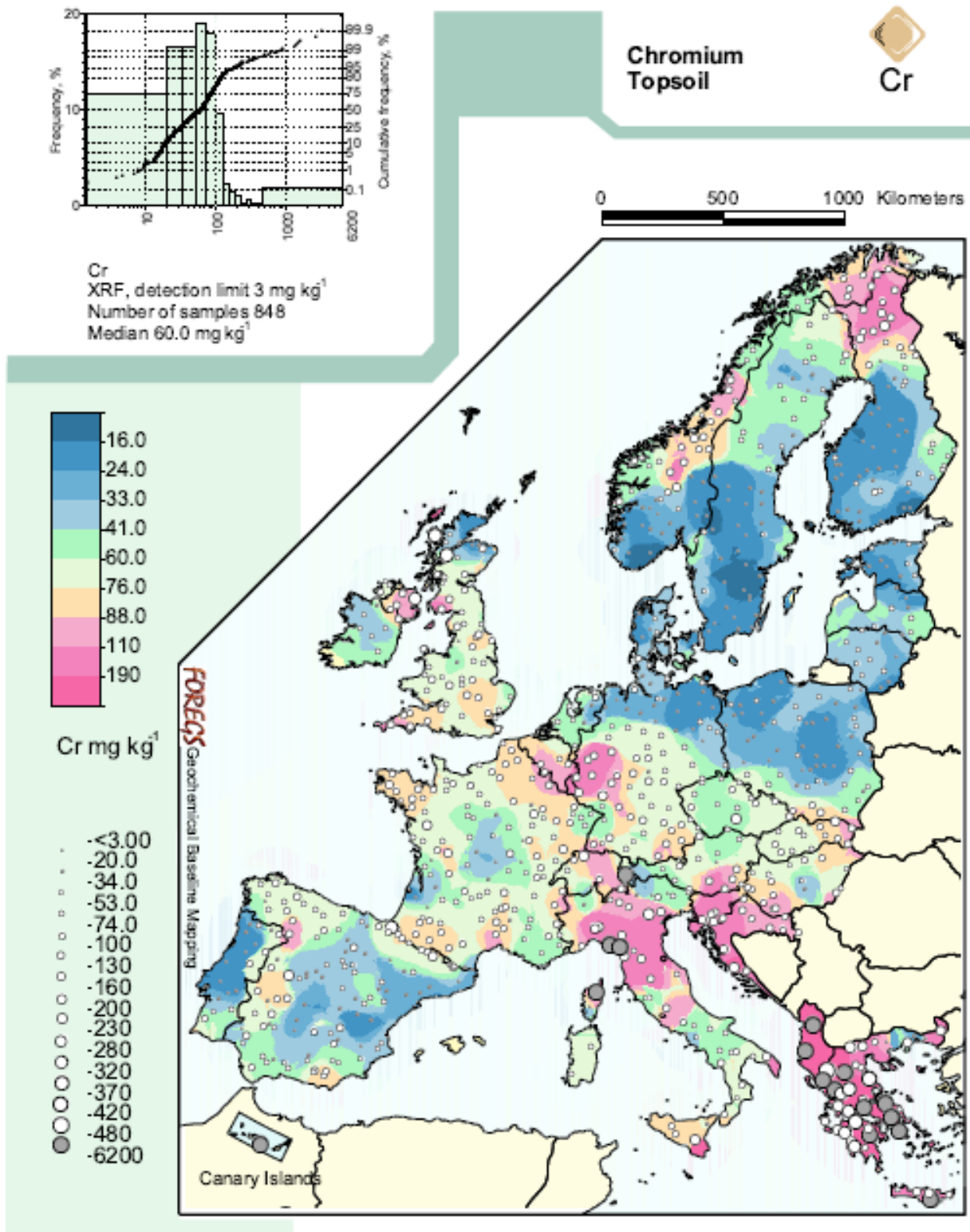
Επιπρόσθετα, θα γίνει αναφορά στο έδαφος του Ασωπού, στις χρήσεις της γης, στις υδρογεωλογικές συνθήκες και φυσικά στις πηγές ρύπανσης. Θα γίνει επίσης, ειδική αναφορά στα οφιολιθικά εδάφη. Τα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είναι οφιολιθικά.

Ακολούθως, θα γίνει αναφορά στους νόμους όπου σχετίζονται με την περιοχή καθώς και στον σωστό τρόπο λειτουργίας μιας Βιομηχανικής Περιοχής, ΒΙΠΕ, μιας και οι περιοχές αυτές είναι καθαρότατα περιοχές με βιομηχανική δραστηριότητα.

#### 4.2. Ανησυχίες για το χρώμιο στην Ευρώπη

Τα τελευταία χρόνια εντοπίζονται όλο και περισσότερα σημεία όπου υπάρχει στο επιφανειακό έδαφος εξασθενές χρώμιο. Έτσι υπάρχει μια «ιδιαιτέρη» ανησυχία.

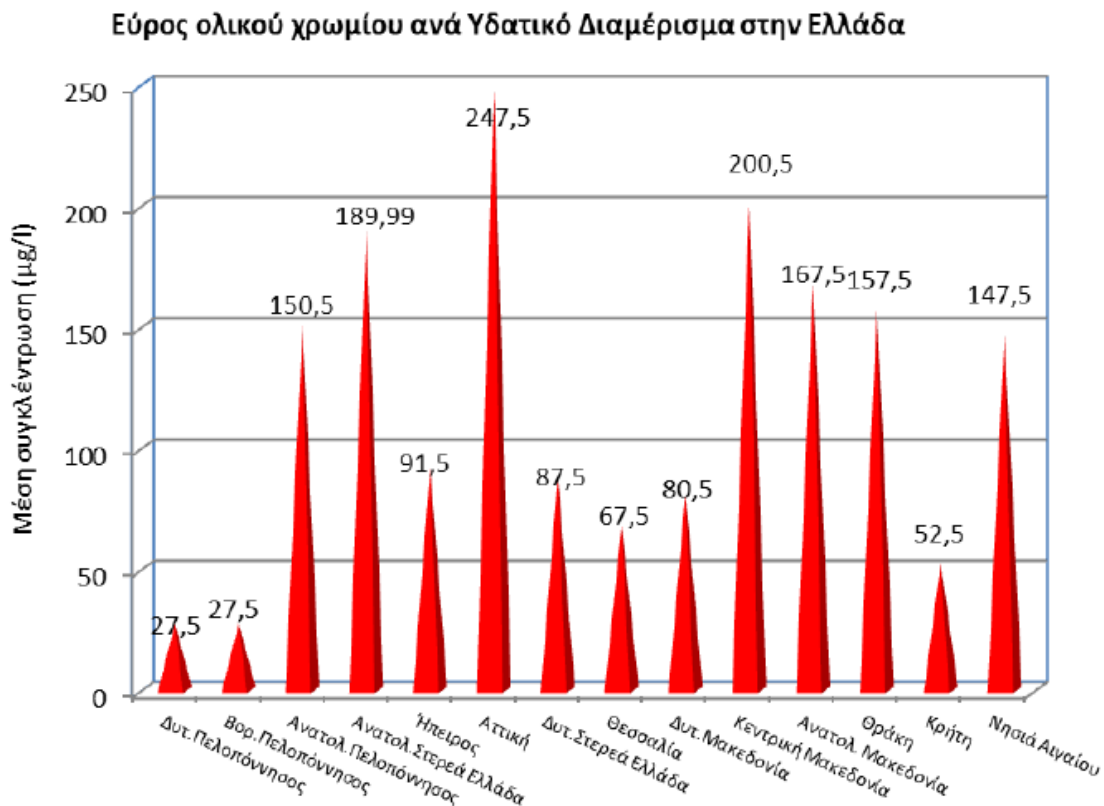
Παρατίθεται χάρτης της Ευρώπης με τις συγκεντρώσεις του χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος για τις διάφορες χώρες της Ευρώπης



Χάρτης 1: Συγκεντρώσεις Χρωμίου στο επιφανειακό έδαφος στην Ευρώπη Χάρτης από [http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t\\_xrf\\_cr\\_edit.pdf](http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t_xrf_cr_edit.pdf)

Η Ελλάδα φαίνεται να «κοκκινίζει» και να κατατάσσεται στις πρώτες χώρες της Ευρώπης ως προς το χρώμιο που υπάρχει στα επιφανειακά εδάφη.

Το έδαφος το οποίο μελετήθηκε ήταν από τον Ασωπό και συγκεκριμένα από τα Οινόφυτα και το Σχηματάρι. Αυτό διότι εκεί εντοπίζεται το πρόβλημα και εκεί υπάρχουν αρκετές ανησυχίες για την τελική έκβαση των γεγονότων.



Εικόνα 13:Εύρος ολικού χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα (Τέττας, 2012)

### 4.3. Ο Ασωπός

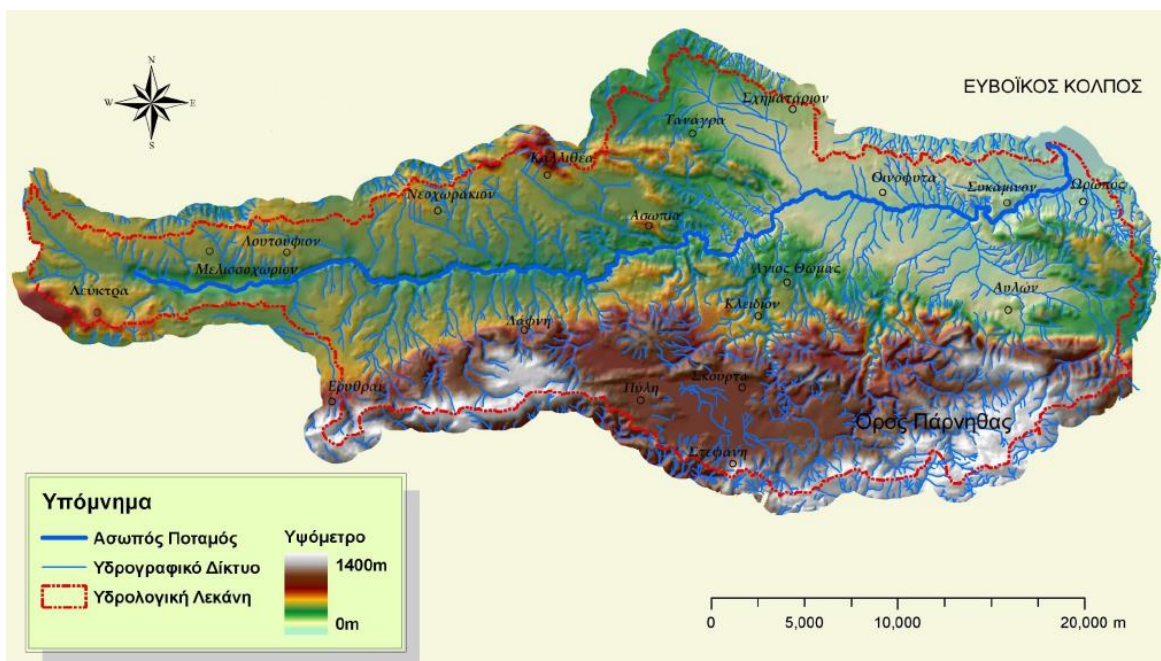
#### 4.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Η λεκάνη απορροής του Ασωπού (ποταμός) βρίσκεται στο υδατικό διαμέρισμα της Στερεάς Ελλάδας ανατολικά. Ανήκει στο νομό Βοιωτίας στο πιο μεγάλο ποσοστό και στους νομούς Ανατολικής και Δυτικής Αττικής. Από τα δυτικά προς τα ανατολικά ορίζεται από τους δήμους Διστόμου-Αράχovas-Αντίκυρας, Λεβαδένων, Αλιάρτου, Θηβαίων, Μάνδρας-Ειδυλλίας, Τανάγρας, Φυλής, Αχαρνών και Ωρωπού. Από βόρεια έχει όρια στις πόλεις Οινόη, Δίστομο, Θήβα. Από νότια στις Ερυθρές και Στεφάνη. Από δυτικά στον Κορινθιακό κόλπο και τέλος από ανατολικά στον Ωρωπό και στη Μαλακάσα.

Συνολικά η έκταση της λεκάνης είναι 1360 τετραγωνικά χιλιόμετρα και η άμεση λεκάνη είναι 720 τετραγωνικά χιλιόμετρα.



Χάρτης 2: Η λεκάνη του Ασωπού (Τέττας, 2012)



Χάρτης 3 Γεωμορφολογικός Χάρτης λεκάνης Ασωπού (Μασούρα, 2008), (Δούνα et al., 1978)

### 4.3.2 Το έδαφος στον Ασωπό

Στην περιοχή εμφανίζονται οι εξής κατηγορίες εδαφών:

Αρχικά, είναι τα Αλλουβιακά πετρώματα που προέρχονται από αποθέσεις φερτών υλών του ποταμού Ασωπού καθώς και των ρεμάτων (Κατατάσσονται γενικώς στα μετατεκτονικά και βραδυτεκτονικά ιζήματα). Έχουν στη σύστασή τους σε μεγάλο ποσοστό άνθρακα αλλά και ασβέστιο με αποτέλεσμα να είναι ικανά για καλλιέργεια αφού έχουν υψηλή παραγωγικότητα. Συγκεκριμένα αυτά τα εδάφη εμφανίζονται στις κοίτες του ποταμού καθώς και στην πεδινή περιοχή εκβολών αυτού. Επίσης τέτοια εδάφη εμφανίζονται νότια της Μαλακάσας.

Στην λεκάνη αυτή υπάρχουν και τα Διλουβιακά πετρώματα (μάργες, ψαμμίτης, κροκαλοπαγή). Είναι στη ζώνη των χαμηλών λόφων της παραλίας. Εκεί υπάρχουν καλλιέργειες οπωροφόρων αμπελώνων ή άλλων χαμηλών καλλιεργειών. Υπάρχουν και αραιά δάση πεύκων.

Τέλος, υπάρχουν και τα εδάφη του νεογενούς συστήματος που σαν σύσταση είναι μαργαϊκά, ασβεστόλιθοι (με βασικό συστατικό τον ασβεστίτη), ψαμμίτες, κροκαλοπαγή. Καλύπτονται από δασική βλάστηση, δενδρώδεις καλλιέργειες και βρίσκονται στην εγκάρσια ζώνη της γεωγραφικής ενότητας.

Σημαντικός επίσης σχηματισμός, είναι η εμφάνιση υπερβασικών πετρωμάτων. Κατατάσσονται στα πυριγενή πετρώματα, ενώ στην περιοχή μελέτης κυριαρχούν ως οφιολιθικοί σχηματισμοί. Τα υπερβασικά πετρώματα εμφανίζονται κυρίως στο νότιο κομμάτι της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού και εντοπίζονται στις παρυφές των βουνών.

Θα ασχοληθούμε συγκεκριμένα με τα οφιολιθικά εδάφη:

Ο όρος οφιολίθος εισήχθη από το 1827 (Brogniart, 1827) και προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «όφιος» και «λίθος». Παρατίθεται στη συνέχεια ένας ορισμός (Παπανικολάου, Σιδέρης, 2014):

*«Με τον όρο οφιολιθικά συμπλέγματα (ophiolithic complexes) περιγράφονται πολύπλοκα σύνολα βασικών (βασάλτες/γάββροι) και υπερβασικών πετρωμάτων, μαζί με κάποια συνοδά ιζήματα ωκεάνιου τύπου. Πρόκειται για υπολείμματα ωκεάνιας λιθόσφαιρας παλών εξαφανισμένων ωκεανών, που διέφυγαν της υποβύθισης σε μεγάλα βάθη και σήμερα διατηρούνται ενσφηνωμένα στη ζώνη σύγκρουσης των ηπειρωτικών μονάδων που ήταν εκατέρωθεν του παλαιωκεανού.»*

*Απαραίτητη προϋπόθεση για το χαρακτηρισμό τέτοιων συνόλων ως οφιολίθων είναι η συνύπαρξη βασικών και υπερβασικών μελών. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα έχουν τεράστια σημασία στη γεωλογική έρευνα γιατί αποτελούν αποδεικτικό στοιχείο για την ύπαρξη παλαιωκεανών εκεί που δεν υπάρχουν σήμερα.»*

Στη συνέχεια γίνεται μια ιστορική αναδρομή:

Αρχικά ταυτιζόταν με τον όρο σερπεντινίτης (serpens στα λατινικά σημαίνει ερπετό και είναι ένα αντιδάνειο της ελληνικής λέξης έρπομαι), λόγω της πράσινης και λαμπερής εμφάνισης των σερπεντινίτων, οι οποίοι οπτικά θυμίζουν αυτή των φιδιών.

Οι όροι «οφιόλιθος» για τη περιγραφή των πρασινωπών πετρωμάτων γενικά, «οφίτοασβέστης» που χρησιμοποιείται για τη περιγραφή πετρωμάτων που αποτελούνται από ανθρακικά ορυκτά και σερπεντινίτη όπως και «οφειτικός ιστός» στην περιγραφή των δολεριτών, προκάλεσε σύγχυση ως προς την έννοια του όρου εν τέλει.

Το 1927, 100 χρόνια περίπου μετά, ο όρος χρησιμοποιήθηκε (Steinmann, 1927) για τη περιγραφή μιας ακολουθίας μαγματικών πετρωμάτων που αποτελείται στα κατώτερα τμήματα από υπερβασικές μάζες, ακολουθούμενες από γαββρικά και διαβασικά πετρώματα στα ανώτερα, που καλύπτονται από πελαγικά ιζήματα.

Ακολούθως, από το Διεθνές Συνέδριο Penrose της Γεωλογικής Εταιρίας της Αμερικής (1972) ξεκαθαρίστηκε η έννοια της λέξης «οφιόλιθος» και καθιερώθηκε η χρήση του για τη περιγραφή ενός συγκεκριμένου συμπλέγματος βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων τα οποία συνοδεύονται πολλές φορές από ιζήματα βαθιάς θάλασσας.

Το 1982 συμπληρώθηκε η στρωματογραφική ακολουθία με τοποθέτηση της οφιολιθικής mélange και των υψηλής θερμοκρασίας μεταμορφωμένων πετρωμάτων (μεταμορφική σόδα), στα κατώτερα τμήματα (Mooges, 1982).

Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα πλήρες οφιολιθικό σύμπλεγμα από πάνω προς τα κάτω παρουσιάζει την εξής λιθοστρωματογραφική σειρά :

1. Πελαγικά ιζήματα (ραδιολαρίτες, ασβεστόλιθοι)
2. Έκχυτα ηφαιστειακά (pillow lavas)
3. Σμήνος διαβασικών φλεβών
4. Σωρευτικοί γάββροι
5. Υπερβασικοί σωρείτες
6. Τεκτονισμένοι χαρτσβουργίτες και δουνίτες (εκχυμωτής μανδύας)
7. Λερζόλιθοι (πρωτογενής μανδύας)
8. Οφιολιθική mélange και μεταμορφική σόδα

Επίσης μέσα στις υπερβασικές μάζες, κατά τη διάρκεια της κλασματικής κρυστάλλωσης σχηματίζεται πολλές φορές μεταλλοφορία χρωμίτη, η οποία μπορεί να συνοδεύεται από την παρουσία πλατινοειδών.

Λόγω της επίδρασης γεωλογικών διεργασιών (διάβρωση και αποσάθρωση), αλλά και λόγω ενδογενών παραγόντων όπως οι τεκτονικές και μεταμορφικές διεργασίες, μια οφιολιθική σειρά μπορεί να εμφανίζεται διαμελισμένη ή με ελλειπή στρωματογραφική ανάπτυξη. Παρόλα αυτά είναι όντως ένα οφιολιθικό σύμπλεγμα και τελικώς αποτελεί τον συνηθέστερο τρόπο εμφάνισης του.

Ο συνδυασμός της ιδέας της κλασματικής κρυστάλλωσης (Bowen, 1927) και της καθιέρωσης της θεωρίας του Wegener (Wegener, 1912) που αφορά την κίνηση των λιθοσφαιρικών πλακών οδήγησε στις σύγχρονες απόψεις που αποκαλύπτουν ότι τα οφιολιθικά πετρώματα είναι τμήματα του ωκεάνιου φλοιού που σχηματίστηκαν στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης των ευγεωσύγκλιων, πιστοποιώντας έτσι την αλλόχθονη προέλευση τους.

*Αναλυτικότερα, «στις μεσωκεάνιες ράχες κατά τη διαδικασία της διάνοιξης και επέκτασης του πυθμένα, νέο υλικό ανέρχεται στην επιφάνεια και τοποθετείται ένθεν και ένθεν στα αποκλίνοντα τμήματα. Η ωκεάνια λιθόσφαιρα συνεχίζει να μεγαλώνει και να επεκτείνεται έως ότου φτάσει στα περιθώρια σύγκλισης των λιθοσφαιρικών πλακών όπου ο ωκεάνιος φλοιός ως βαρύτερος κατέρχεται κάτω από το ηπειρωτικό. Στις περιοχές αυτές θα υποστεί είτε διαδικασίες μεταμόρφωσης είτε ανάτηξη σχηματίζοντας νέο μαγματικό υλικό, δηλαδή οι ωκεάνιες τάφροι είναι οι περιοχές όπου καταστρέφεται ο ωκεάνιος φλοιός κλείνοντας έτσι ένα πετρολογικό κύκλο. Εντούτοις ένα τμήμα αυτού του φλοιού ( $\approx 1\%$ ), επωθείται πάνω στο ηπειρωτικό, αποτελώντας ενδείξεις παλαιών ωκεανών».*

#### 4.3.3 Χρήσεις Γης

Τα εδάφη στην περιοχή θεωρούνται κατάλληλα για τη γεωργία. Όπως ειπώθηκε και πριν είναι πλούσια σε ασβέστιο και άνθρακα οπότε θεωρούνται υψηλής παραγωγικής αξίας. Ήταν επόμενο λοιπόν ο κόσμος να κινηθεί προς αυτή την κατεύθυνση. Καλύπτονται σε μεγάλες εκτάσεις από καλλιέργειες λαχανικών, οπωροφόρων, δενδροειδών ή άλλων καλλιεργούμενων εκτάσεων.

#### 4.3.4 Υδρογεωλογικές Συνθήκες

Οι υπόγειοι υδροφόροι και η κίνηση του νερού μέσα στο έδαφος συσχετίζεται και συνδέεται με το κατά πόσο τα πετρώματα είναι διαπερατά ή όχι. Εξαρτάται επίσης και από την απόσταση από τη θάλασσα.

Οι ασβεστόλιθοι που υπάρχουν στην περιοχή είναι όντως μεγάλης υδροπερατότητας πετρώματα. Είναι επόμενο να υπάρχει μεγάλη κατείσδυση του νερού το οποίο σε μεγάλο βαθμό προέρχεται από τη βροχή. Σε ένα ποσοστό που ανέρχεται στο 54,7% των λίθολογικών τύπων



στην περιοχή είναι ημιπερατοί, το 41,3% είναι υδροπερατοί και το 4% είναι υδατοστεγανοί (Μασούρα, 2008).

#### 4.3.5 Πηγές Ρύπανσης

Ο ποταμός του Ασωπού πηγάζει από τον Κιθαιρώνα και τον Ελιώνα και διασχίζει την Βοιωτία και την Αττική. Συγκεκριμένα διασχίζει το Συκάμινο, το Σχηματάρι και τα Οινόφυτα καθώς και τον Ωρωπό. Η ύπαρξη βιομηχανιών και άρα λυμάτων που διοχετεύονται τα τελευταία χρόνια στον ποταμό αυτό μολύνουν τον ποταμό. Η υπόθεση αυτή της ρύπανσης του Ασωπού έχει ως σημείο αφετηρίας τη χρονολογία 1969 όπου με ΠΔ, επιτρέπεται η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινόφυτων ουσιαστικά. Δεν υπάρχουν όμως ούτε όρια στις δραστηριότητες των βιομηχανιών και ούτε οδηγίες για τον τρόπο λειτουργίας τους. Το 1979, μετά από 10 χρόνια έρχεται στο προσκήνιο η Διανομαρχιακή Απόφαση με την οποία επιτρέπεται πλέον η ρίψη αποβλήτων στον Ασωπό ποταμό, εφόσον όμως ελέγχονται οι ποσότητες χρωμίου που περιέχουν. Παράλληλα, η περιοχή είχε ήδη εξελιχθεί βιομηχανικά σε μεγάλο βαθμό. Πολλά εργοστάσια έχουν συγκεντρωθεί στην ευρύτερη περιοχή και χιλιάδες εργαζόμενοι έχουν μετοικήσει έτσι ώστε να βρίσκονται κοντά στη δουλειά τους.

Οι πηγές ρύπανσης κατηγοριοποιούνται ως εξής:

Σημειακές πηγές ρύπανσης που θεωρούνται περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες ή περιοχές που είναι αστικά κέντρα. Εκεί πιθανότατα να ακολουθούνται κακές πρακτικές διάθεσης των αποβλήτων στους επιφανειακούς αποδέκτες.

Διάχυτες πηγές ρύπανσης που σε αυτήν την κατηγορία κατατάσσονται οι επιφανειακές απορροές αρδευτικών και όμβριων υδάτων. Αυτά με τη σειρά τους αποπλένουν τις γεωργικές καλλιέργειες ή τους χώρους Διάθεσης αποβλήτων.

Φυσικές πηγές ρύπανσης. Για παράδειγμα στην περιοχή υπάρχει το γηγενές χρώμιο που οφείλει την ύπαρξη του στα υπερβασικά πετρώματα ή στις αποθέσεις προερχόμενες από διάβρωση τέτοιου είδους πετρωμάτων.

Η λεκάνη του Ασωπού έχει αρκετά υπερβασικά πετρώματα ενώ ταυτόχρονα εντοπίζονται και αρκετές σημειακές πηγές ρύπανσης λόγω ύπαρξης βιομηχανιών.

Τα τελευταία χρόνια έχουν εκφραστεί αρκετές ανησυχίες όχι μόνο για το χρώμιο αλλά γενικότερα για τα βαρέα μέταλλα και για άλλες πηγές ρύπανσης στη λεκάνη του Ασωπού με αποτέλεσμα να ξεκινήσει μια εκτεταμένης μορφής μελέτη από ερευνητές. Στη συνέχεια παρατίθενται αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο:



Εικόνα 14: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (1)



Εικόνα 15: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (2)



## Εξασθενές χρώμιο στη λεκάνη του Ασωπού

Το όριο, σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, είναι 50 μικρογραμμάρια ολικού χρώμιου. Οι παρακάτω συγκεντρώσεις αφορούν μόνο το εξασθενές χρώμιο



27 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 2007

Υπάλληλος της Ειδικής Υπηρεσίας Επιθεωρητών Περιβαλλοντος πραγματοποιεί δειγματοληψία στο «δηλητήριο» του Ασωπού για να ανιχνεύσει την περιεκτικότητά του σε καρκινογόνο εξασθενές χρώμιο

Εικόνα 16: Αποσπάσματα από τον ημερήσιο τύπο για το εξασθενές χρώμιο και τον Ασωπό (3)

### 4.4. Η επικρατούσα κατάσταση στον ποταμό Ασωπό

Ξεκινώντας από κατάντη προς ανάντη, στο κατάντη τμήμα φαίνεται μια σταδιακή μείωση της παροχής και οφείλεται στο υψηλό ποσοστό κατείδυσης. Στις εκβολές υπάρχουν συνθήκες στασιμότητας διότι οι παροχές είναι ελάχιστες. Προχωρώντας προς τα πίσω, στο μέσο τμήμα υπάρχει σταδιακή αύξηση της παροχής του ποταμού διότι υπάρχει διάθεση σημαντικών βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και αστικών λυμάτων. Τέλος, στο ανάντη τμήμα παρατηρήθηκε σχετικά μικρή παροχή νερών που οφείλεται στη μειωμένη τροφοδοσία από τον υδροφόρο ορίζοντα, ίσως εξαιτίας κυρίως της κακής διαχείρισης των υπόγειων αποθεμάτων νερού.

### 4.5. Σωστή λειτουργία της ΒΙΠΕ (Η χωροθέτηση και η λειτουργία Βιομηχανικών Περιοχών)

Το νομοθετικό πλαίσιο για την ίδρυση βιομηχανιών σε συγκεκριμένες περιοχές εμφανίζεται για πρώτη φορά μεταπολεμικά. Πρώτα, γίνεται με τη θέσπιση κινήτρων από τους Ν. 843/48, Α.Ν 942/49, Α.Ν. 976/49, Α.Ν. 1524/50. Με το ΝΔ 2176/52 έρχονται στην επιφάνεια κίνητρα για την δημιουργία Βιομηχανικών Ζωνών και έτσι δημιουργείται η πρώτη συγκέντρωση βιομηχανικών δραστηριοτήτων συγκεκριμένα στην περιοχή των Οиноφύτων. Ακολούθησαν τα σχετικά νομοθετήματα Ν. 3206/55 (περί χωροθέτησης Βιομηχανικών Ζωνών), Ν. 4458/65, ο διευκρινιστικός νόμος 742/77 και ο Ν. 2545/97. Ο τελευταίος έχει και σήμερα ισχύ με μερικές

τροποποιήσεις. Σημαντική τροποποίηση θεωρείται εκείνη της κατάργησης του άρθρου 15. Σημαντικό ρόλο για τη χωροθέτηση οργανωμένων βιομηχανικών ζωνών είχαν και διάφοροι οργανισμοί, όπως ο Οργανισμός Βιομηχανικής Ανάπτυξης και η υπό κρατικό έλεγχο ΕΤΒΑ.

Τελικώς, με την ισχύουσα νομοθεσία η ίδρυση Βιομηχανικών Επιχειρηματικών Περιοχών (ΒΕΠΕ) δίνεται αποκλειστικά σε ιδιώτες. Η ΕΤΒΑ έχει ιδιωτικοποιηθεί, όμως οι υπηρεσίες της κατέχουν σημαντική τεχνογνωσία και εμπειρία.

Στο γενικό τίτλο Βιομηχανικών Επιχειρηματικών Περιοχών εντάσσονται :

1. οι Βιομηχανικές Περιοχές, στις οποίες μπορούν να ιδρυθούν βιομηχανικές μονάδες υψηλής όχλησης,
2. τα Βιομηχανικά Πάρκα με ίδρυση βιομηχανικών μονάδων μέχρι τη μέση όχληση,
3. τα Βιοτεχνικά Πάρκα με ίδρυση μονάδων χαμηλής περιβαλλοντικής όχλησης καθώς και
4. οι Τεχνοπόλεις.

Στον νόμο 2545/97 ορίζεται με απόφαση του Υπουργού Ανάπτυξης ότι μπορούν να υπαχθούν στις διατάξεις του Νόμου αυτού και άλλες περιπτώσεις χωροθέτησης ειδικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

#### 4.7. Υφιστάμενο περιβαλλοντικό νομοθετικό πλαίσιο για την προστασία της ΛΑΠ Ασωπού

Η ΚΥΑ 20488 το 2010 που ορίζει τα ποιοτικά περιβαλλοντικά πρότυπα για τον Ασωπό, τους παραπόταμους καθώς και τα ρέματα. Ουσιαστικά σκιαγραφεί με συγκεκριμένο πλέον τρόπο το τι θα πρέπει να συμβαίνει στην λεκάνη του Ασωπού ως σύνολο. Απαγορεύονται πλέον ρητώς η οποιαδήποτε διάθεση υγρών αποβλήτων και έτσι ακυρώνονται οι άδειες που είχαν οι βιομηχανίες για αυτή τη λειτουργία.

Για το χρώμιο οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις είναι:

1. 3  $\mu\text{g/L}$  για το εξασθενές χρώμιο και
2. 23  $\mu\text{g/L}$  (<40 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ), 42  $\mu\text{g/L}$  (40-50 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) και 50  $\mu\text{g/L}$  (>50 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) για το ολικό χρώμιο,.

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις είναι:

1. 11  $\mu\text{g/L}$  για το εξασθενές χρώμιο και
2. 110  $\mu\text{g/L}$  για το ολικό χρώμιο.

Ως προς τις οριακές τιμές εκπομπών οι τιμές που καθορίζονται είναι:

1. 30  $\mu\text{g/L}$  για το εξασθενές χρώμιο και

2. 200 µg/L για το ολικό χρώμιο.

Για μια συγκεκριμένη επιφάνεια υδάτινης μάζας, η εφαρμογή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σημαίνει ουσιαστικά ότι για οποιοδήποτε σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού Ασωπού, ο ετήσιος μέσος αριθμός των μετρούμενων συγκεντρώσεων μέσα στο έτος δεν θα πρέπει να εξαντλεί την αντίστοιχη οριακή τιμή.

Η εφαρμογή της μέγιστης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης σημαίνει πρακτικά ότι η μετρούμενη συγκέντρωση σε οποιοδήποτε σημείο παρακολούθησης που θεωρείται αντιπροσωπευτικό και είναι εντός του ποταμού δεν θα πρέπει να εξαντλεί την αντίστοιχη οριακή τιμή.

Οι οριακές τιμές εκπομπών είναι αυτές οι μέγιστες τιμές τις οποίες θα πρέπει να ικανοποιούν σε όλες τις περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών και λοιπών δραστηριοτήτων που πραγματοποιούνται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού (ΦΕΚ, 2010).



## 5. Πειραματικό Πρωτόκολλο και Μέθοδοι Ανάλυσης

## 5.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία ανασκόπηση της λειτουργίας κάθε πειράματος και θα παρουσιαστούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που υιοθετήθηκαν στις εργαστηριακές αναλύσεις της εν λόγω εργασίας α) για τη διερεύνηση της έκλυσης εξασθενούς χρωμίου σε διάφορα πιθανά σενάρια και β) για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας προσθήκης σιδήρου του εμπορίου ως προς τον περιορισμό της έκλυσης εξασθενούς χρωμίου

Σε όλες τις περιπτώσεις τα πειράματα περιλαμβάνουν τη χρήση φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου, διαλυτού COD, διαλυτού φωσφόρου, των νιτρικών ιόντων ή του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου στα διαλύματα. Παράλληλα με όλα αυτά γίνεται και συνεχής παρακολούθηση των παραμέτρων pH, Redox, DO, αγωγιμότητα με στόχο την πλήρη κατανόηση των χημικών ή μικροβιακών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα.

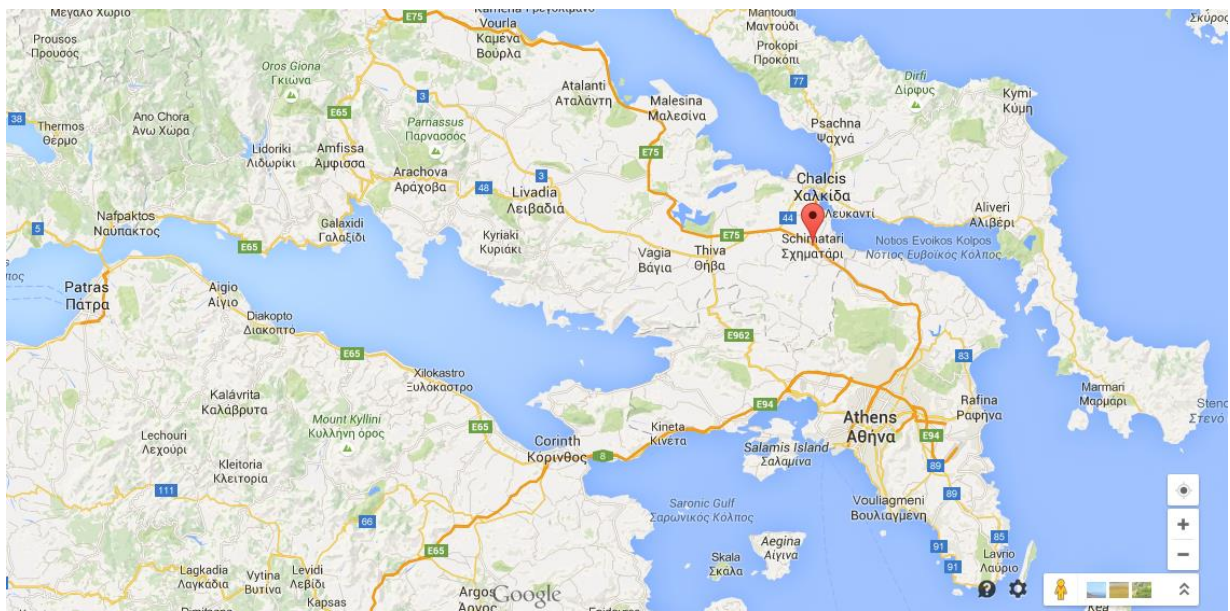
## 5.2. Σημεία Δειγματοληψίας

Υπήρξαν 2 σημεία δειγματοληψίας. Το ένα είναι στο Σχηματάρι, από χωράφι με καλλιέργειες καρότων και το άλλο από τα Οινόφυτα μια περιοχή κοντά στο Σχηματάρι. Σημειώνεται πώς και οι δύο περιοχές είναι βιομηχανικές. Και στις δυο περιοχές το έδαφος είναι οφιολιθικό.

### 5.2.1. Σχηματάρι

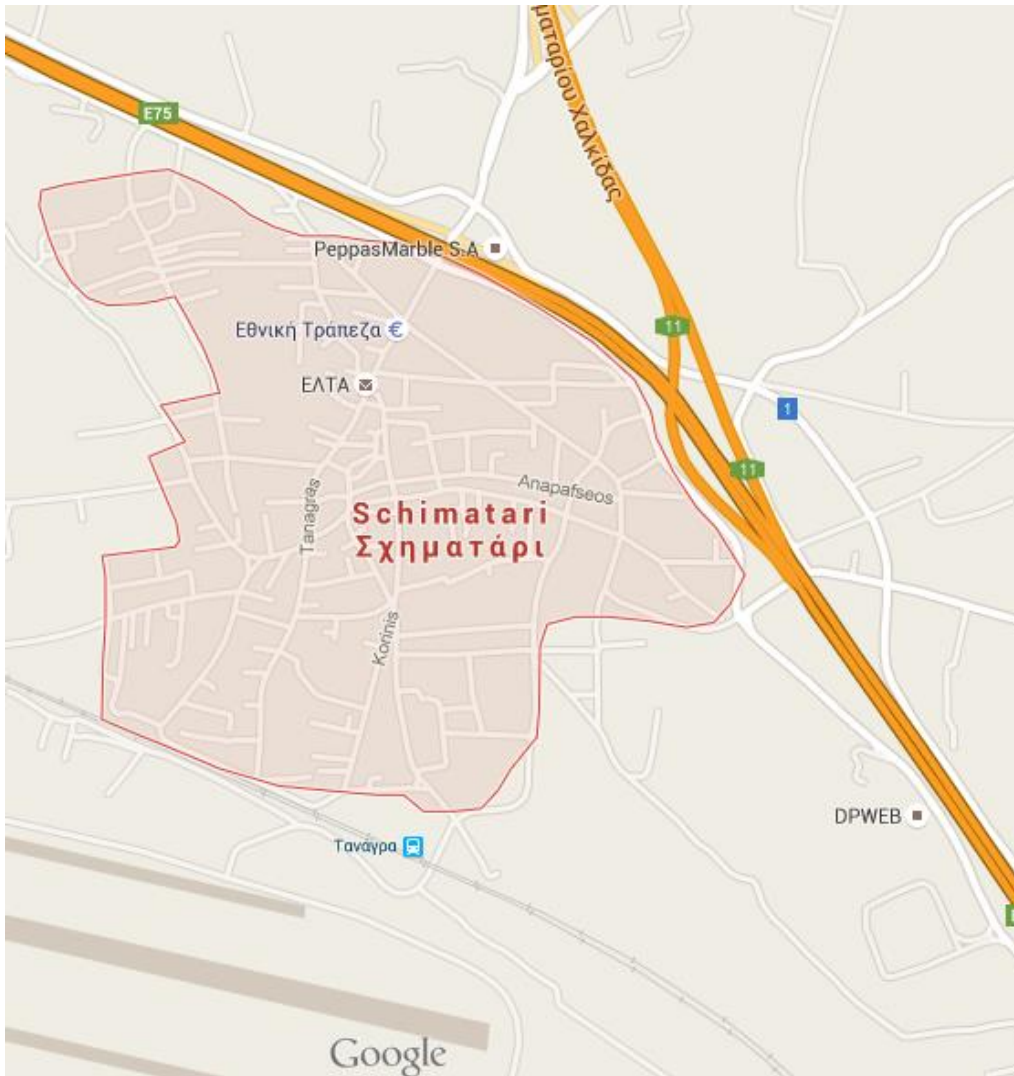
Η περιοχή Σχηματάρι βρίσκεται δίπλα ακριβώς από τα Οινόφυτα, είναι βιομηχανική περιοχή αλλά μένουν και κάτοικοι εκεί.

Παρουσιάζεται στη συνέχεια στους επόμενους χάρτες.



Χάρτης 4: Η περιοχή Σχηματάρι (1)





Χάρτης 5: Η περιοχή Σχηματάρι (2)



Χάρτης 6: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας (1)



Χάρτης 7: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας (2)

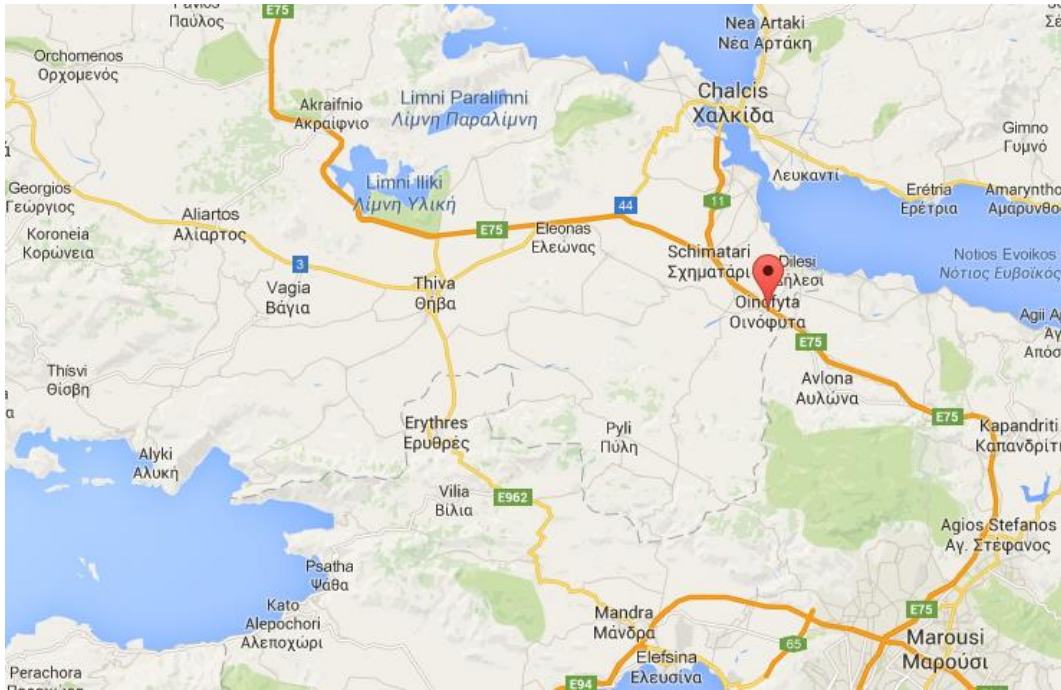


Εικόνα 17: Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας

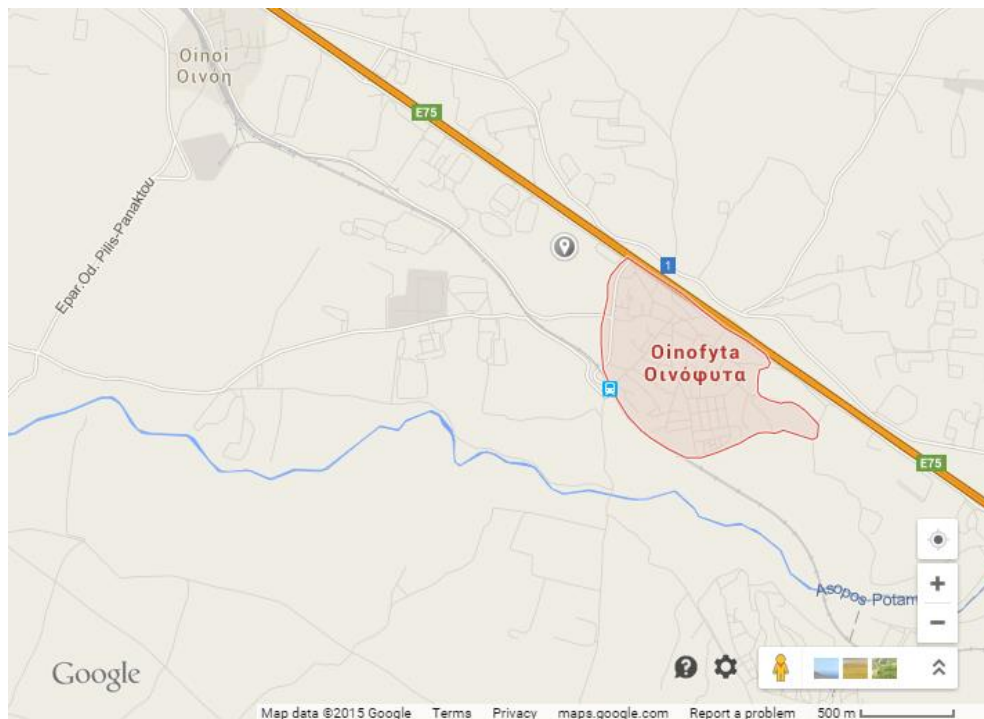
Παρατηρείται πως το σημείο δειγματοληψίας είναι ένα χωράφι καλλιεργήσιμο, όμως στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν βιομηχανίες.



## 5.2.2. Οινόφυτα



Χάρτης 8: Η περιοχή Οινόφυτα (1)



Χάρτης 9: Η περιοχή Οινόφυτα (2)



*Χάρτης 10: Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας (1)*



*Χάρτης 11: Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας (2)*

Εδώ παρατηρείται πώς το σημείο δειγματοληψίας είναι στην «καρδιά» της περιοχής της βιομηχανίας.

### 5.3. Περιγραφή Εργαστηριακών Διατάξεων

Στόχος της παρούσας διπλωματικής αποτέλεσε η μελέτη έκπλυσης εξασθενούς χρωμίου από επιφανειακά αγροτικά εδάφη στην περιοχή του Ασωπού κάτω από πιθανά σενάρια άρδευσης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων άρχισε από τις 2 Απριλίου του 2015 και ολοκληρώθηκε στις 30 Ιουνίου του 2015. Τα πειράματα περιλαμβάνουν τη μελέτη πιθανών παραμέτρων που επηρεάζουν την έκπλυση χρωμίου καθώς και τη μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο πέρασμα του χρόνου μέχρι να επέλθει η ισορροπία, δηλαδή σταθερή συγκέντρωση χρωμίου στο υπερκείμενο διάλυμα. Για την εκτίμηση των διαφόρων παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν πειράματα BATCH και για τον

προσδιορισμό πιο ρεαλιστικών συγκεντρώσεων πεδίου πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε στήλες.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εδάφους που πάρθηκαν από δύο διαφορετικά σημεία της καλλιεργήσιμης έκτασης στον Ασωπό, τα οποία είχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Οι αρχικές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα δυο εδάφη ήταν για τα εδάφη 1 και 2, 300ppm και 1200ppm περίπου και αντίστοιχα. Ως «έδαφος 1» ορίζεται εκείνο το επιφανειακό έδαφος το οποίο πάρθηκε από την περιοχή του Σχηματαρίου και ως «έδαφος 2» ορίζεται αυτό που πάρθηκε από την περιοχή των Οινοφύτων.

Στο παράρτημα Α υπάρχουν τα αποτελέσματα ανάλυσης XRF που έγιναν για τα χώματα αυτά σε δύο διαφορετικές ημερομηνίες που έγιναν με στόχο τη διαπίστωση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου.

Η πρώτη εργασία που πραγματοποιήθηκε ήταν η ξήρανση και κοσκίνηση του εδάφους με κόσκινο διαμέτρου 2mm. Παρατίθενται στη συνέχεια κάποιες φωτογραφίες.



*Εικόνα 18 : Το κόσκινό διαμέτρου 2mm και η διαδικασία της κοσκίνησης*





Εικόνα 19: «Εδαφος 1»-Μέγεθος κόκκων <math>< 2\text{mm}</math>



Εικόνα 20: «Εδαφος 2»-Μέγεθος κόκκων <math>< 2\text{mm}</math>

### 5.3.1 Πειράματα Ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch Tests)

Τα πειράματα batch πραγματοποιήθηκαν σε τριάδες. Εξετάστηκαν διάφοροι παράμετροι που πιθανόν να επηρεάζουν τα επίπεδα εξασθενούς και ολικού χρωμίου στο υπερκείμενο διάλυμα. Στην δική μας περίπτωση οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν

- Η επίδραση των επιπέδων νιτρικών ιόντων στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση των επιπέδων φωσφορικών ιόντων στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση του επιπέδου εξασθενούς χρωμίου στο νερό με το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας,
- Η επίδραση ύπαρξης συγκέντρωσης σιδήρου στο έδαφος με τρία διαφορετικά εμπορικά προϊόντα που έχουν κυρίως βάση το σίδηρο σε αναλογίες 0,5 - 1,5%.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετρούνταν το pH, διαλυμένο οξυγόνο (DO), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox) καθώς και η αγωγιμότητα.

Για τα δυο εδάφη έγιναν έλεγχοι των πιο πάνω παραμέτρων σε συνάρτηση με το χρώμιο ως εξής:

- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν μόνο απιονισμένο νερό.
- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν με νερό με συγκέντρωση νιτρικών 21mg/l.
- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν με νερό με συγκέντρωση νιτρικών 1400mg/l.
- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν με νερό με συγκέντρωση φωσφορικών 9,3mg/l.
- Μετρήσεις σε αποστειρωμένα δείγματα για να εξετασθεί η παράμετρος της μικροβιακής δραστηριότητας. Οι μετρήσεις έγιναν για την 2η και την 7η μέρα της αποστείρωσης αντίστοιχα.
- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν με νερό με αρχική συγκέντρωση χρωμίου 40μg/l.
- Μετρήσεις σε αποστειρωμένα δείγματα όπου αναμιγνυόταν με νερό με συγκέντρωση νιτρικών 1400mg/l. Οι μετρήσεις έγιναν για την 2η και 7η μέρα της αποστείρωσης αντίστοιχα.
- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος αναμιγνυόταν με νερό με συγκέντρωση νιτρικών 21mg/l και το υπερκείμενο νερό ανανεωνόταν ανά χρονικά διαστήματα.

- Μετρήσεις σε δείγματα όπου το έδαφος είχε ένα ποσοστό σιδήρου κ.β. Αυτό έγινε μόνο για το έδαφος 1.
  - ✓ 1% κ.β. Σίδηρος 1 (49.5gr έδαφος + 0.5gr Σίδηρος 1)
  - ✓ 1% κ.β. Σίδηρος 2 (49.5 gr έδαφος + 0.5 gr Σίδηρος 2)
  - ✓ 1% κ.β. Σίδηρος 3(49.5 gr έδαφος + 0.5 gr Σίδηρος 3)
  - ✓ 0.4% κ.β.Σίδηρος 3 (49.8 gr έδαφος + 0.2 gr Σίδηρος 3)
- Επιπρόσθετα για τις περιπτώσεις του EHC έγιναν μετρήσεις και με ανανέωση του υπερκείμενου διαλύματος.
- Τέλος, έγινε κλασματοποίηση για τα διαλύματα απιονισμένου νερού και τα διαλύματα νιτρικών 1400 mg/l

Για τη διερεύνηση των πιο πάνω χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 500ml. Σε κάθε στάδιο μέτρησης θα έπρεπε να γνωρίζουμε το βάρος και τον όγκο των διαλυμάτων και συνεπώς εξ αρχής μετρήθηκε το καθαρό βάρος του δοχείου. Το καθαρό βάρος κάθε φορά προέκυπτε ως η αφαίρεση του βάρους της δεδομένης χρονικής στιγμής μείον του βάρους το δοχείου που ήταν κενό. Η αναλογία εδάφους-διαλύματος κάθε φορά ήταν 1:10. Με άλλα λόγια κάθε δοχείο είχε 50gr εδάφους και 500ml διαλύματος.



Εικόνα 21: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (1)





Εικόνα 22: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (2)



Εικόνα 23: Τα batch tests των πειραμάτων για τη διερεύνηση των παραμέτρων (3)



*Εικόνα 24: Τοποθέτηση των πλαστικών δοχείων στον επωαστήρα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας*

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν απιονισμένο και συγκεκριμένης μάρκας.

Η διαδικασία ήταν ουσιαστικά η μέτρηση εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες χρονικές στιγμές μέσα σε ένα διάστημα περίπου 20 ημερών για την κάθε περίπτωση μέχρι να βρεθεί ένα σημείο ισορροπίας, δηλαδή μέχρι να σταθεροποιηθεί η συγκέντρωση.

Όλα τα πειράματα έγιναν σε τριάδες (triplicates) με μοναδική εξαίρεση τα πειράματα αποστείρωσης που έγιναν σε δυάδες (duplicates).

Σε όλες τις περιπτώσεις υπήρχαν κάποια πειράματα με την ονομασία control που ήταν ουσιαστικά αυτά τα πειράματα με τα οποία γίνονταν οι συγκρίσεις. Αυτά ήταν τα πειράματα τα στα οποία το διάλυμα ήταν μόνο απιονισμένο νερό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι γινόταν μηχανική ανάδευση 2 φορές τη μέρα ενώ όλα φυλάγονταν στον επωαστήρα σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 20 βαθμών κελσίου.

#### 5.3.1.1. Αποστείρωση

Για την αποστείρωση, χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα μπουκάλια των 500ml. Αναμιγνύοντας έδαφος με διάλυμα σε αναλογία 1:10, τα δοχεία περιείχαν 50gr εδάφους και 500ml διαλύματος και ήταν κλειστά έτσι ώστε να εμποδίζεται η διέλευση οξυγόνου στο μπουκάλι και θερμάνθηκαν για 2 ώρες για να σκοτωθούν όλοι οι μικροοργανισμοί. Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις χρωμίου, ΡΗ, διαλυμένο οξυγόνο και δυναμικό οξειδοαναγωγής την 2η και 7η μέρα της αποστείρωσης.



Εικόνα 25: Batch tests αποστείρωσης

### 5.3.1.2. Κλασματοποίηση

Η κλασματοποίηση πραγματοποιήθηκε με στόχο να εντοπιστεί εάν το εξασθενές χρώμιο που μετρήθηκε ήταν κολλοειδές ή διαλυτό. Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες 0,45μm, 30kDa και 1 KDa.

Αυτή η διαδικασία έγινε και για τα δύο εδάφη και για τις περιπτώσεις διαλύματος απιονισμένου νερού και διαλύματος νιτρικών 1400 mg/l.

Η συσκευή κλασματοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι η Amicon 8050 Stirred cell apparatus, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η συσκευή αποσυναρμολογείται πλήρως και λειτουργεί με πεπιεσμένο αέριο άζωτο (N) πίεσεως από 2,5 έως 5 bar ανάλογα τη μεμβράνη.

Το δείγμα τοποθετείται στο εσωτερικό της συσκευής και κλείνει με καπάκι, που διαθέτει βαλβίδα εκτόνωσης του αερίου. Η συσκευή πρέπει να πλένεται και να στεγνώνεται καλά, μετά το τέλος κάθε διήθησης για την αποφυγή επιμολύνσεων των δειγμάτων.

Ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διαδικασία της κλασματοποίησης απαιτεί ο χειρισμός της μεμβράνης, η οποία είναι κατασκευασμένη από polyethersulphone. Πριν από κάθε χρήση της, τοποθετούνται σε δοχείο με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά περίπου. Εφαρμόζεται στο κάτω μέρος της συσκευής κλασματοποίησης και μετά τη χρήση της, τοποθετούνται σε διάλυμα καθαρισμού για τουλάχιστον 30 λεπτά.

Το διάλυμα καθαρισμού περιέχει 0,1N NaOH και 100 mg/l NaOCl. Μετά το τέλος της διαδικασίας, ακολουθούσε έκπλυση της μεμβράνης με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, η μεμβράνη τοποθετούταν σε διάλυμα αιθανόλης με αραιώση 1/10 και φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C.



Εικόνα 26: Συσκευή παροχής αζώτου





Εικόνα 27: Τα διαλύματα όπου αποθηκεύονται οι μεμβράνες

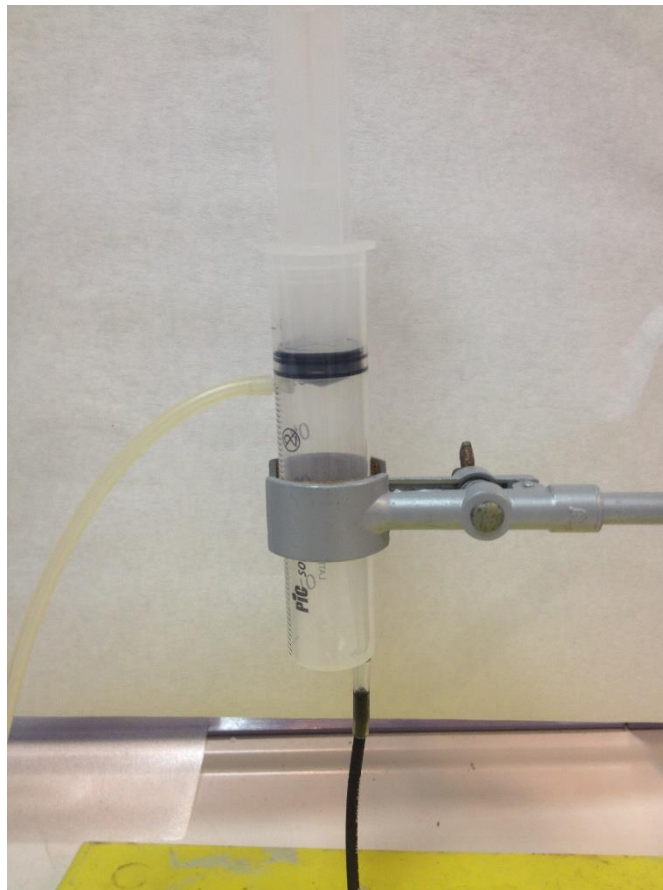


Εικόνα 28: Συσκευή κλασματοποίησης για μεμβράνες 30 kDa και 1kDa

### 5.3.2. Πειράματα Στήλης

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων στήλης χρησιμοποιήθηκαν σύριγγες εσωτερικής διαμέτρου  $d=2,75\text{cm}$ . Στο κάτω μέρος της σύριγγας τοποθετείται υαλοβάμβακας για να μην φράσσεται η οπή.

Το βάρος του εδάφους το οποίο τοποθετήθηκε μέσα στις στήλες είναι 50gr. Ο όγκος πορώδους με δοκιμές προέκυψε ότι είναι 16 ml. Το ύψος το οποίο καταλαμβάνει το έδαφος μέσα στη στήλη είναι 8,5cm.



Εικόνα 29: Η πειραματική διάταξη των στηλών

Μετά από διάφορες δοκιμές επιλέχθηκε να τοποθετούνται 50gr εδάφους μέσα στις σύριγγες με το έδαφος κατανέμεται ομοιόμορφα μέσα στη σύριγγα. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο όγκος του πορώδους που προέκυψε 16 ml ο οποίος από εδώ και πέρα θα ονομάζεται pore volume. Ο όγκος αυτός ισούται με τον όγκων των κενών του εδάφους. Με δεδομένη τη παροχή της αντλίας υπολογίζεται πόσος χρόνος χρειάζεται για να περάσει ένα pore volume.

Η αντλία αντλεί από ένα δοχείο νερό με ένα σωληνάριο, το νερό περνά μέσα από το έδαφος και βγαίνει από την οπή στο πλάι και καταλήξει σε ένα ογκομετρικό σωλήνα. Λήφθηκαν μετρήσεις για το 1, 2, 5, 10, 20 και 100 pore volume.

#### *5.3.1.1. Πειράματα σε συνεχή λειτουργία με μια στήλη διάρκειας 26 ωρών*

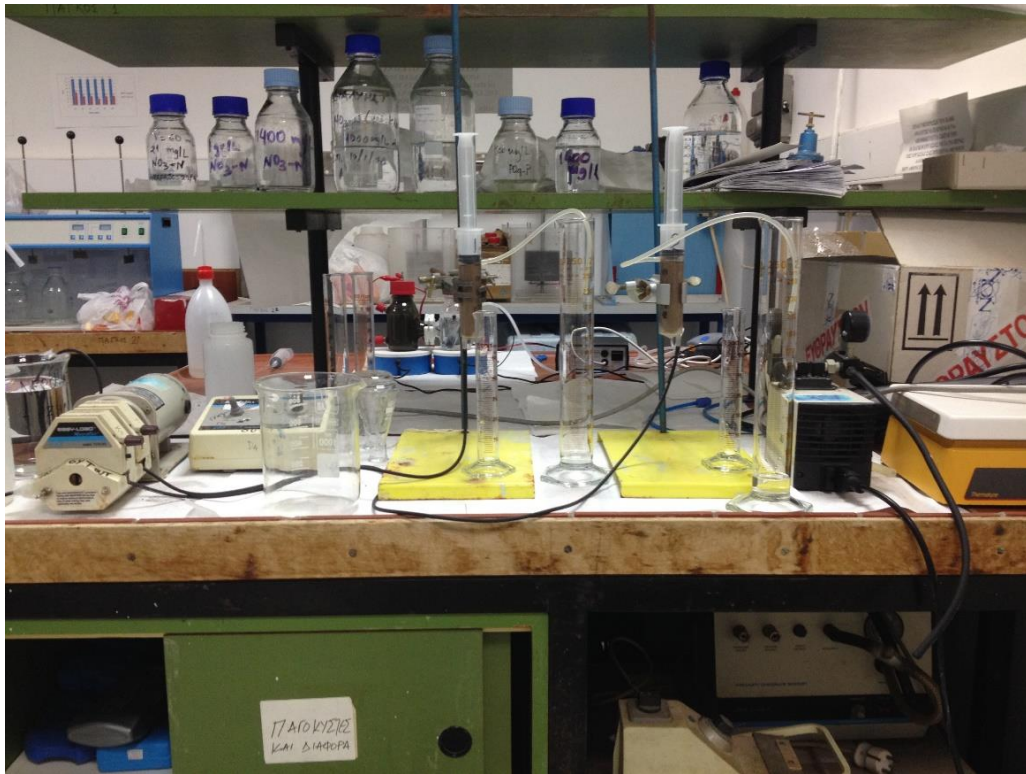
Το πρώτο σενάριο περιλαμβάνει την περίπτωση συνεχούς ροής. Με άλλα λόγια προσομοιώνεται η περίπτωση συνεχούς άρδευσης ή βροχής στο έδαφος.

Επιλέχθηκαν να εξεταστούν μερικά από τα σενάρια των batch πειραμάτων, αυτά που θεωρήθηκαν πιο ενδιαφέροντα. Αυτά είναι:

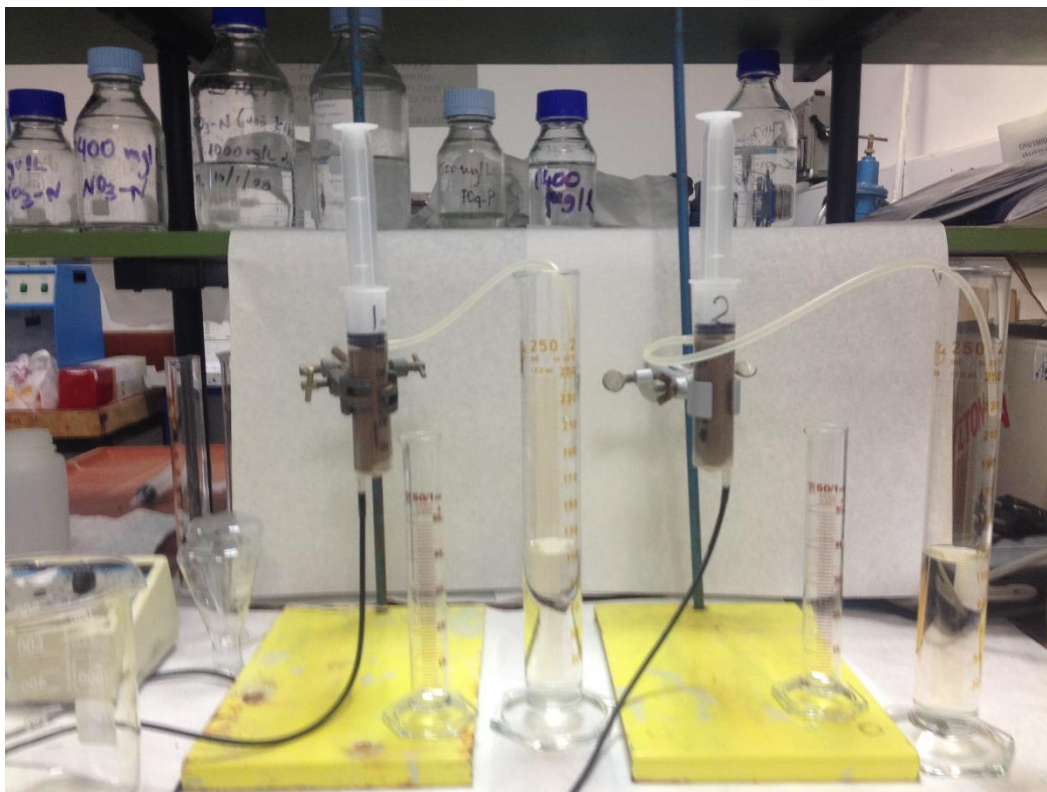
- Ροή απεσταγμένου νερού από το έδαφος,
- Ροή συγκέντρωσης νιτρικών 21mg/l,
- Ροή συγκέντρωσης νιτρικών 1400mg/l,
- Ροή συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 40mg/l,
- Ροή απιονισμένου νερού με σίδηρο EHC 1% κ.β.,
- Ροή υφάλμυρου νερού (NaCl) με TDS ίδια με την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 1400mg/l

Τα πειράματα ήταν duplicates, δηλαδή πραγματοποιούνταν σε δυάδες ενώ σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε πλέον μόνο το «έδαφος 1».





Εικόνα 30: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών(1)



Εικόνα 31: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών(2)



### 5.3.1.2. Πειράματα με διακοπτόμενη λειτουργία με μια στήλη

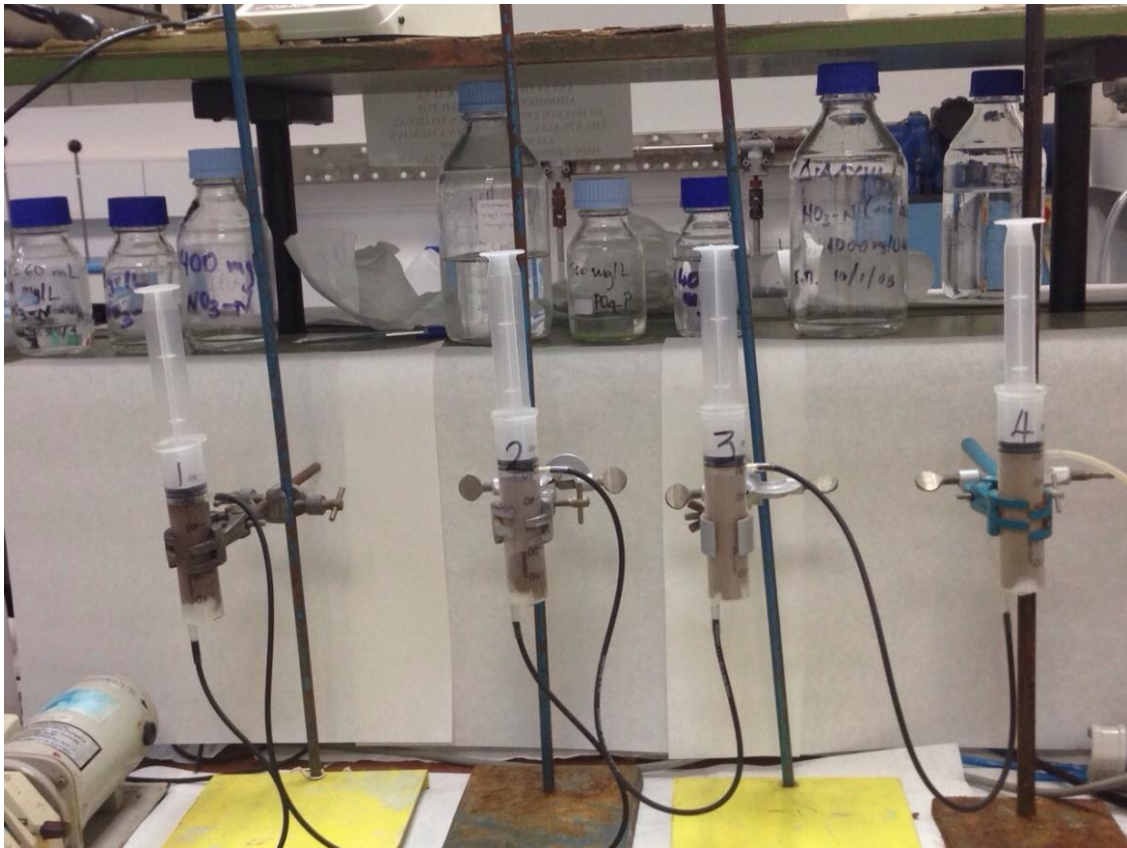
Σε αυτό το σενάριο εξετάστηκε μόνο η περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού όπου στο πείραμα αυτό πραγματοποιούνταν μετρήσεις καθημερινά σε διάστημα 8 ημερών.

### 5.3.1.3. Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 26 ωρών

Στο τρίτο σενάριο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τέσσερις στήλες εν σειρά όπως φαίνεται στις επόμενες εικόνες.



Εικόνα 32: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών εν σειρά (1)



Εικόνα 33: Η γενική πειραματική διάταξη των στηλών εν σειρά (2)

Επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι εξής περιπτώσεις:

- Ροή απεσταγμένου νερού από το έδαφος,
- Ροή διαλύματος συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 40μg/l,

Σημειώνεται ότι δεν ήταν duplicates επομένως πραγματοποιούνταν 2 μετρήσεις από κάθε δείγμα ενώ πραγματοποιήθηκε 2 φορές το κάθε πείραμα.

### 5.3.1.3. Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 4 ημερών

Σε αυτό το τελευταίο σενάριο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τέσσερις στήλες εν σειρά αλλά με μεγαλύτερη διάρκεια.

Εξετάστηκε μόνο η περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού όπου στο πείραμα αυτό πραγματοποιούνταν μετρήσεις καθημερινά σε διάστημα 4 ημερών.

## 5.4. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι τα πειράματα χωρίζονται σε 2 μεγάλες ομάδες, στα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας και στα πειράματα στήλης.

Κατά αυτόν τον τρόπο επιλέχθηκε να παρουσιαστούν τόσο το πρόγραμμα των αναλύσεων όσο και τα αποτελέσματα στο επόμενο κεφάλαιο.

Πρακτικά έγιναν πρώτα τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας ώστε να γίνει μια πρώτη διερεύνηση των συνθηκών που επικρατούν και η εξαγωγή των γενικών συμπερασμάτων και στη συνέχεια τα πειράματα στήλης επιβεβαίωσαν τα αρχικά συμπεράσματα ενώ έδωσαν συμπεράσματα πιο συγκεκριμένα.

### 5.4.1. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (Batch Tests)

Για την περίπτωση των batch πειραμάτων το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων είχε ως εξής:

- Εξασθενές χρώμιο: τρεις φορές την εβδομάδα γίνονταν χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου
- pH, Redox, DO, αγωγιμότητα, θερμοκρασία: μέτρηση σχεδόν σε καθημερινή βάση των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν
- Μέτρηση COD: Το διαλυτό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο κρίθηκε σκόπιμο να μετρηθεί τρεις φορές σε κάθε batch πείραμα, στην αρχή μέση και τέλος
- Μέτρηση φωσφορικών ιόντων: Μετρήθηκε μια φορά στην αρχή και μια φορά στο τέλος των batch πειραμάτων
- Μέτρηση Νιτρικών ιόντων: Μετρήθηκαν 2 φορές την εβδομάδα
- Μέτρηση TSS: Η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών έγινε μια φορά για κάθε batch πείραμα
- Μέτρηση Ολικού Χρωμίου: Μετρήθηκαν μια φορά καθ όλη τη διάρκεια των πειραμάτων
- Μέτρηση δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου: Μετρήθηκαν μια φορά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι αναλύσεις, η συχνότητά τους και ο στόχος τους.

Πίνακας 30: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας

Παράμετρος	Συχνότητα	Σκοπός
<b>pH, Redox, Do, αγωγιμότητα, θερμοκρασία</b>	Καθημερινά	Έλεγχος διατήρησης επιθυμητών συνθηκών
<b>Εξασθενές χρώμιο</b>	3 φορές/εβδομάδα	Έκλυση εξασθενούς χρωμίου
<b>Διαλυτό COD</b>	3 φορές/περίπτωση	Έλεγχος κατανάλωσης τροφής
<b>Φωσφορικά ιόντα</b>	2 φορές/περίπτωση	Έλεγχος συγκέντρωσης και μοίρας των ανταγωνιστικών ιόντων
<b>Νιτρικά ιόντα</b>	2 φορές/περίπτωση	Έλεγχος συγκέντρωσης και μοίρας των ανταγωνιστικών ιόντων
<b>TSS</b>	1 φορά/περίπτωση	Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών
<b>Ολικό χρώμιο</b>	1 φορά	Προσδιορισμός ολικού χρωμίου σε συνάρτηση με το εξασθενές χρώμιο
<b>Δισθενής και Τρισθενής Σίδηρος</b>	1 φορά	Προσδιορισμός συγκέντρωσης δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου

5.4.2. Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων για τα πειράματα στήλης  
Για την περίπτωση των πειραμάτων στήλης το πρόγραμμα των εργαστηριακών αναλύσεων είχε ως εξής:

- Εξασθενές χρώμιο: οι μετρήσεις γίνονταν σε συγκεκριμένους κύκλους όγκων πορώδους (pore volume)
- pH, Redox, DO, αγωγιμότητα, θερμοκρασία: οι μετρήσεις σε αυτήν την περίπτωση γίνονταν μεταξύ των κύκλων όγκου πορώδους για τους οποίους γίνονταν χημικές αναλύσεις για το εξασθενές χρώμιο

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται οι εργαστηριακές αναλύσεις αναλόγως των διαφόρων περιπτώσεων.

*Πίνακας 31: Πρόγραμμα εργαστηριακών μετρήσεων για τα πειράματα στήλης*

<b>A/A</b>	<b>Περιγραφή</b>	<b>Αριθμός Pore volume όπου μετράται το εξασθενές χρώμιο και οι υπόλοιπες παράμετροι</b>
<b>1</b>	Πειράματα σε συνεχή λειτουργία με μια στήλη διάρκειας 26 ωρών	1,2,5,10,20,85
<b>2</b>	Πειράματα με διακοπτόμενη λειτουργία με μια στήλη	1,2,5 καθημερινά για 8 μέρες
<b>3</b>	Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 26 ωρών	1,2,5,10,20,85
<b>4</b>	Πειράματα συνεχούς λειτουργίας με 4 στήλες εν σειρά διάρκειας 6 ημερών	1,2,5,10,20,75, 150, 255, 370, 455

## 5.5. Αναλυτικές Μέθοδοι Προσδιορισμού των Λειτουργικών Παραμέτρων

### 5.5.1 Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου

Το εξασθενές χρώμιο συναντάται κατά κανόνα σε διαλυτή μορφή, γι' αυτό και ο προσδιορισμός του γίνονταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού, σχεδόν σε καθημερινή βάση. Αυτή ήταν και η κύρια χημική ανάλυση της παρούσας διπλωματικής.

Ο στόχος της παρούσας μέτρησης ήταν ο εντοπισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και της διακύμανσης αυτού στα συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Ο πρώτος ήταν με χρήση αντιδραστηρίων της Hach και ο δεύτερος με τη μέθοδο «carbazide».

Και στους δύο τρόπους η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου με την ουσία diphenylcarbazide σε όξινο πάντα περιβάλλον που δίνουν ένα χρώμα ροζ μέχρι κόκκινο αναλόγως της συγκέντρωσης. Στην κάθε περίπτωση γίνεται προσπάθεια εξήγησης της «χημείας» που λαμβάνει χώρα.

#### 5.5.1.1. Μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου με χρήση της Hach

Γίνεται με τη χρήση αντιδραστηρίων της Hach με κωδικό LCK 313 για εύρη τιμών 0,03-1,00 mg/L.



Εικόνα 34: Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου με τη HACH

Η εταιρεία hach αναφέρει και δημοσιεύει μια λίστα στην οποία δίνει τις ανώτατες τιμές συγκεντρώσεων διαφόρων χημικών ενώσεων οι οποίες όταν ανήκουν στα όρια δεν επηρεάζουν τη μέτρηση. Σε αντίθετη περίπτωση η μέτρηση δε θεωρείται αξιόπιστη.

Παρατίθεται στη συνέχεια ο πίνακας:

Πίνακας 32: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση του δισθενούς/τριθενούς σιδήρου

Χημική Ένωση	Ανώτατο Όριο Συγκέντρωσης
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2000mg/l
Na <sup>+</sup>	2000mg/l
K <sup>+</sup>	2000mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2000mg/l
Cl <sup>-</sup>	1000mg/l
Ca <sup>2+</sup>	125mg/l
Mg <sup>2+</sup>	100mg/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100mg/l
Zn <sup>2+</sup>	50mg/l
Ni <sup>2+</sup>	50mg/l
Co <sup>2+</sup>	50mg/l
Cd <sup>2+</sup>	50mg/l
Pb <sup>2+</sup>	25mg/l
Cu <sup>2+</sup>	10mg/l
Fe <sup>3+</sup>	10mg/l
Ag <sup>+</sup>	5mg/l
Sn <sup>2+</sup>	1mg/l

Όπως επίσης αναφέρει το δείγμα πρέπει να είναι και ελεύθερο από θολότητα.

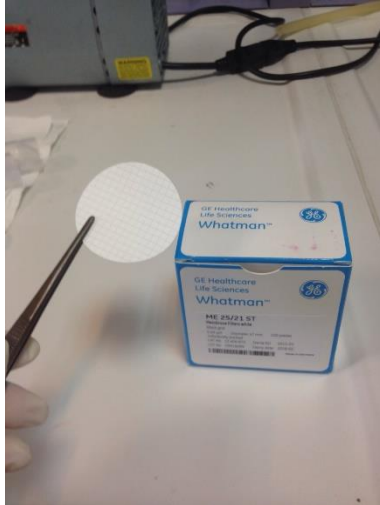
Αυτά που χρησιμοποιούνται:

- ✓ Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, Hach Lange με κωδικό LCK 313.
- ✓ Membrane filter με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου είναι αυτή που περιγράφεται στη συνέχεια:

1. Τα δείγματα αρχικά, διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού και με τη χρήση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm.





Εικόνα 35: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ , που χρησιμοποιούνταν για τη διήθηση των δειγμάτων.

2. Στη συνέχεια, σε κάθε φιαλίδιο της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, εισάγονται 4 mL από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και σε ένα φιαλίδιο 4 mL απιονισμένου νερού για το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 36: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού  $\text{Cr(VI)}$ , με αντίστοιχο εύρος τιμών από 5 έως 250  $\mu\text{g/l}$ .

Ακολούθως, το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$ ) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazone το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το εξασθενές χρώμιο.





Εικόνα 37: φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα

3. Μετά, το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρεται σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης.



Εικόνα 38: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνται για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων.

Τέλος, οι κυψελίδες καθαρίζονται με μαλακό πανί για την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να βρίσκονται στην επιφάνεια των κυψελίδων και να επηρεάζουν τη μέτρηση.

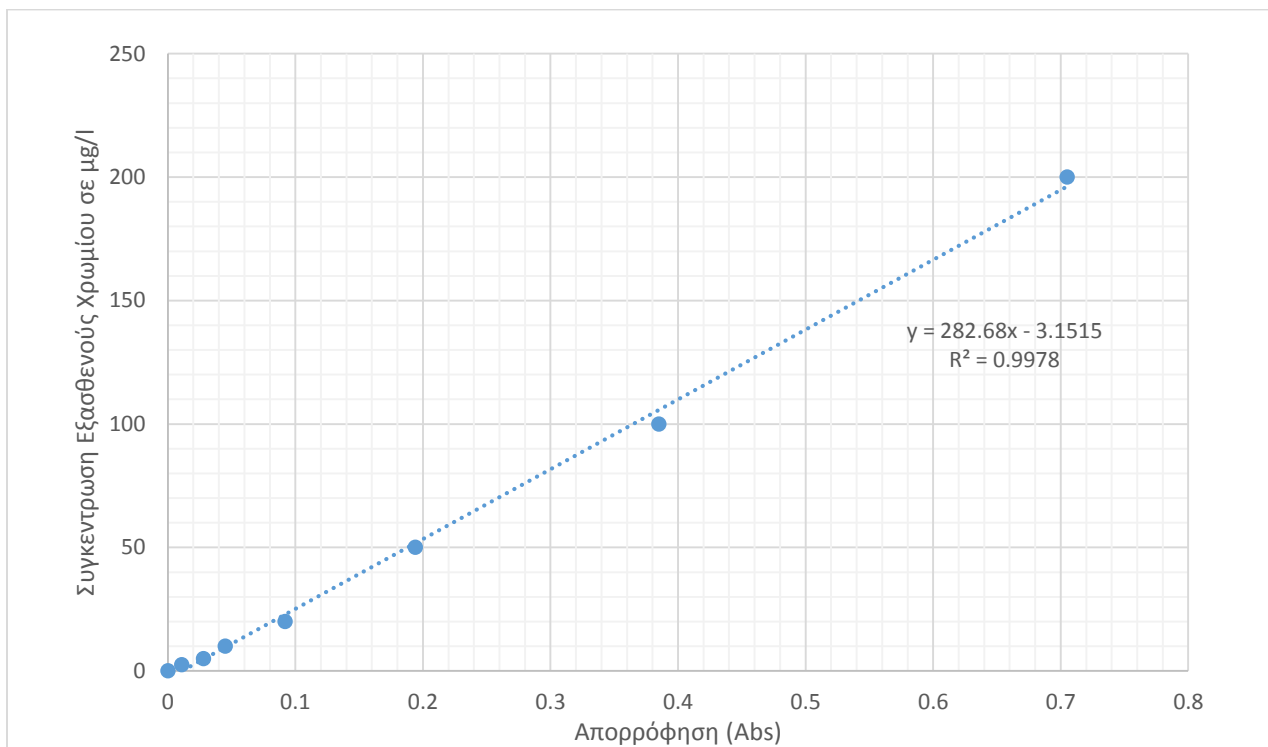
Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνεται με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800, σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.

Αναλυτικότερα, στο φασματοφωτόμετρο τοποθετείται πρώτη κατά σειρά η κυψελίδα με το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός και στη συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες με τα υπόλοιπα δείγματα και μετριέται η απορρόφησή τους.



Εικόνα 39: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου του δείγματος θα πρέπει να κατασκευαστεί μια καμπύλη βαθμονόμησης. Με πρότυπο νερό με εξασθενές χρώμιο της HACH συγκέντρωσης 1000 mg/l δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 5 - 250 µg/l, η οποία και φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 6: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου, για εύρος τιμών από 5 έως 250µg/L

Σύμφωνα λοιπόν με την πιο πάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει η ακόλουθη σχέση, σύμφωνα με την οποία υπολογίζουμε πλέον σε όλες τις μετρήσεις τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε κάθε δείγμα:

$$\text{Cr(VI)} = 282.68 * \text{Abs} - 3.1515$$

Όπου Abs είναι η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, υπήρξαν δείγματα των οποίων οι τιμές συγκέντρωσης Cr(VI) ήταν μικρότερες από το κάτω όριο της καμπύλης βαθμονόμησης, δηλαδή μικρότερες από 5  $\mu\text{g Cr(VI) /l}$ . Αυτές οι τιμές έγιναν 2,5 $\mu\text{g/l}$  σαν στατιστική επεξεργασία.

#### 5.5.1.2. Μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου με τη μέθοδο Carbazide

Η μέθοδος αυτή απαιτεί 7.5 ml διηθημένου υπερκείμενου διαλύματος πάλι από τη μεμβράνη των 45 $\mu\text{m}$ .

Αυτά που χρησιμοποιούνται:

- ✓ ογκομετρικές φιάλες των 10ml
- ✓ 1 ml θειικού οξέος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M
- ✓ τοποθετούνται 1 ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- ✓ 0,2 mL carbazide
- ✓ Membrane filter με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Τοποθετούνται 7.5 ml διηθημένου υπερκείμενου διαλύματος σε ογκομετρικές φιάλες των 10 mL

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση υπάρχει μια ογκομετρική φιάλη στην οποία βρίσκεται το «τυφλό» δείγμα όπου τοποθετούνται σε αυτήν 7.5 ml απεσταγμένου νερού.

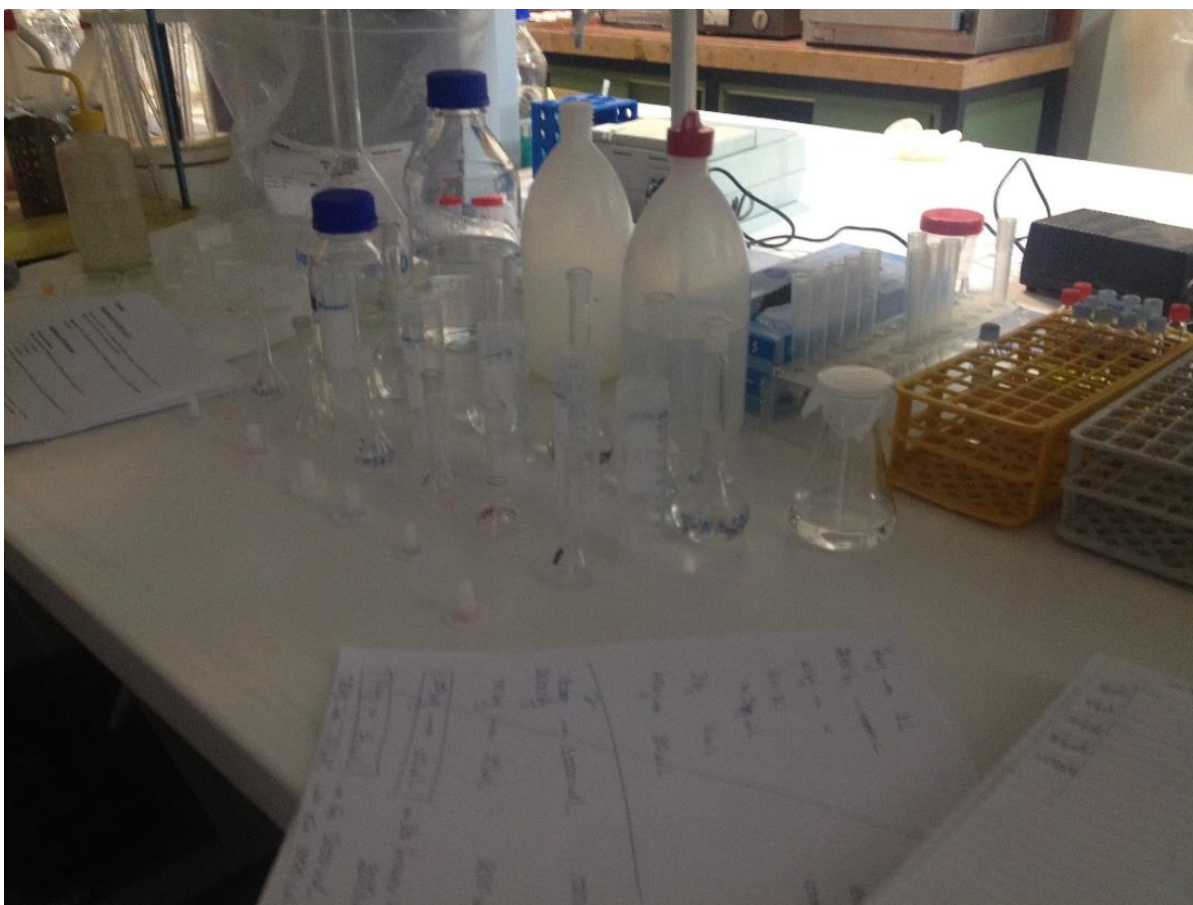
2. Στη συνέχεια σε όλες τις σφαιρικές φιάλες τοποθετείται 1 ml θειικού οξέος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.
3. Ακολούθως τοποθετούνται 1 ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
4. Τέλος, τοποθετούνται 0,2 mL carbazide και 0,3 mL απιονισμένου νερού.
5. Γίνεται καλή ανακίνηση και μετά από χρόνο 15 min μετριέται η απορρόφηση.
6. Χρήση φασμαφωτόμετρου
  - Επιλέγουμε «Απλό Μήκος Κύματος».
  - Σε περίπτωση που πάνω δεξιά η τιμή δεν είναι 543 nm, πηγαίνουμε :
    1. Επιλογές
    2. λ
    3. Πληκτρολογούμε 543 (nm)
  - Βάζουμε πρώτα το blank και πατάμε «Τυφλό».

- Μετά το blank, βάζουμε το κάθε δείγμα και πατάμε «Μέτρηση».

Το carbazide είναι ουσιαστικά ένα διάλυμα το οποίο φυλάσσεται στο ψυγείο ενώ δεν πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με το φως.

Παρασκευάζεται ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία :

1. Ζυγίζουμε 0,125 gr από το Carbazide (είναι σκόνη που πρέπει να φυλάσσεται στο ψυγείο και δεν πρέπει να τη βλέπει ο ήλιος).
2. Βάζουμε τα 0,125 gr της σκόνης Carbazide που ζυγίσαμε σε σφαιρική φιάλη των 25 mL.
3. Συμπληρώνουμε με ακετόνη στη φιάλη μέχρι να φτάσουμε τα 25 mL.
4. Αναδεύουμε μέχρι να διαλυθεί η σκόνη Carbazide (2 - 3 mins).



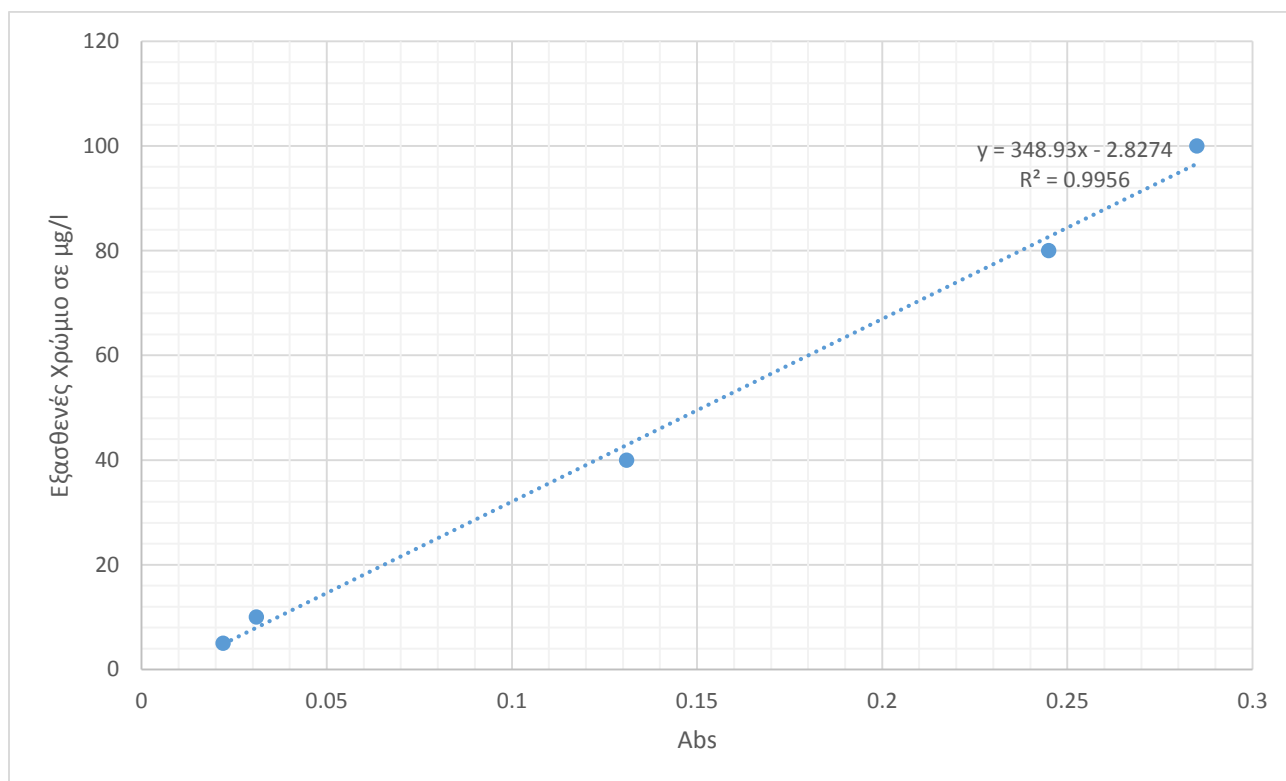
*Εικόνα 40: Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου με την μέθοδο Carbazide*

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου του δείγματος θα πρέπει να κατασκευαστεί μια καμπύλη βαθμονόμησης όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Με

πρότυπο νερό με εξασθενές χρώμο διαφόρων συγκεντρώσεων δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 10 – 100 µg/l, η οποία και φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Πίνακας 33: Μέτρηση απορρόφησης για διάφορα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου

µg/l	ABS
5	0.022
10	0.031
40	0.131
80	0.245
100	0.285



Διάγραμμα 7: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου, για εύρος τιμών από 10 έως 100µg/L

Με μελέτη των περιπτώσεων επαναληψιμότητας παρατηρήθηκε πώς στα 5µg/l δεν υπήρξε καθόλου καλή μέτρηση ενώ στα 10µg/l ο συντελεστής μεταβλητότητας προέκυψε 18%, μια τιμή αρκετά καλή.

Σύμφωνα λοιπόν με την πιο πάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει η ακόλουθη σχέση, σύμφωνα με την οποία υπολογίζουμε πλέον σε όλες τις μετρήσεις τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε κάθε δείγμα:

$$\text{Cr(VI)}\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}\right) = 348.93 * \text{Abs} - 2.8274$$

Όπου Abs είναι η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, υπήρξαν δείγματα των οποίων οι τιμές συγκέντρωσης Cr(VI) ήταν μικρότερες από το κάτω όριο της καμπύλης βαθμονόμησης, δηλαδή μικρότερες από 10 μg Cr(VI) /l. Αυτές οι τιμές έγιναν 5 μg/l σαν στατιστική επεξεργασία.

## 5.5.2. Μέτρηση Ολικού Χρωμίου

### 5.5.2.1 Γενικά

Το ολικό διαλυτό χρώμιο θεωρείται πως αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό κάθε συστήματος και είναι το άθροισμα της διαλυτής φάσης του τρισθενούς χρωμίου (υπολειμματικού Cr<sup>3+</sup>) που δεν έχει προσροφηθεί ή κατακρημνιστεί και κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του εξασθενές χρώμιο που είναι σε διαλυτή φάση. Η ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που παραμένει στη διαλυτή φάση υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου από το ολικό διαλυτό χρώμιο, δηλαδή

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{sol}} = [\text{TCr}]_{\text{sol}} - [\text{Cr}^{6+}]_{\text{sol}}$$

Το υπολειμματικό τρισθενές χρώμιο που βρίσκεται σε διάλυμα αποτελεί δείκτη της ικανότητας προσρόφησης ή/και κατακρήμνισής του.

Σκοπός της εν λόγω μέτρησης είναι να υπολογιστεί το ποσοστό ολικού διαλυτού χρωμίου έναντι του εξασθενούς χρωμίου και συνεπώς να υπολογιστεί η συγκέντρωση του τρισθενούς διαλυτού χρωμίου στα batch πειράματα.

### 5.5.2.2 Πειραματική διαδικασία

Ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής έγινε με χρήση των ίδιων αντιδραστηρίων της αυτών που χρησιμοποιήθηκαν και για τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου:

Αυτά που χρησιμοποιούνται:

- ✓ Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, Hach Lange με κωδικό LCK 313.
- ✓ Membrane filter με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου είναι αυτή που περιγράφεται στη συνέχεια:

1. Τα δείγματα αρχικά, διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού και με τη χρήση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ .



Εικόνα 41: Απεικόνιση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ , που χρησιμοποιούνταν για τη διήθηση των δειγμάτων.

2. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στα αντιδραστήρια της hach και αναποδογυρίζεται το καπάκι το οποίο και αποτελεί αντιδραστήριο. Ανάγεται το τρισθενές χρώμο σε εξασθενές κατά αυτόν τον τρόπο.
3. Αφήνονται μια ώρα στους 100 βαθμούς κελσίου



Εικόνα 42: Συσκευή όπου τοποθετείται το αντιδραστήριο για μια ώρα στους 100 βαθμούς κελσίου



4. Αλλάζουμε το καπάκι, βάζουμε αυτό που χρησιμοποιούμε και για το εξασθενές χρώμιο.
5. Στη συνέχεια, σε κάθε φιαλίδιο της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, εισάγονται 4 mL από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και σε ένα φιαλίδιο 4 mL απιονισμένου νερού για το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 43: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού Cr(VI), με αντίστοιχο εύρος τιμών από 5 έως 250  $\mu\text{g/l}$ .

Ακολούθως, το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$ ) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazone το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 44: φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange, με περιεχόμενο δείγμα

6. Μετά, το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρεται σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης.





Εικόνα 45: Απεικόνιση των πλαστικών κυψελίδων που χρησιμοποιούνται για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Cr(VI) των δειγμάτων.

Τέλος, οι κυψελίδες καθαρίζονται με μαλακό πανί για την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να βρίσκονται στην επιφάνεια των κυψελίδων και να επηρεάζουν τη μέτρηση.

Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνεται με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800, σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.

Αναλυτικότερα, στο φασματοφωτόμετρο τοποθετείται πρώτη κατά σειρά η κυψελίδα με το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός και στη συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες με τα υπόλοιπα δείγματα και μετριέται η απορρόφησή τους.



Εικόνα 46: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο

### 5.5.3. Μέτρηση διαλυτού COD

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD: Chemical Oxygen Demand) χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε λύματα επειδή είναι εύκολο να μετρηθεί.

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.

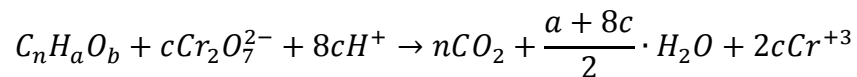
### 5.5.3.1. Μέθοδος μέτρησης COD

Η μέτρηση του COD, μια διαδικασία με διάρκεια 2 ωρών, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% θειικό οξύ  $H_2SO_4$ ), σε θερμοκρασία  $150^\circ C$  και με παρουσία θειικού άργυρου  $Ag_2SO_4$ , που λειτουργεί ως καταλύτης και προστίθεται ουσιαστικά για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις είναι δυνατόν να οξειδώνονται σε  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , και το διχρωμικό ανιόν  $Cr^{+6}$  (πορτοκαλί) σε χρωμικό  $Cr^{+3}$  (πράσινο).

Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοδιασπώμενες είτε όχι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD: Biochemical Oxygen Demand). Αυτό συμβαίνει διότι το BOD προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπώμενο.

Οι μόνες ενώσεις που είναι δυνατόν να παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι τα πτητικά οργανικά οξέα τα οποία λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται  $Ag_2SO_4$ .

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD έχει ως εξής:



Όπου  $c = 2/3 n + a/6 - b/3$

Η μέτρηση του διαλυτού COD ουσιαστικά στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που δίνεται και προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται:

1. Συσκευή χώνευσης των φιαλιδίων του COD
2. Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο  $Ag_2SO_4$  και θειικό υδράργυρο ( $HgSO_4$ ).
3. Πιπέττα μεταβλητού όγκου. Στην περίπτωση μας χρειάζονται 2ml υπερκείμενου διαλύματος.
4. Μεμβράνες 0,45μm και συσκευή αντλίας κενού

5. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2800.

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, τα δείγματα, αρχικά, διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45 μm, με στόχο να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως περιέχονται στο διάλυμα. Το διαλυτό COD προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για συγκεντρώσεις από 15 έως 150 mg COD /l, της εταιρίας Hach Lange, με κωδικό LCK 314.

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD έχει ως εξής:

1. Αρχικά, γίνεται διήθηση του διαλύματος με χρήση μεμβρανών 0,45 μm.
2. Ακολούθως, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονται 2 mL από το επιθυμητό δείγμα και κλείνονται με προσοχή. Η αντίδραση είναι αρκετά εξώθερμη, συνεπώς θα πρέπει κανείς να είναι αρκετά προσεκτικός.
3. Στη συνέχεια, τα όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιέχει απιονισμένο νερό και αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank), τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150 °C για 2 hrs.
4. Μετά την πάροδο των 2 ωρών, τα δείγματα απομακρύνονται από το χωνευτή και αφήνονται σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.
5. Ακολούθως, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2800, ρυθμίζεται ώστε να μετράει σε μήκος κύματος (λ) ίσο με 448 nm.
6. Έπειτα, τα φιαλίδια σκουπίζονται με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρεάζουν τη μέτρηση.
7. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνται τα υπόλοιπα δείγματα και μετρείται η απορρόφηση τους.



Εικόνα 47: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 314, που χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού COD, με αντίστοιχο εύρος τιμών από 15 έως 150 mg/l.

#### 5.5.4. Μέτρηση νιτρικών ιόντων

Για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου διηθείται η κατάλληλη ποσότητα δείγματος από μεμβράνες με μέγεθος πόρων 0,45 μm με τη βοήθεια αντλίας κενού.

Αυτά που χρησιμοποιούνται:

- ✓ Φιαλίδια με αντιδραστήρια νιτρικών, Hach Lange με κωδικό LCK 339..
- ✓ Membrane filter με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD έχει ως εξής:

1. Αρχικά, γίνεται διήθηση του διαλύματος με χρήση μεμβρανών 0,45 μm.
2. Εισάγονται μέσα στο φιαλίδιο 1 mL διηθημένου δείγματος και 0,2 mL του διαλύματος που εμπεριέχεται στη συσκευασία της Hach.
3. Στη συνέχεια, όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιέχει απιονισμένο νερό και αποτελεί το τυφλό δείγμα (blank) ανακινούνται καλά
4. Μετά την πάροδο των 15 λεπτών, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2800, ρυθμίζεται ώστε να μετράει σε μήκος κύματος (λ) ίσο με 448 nm.

5. Ακολουθως, τα φιαλίδια σκουπίζονται με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρεάζουν τη μέτρηση.
6. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνται τα υπόλοιπα δείγματα και μετρείται η απορρόφηση τους.

Το εύρος τιμών που μετράται είναι μεταξύ 0,23-13,50 mg/L NO<sub>3</sub>-N. Συνεπώς θα πρέπει να γίνει αραιώση σε περίπτωση μεγαλύτερης συγκέντρωσης.

Στην παρούσα διπλωματική οι αραιώσεις που έγιναν είναι:

1. Για το διάλυμα με συγκέντρωση νιτρικών 21mg/l έγινε αραιώση 1:2
2. Για το διάλυμα με συγκέντρωση νιτρικών 1400mg/l έγινε αραιώση 1:200



Εικόνα 48: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων, με αντίστοιχο εύρος τιμών από 0,23 έως 13,5 mg/l.

Η εταιρεία hach αναφέρει και δημοσιεύει μια λίστα στην οποία δίνει τις ανώτατες τιμές συγκεντρώσεων διαφόρων χημικών ενώσεων οι οποίες όταν ανήκουν στα όρια δεν επηρεάζουν τη μέτρηση. Σε αντίθετη περίπτωση η μέτρηση δε θεωρείται αξιόπιστη.

Παρατίθεται στη συνέχεια ο πίνακας:

Πίνακας 34: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση των νιτρικών ιόντων

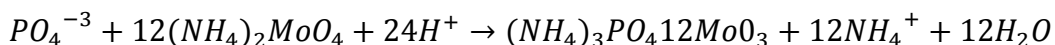
Χημική Ένωση	Ανώτατο Όριο Συγκέντρωσης
Cl <sup>-</sup>	500mg/l
Na <sup>+</sup>	500mg/l
K <sup>+</sup>	500mg/l
Ag <sup>+</sup>	100mg/l
Pb <sup>2+</sup>	50mg/l
Zn <sup>2+</sup>	50mg/l
Ni <sup>2+</sup>	50mg/l
Fe <sup>3+</sup>	50mg/l
Cd <sup>2+</sup>	50mg/l
Sn <sup>2+</sup>	50mg/l
Ca <sup>2+</sup>	50mg/l
Cu <sup>2+</sup>	50mg/l
Co <sup>2+</sup>	10mg/l
Fe <sup>2+</sup>	10mg/l
Cr <sup>6+</sup>	5mg/l

Όπως επίσης αναφέρει το δείγμα πρέπει να είναι διαυγές, δηλαδή να μην περιέχει χρώμα, όπως επίσης να είναι και ελεύθερο από θολότητα.

### 5.5.5. Μέθοδος Μέτρησης διαλυτού φωσφόρου

#### 5.5.5.1 Η μέθοδος του ασκορβικού οξέος

Η συγκέντρωση του ορθοφωσφορικών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Το μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl ttrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση (ammonium phosphomolybdate), σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



Ακολούθως η παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο όταν αντιδράσει με τα ορθοφωσφορικά και δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Μετά το τέλος της μεθόδου ασκορβικού

οξέος, μετράται η συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στο διάλυμα με τη φασματοφωτομετρική ανάλυση.

#### 5.5.5.2 Η μέτρηση του διαλυτού φωσφόρου

Ο εξοπλισμός που απαιτείται για τον προσδιορισμό του διαλυτού φωσφόρου είναι:

- ✓ Φασματοφωτόμετρο UV/Vis, Hitachi, Model U-2001
- ✓ Γυάλινες κωνικές φιάλες 125 ml
- ✓ Γυάλινα Σιφώνια 1,2,5,10 ml
- ✓ Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες 50, 100 ml
- ✓ Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός METTLER TOLEDO AB204-S

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του διαλυτού φωσφόρου είναι τα εξής:

1. Αρχικώς θα πρέπει να κατασκευαστούν κάποια διαλύματα όσον αφορά τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Τα αντιδραστήρια αυτά είναι:
  - Θειικό οξύ 5N
  - Potassium antimonyl ttrate
  - Ammonium molybdate
  - Ασκορβικό οξύ

Θειικό οξύ 5N : Διαλύουμε 70ml πυκνό θειικό οξύ σε 500ml απιονισμένο νερό

Antimony potassium tartrate solution: Διαλύουμε 1,3715 gr  $K(SbO)C_4H_4O_4 \cdot 4H_2O$  σε 400 ml απιονισμένο νερό και αραιώνουμε μέχρι τα 500ml σε ογκομετρική φιάλη. Αποθηκεύουμε σε γυάλινο δοχείο με γυάλινο καπάκι.

Ammonium molybdate solution: Διαλύουμε 20gr  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 1/2H_2O$  σε 500 ml απιονισμένο νερό. Αποθηκεύουμε σε γυάλινο δοχείο με γυάλινο καπάκι.

Ασκορβικό οξύ, 0,1 M: Διαλύουμε 1,76 gr ασκορβικού οξέος σε 100ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα είναι σταθερό για μια βδομάδα στους 4 °C.

Τα αντιδραστήρια αναμιγνύονται σύμφωνα με την ακόλουθη αναλογία και σειρά: 50 mL 5N  $H_2SO_4$ , 5 mL potassium antimonyl ttrate, 15 mL ammonium molybdate και 30 mL ασκορβικό οξύ.

Το μείγμα είναι σταθερό για 4 ώρες.

2. Από τα δείγματα με αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων 9,3mg/l συλλέγονται 10ml από το υπερκείμενο διάλυμα και διηθούνται με χρήση μεμβρανών των 0,45μm και στη συνέχεια τοποθετούνται σε κωνική φιάλη.
3. Στη συνέχεια προστίθενται 8 mL από τα ανάμικτα αντιδραστήρια.
4. Γίνεται καλή ανακίνηση για 1 λεπτό.

5. Ακολούθως, για 10 με 20 λεπτά το διάλυμα αφήνεται να ηρεμίσει ενώ σε αυτό το χρονικό διάστημα γίνεται και ο χρωματισμός του δείγματος (αποχρώσεις του μπλε)
6. Κατόπιν γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος με μήκος κύματος  $\lambda = 880$  nm χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 49: Φασματοφωτόμετρο ορατού -UV

Παράλληλα με τα δείγματα υπάρχει πάντα και ένα τυφλό (Blank) στο οποίο τοποθετούνται τα αντιδραστήρια. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φωσφόρου για τιμές φωσφόρου 0,1-1 mg P/L. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του φωσφόρου τόσο πιο έντονο είναι το μπλε.

Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της τιμής του διαλυτού φωσφόρου στα μετρούμενα δείγματα κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου και είναι όπως σε όλες τις περιπτώσεις της μορφής:

$$[TP]_{sol} \left( \frac{mg}{l} \right) = a * (Abs_{\deltaειγματος} - Abs_{blank}) + b$$





Εικόνα 50: Η απόχρωση του διαλύματος (υποκίτρινη) όταν περιέχει τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο του ασκορβικού οξέος (αριστερά) και η απόχρωση του διαλύματος (μπλε) όταν έρθουν σε επαφή με τον P (δεξιά) (Averill and Eldredge, 2005).

### 5.5.5.3 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

Ο προσδιορισμός της μέτρησης του φωσφόρου γίνεται με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού-UV. Το φασματοφωτόμετρο είναι ουσιαστικά η εξέλιξη του χρωματοφωτόμετρου. Το πρώτο κομμάτι του φασματοφωτόμετρου, αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο κομμάτι είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος  $\lambda$  από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας έτσι στο τρίτο κομμάτι μονοχρωματική ακτινοβολία. Το τρίτο είναι αυτό εκείνο το κομμάτι στο οποίο τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και στο τέλος υπάρχει ακόμη ένα κομμάτι που είναι ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά περνά διαμέσου του δείγματος αλλά δεν απορροφάται.

Κάποια μόρια όταν ακτινοβολούνται, απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας/ του φωτός. Αυτή η διεργασία συμβαίνει σε συγκεκριμένα μήκη κύματος διαφορετικά σε κάθε περίπτωση. Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στη δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερη ακτινοβολία απορροφάται. Συνεπώς μετρώντας τη διαφορά της ποσότητας του φωτός, με και χωρίς τα προς μέτρηση μόρια είναι δυνατόν να εκτιμηθεί με μεγάλη ακρίβεια η ποσότητα τους.

Όταν μιλάμε για σκούρο διάλυμα τότε εννοούμε πυκνό διάλυμα ενώ όταν είναι ανοικτόχρωμο μιλάμε για αραιό διάλυμα. Η μεθοδολογία από την αρχή περιλαμβάνει μια σειρά από πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 1, 3, 5, 10 ppm (αναλόγως της συγκέντρωσης που αναμένουμε στο πείραμα). Με αυτήν τη σειρά μπορεί πλέον να συγκριθεί ένα άγνωστο διάλυμα και να εντοπιστεί η συγκέντρωσή του.

Με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου, κατασκευάζεται μια καμπύλη που συνδέει τις συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων με τους αριθμούς που δίνει το μηχάνημα σε όρους απορρόφησης (το ποσοστό του φωτός που πέρασε (διαπερατότητα % (T% από το transmission) ή το λογάριθμο της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS από το absorbance)). Έτσι με οπότε με απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς μπορεί να εξαχθεί ακριβές αποτέλεσμα.

Συγκεκριμένα, διαπερατότητα ορίζεται ως ο λόγος του φωτός που διέρχεται προς το ποσό του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια και εκφράζει το ποσό της μη απορροφούμενης ακτινοβολίας κατά τη δίοδο της από το διάλυμα της ουσίας (παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1). Η απορρόφηση (A) αυξάνεται όταν αυξηθεί η συγκέντρωση της έγχρωμης ουσίας στο διάλυμα και με την αύξηση του μήκους διαδρομής του φωτός στο διάλυμα. Τα παραπάνω εκφράζουν το νόμο των Beer και Lambert:

$$A = \epsilon l * c * l$$

Όπου,

A η απορρόφηση του διαλύματος.

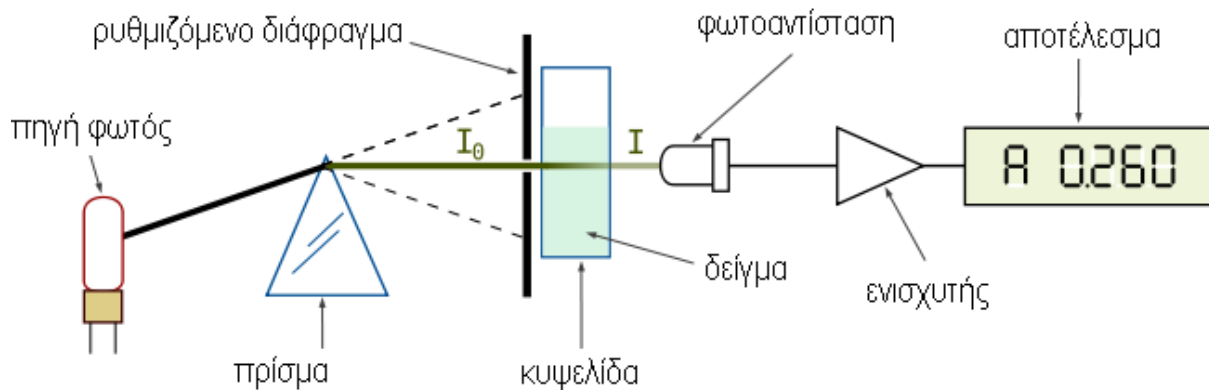
$\epsilon l$  ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και είναι χαρακτηριστικός για την ουσία για ορισμένο μήκος κύματος  $\lambda$  και ορισμένη θερμοκρασία (l/mol.cm).

c η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/l.

L το μήκος διαδρομής του φωτός στο διάλυμα της ουσίας σε cm.

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε εκείνο το μήκος κύματος το οποίο παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση η εξεταζόμενη ουσία, με στόχο να περιοριστούν οι επιδράσεις από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ίδιο διάλυμα (οι οποίες και απορροφούν σε άλλα μήκη κύματος).

Η φασματοφωτομετρία είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως και για ουσίες που απορροφούν στο υπεριώδες (π.χ. σορβικό οξύ), αλλά και για ουσίες που δεν έχουν χρωμοφόρες ομάδες στο μόριο τους (αόρατες), αλλά γίνονται ορατές μετά από σχετικές αντιδράσεις (π.χ. η προλίνη σχηματίζει πορτοκαλέρυθρο σύμπλοκο με τη νινυδρίνη και έτσι μπορεί να μετρηθεί φασματοφωτομετρικά).



Εικόνα 51: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου ορατού και υπεριώδους

### 5.5.6. Μέτρηση δισθενούς/τρισθενούς/ολικού σιδήρου

Γίνεται με τη χρήση αντιδραστηρίων της Hach με κωδικό LCK 320 για εύρη τιμών 0,2-6,00 mg/L. Μετρείται σε αυτήν την περίπτωση ο δισθενής, τρισθενής και ολικός σίδηρος.

Ο κύριος κανόνας στον οποίο βασίζεται η πιο πάνω μέθοδος είναι ουσιαστικά η αντίδραση των ιόντων δισθενούς σιδήρου με την ουσία 1.10-phenanthroline και σχηματίζουν ένα διάλυμα πορτοκαλοκόκκινο. Ακολούθως οποιαδήποτε ιόντα τρισθενούς σιδήρου ανάγονται σε δισθενή.

Το εύρος της εφαρμογής της μεθόδου είναι μεγάλο, μπορεί να πραγματοποιηθούν χημικές αναλύσεις σε πόσιμο νερό, σε ακατέργαστο νερό, νερό για πλύσιμο ή για λουόμενους καθώς και σε λύματα.

Όσον αφορά την αποθήκευση των αντιδραστηρίων θα πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασίες +2 μέχρι +8°C.

Αυτά που χρησιμοποιούνται:

- ✓ Φιαλίδια με αντιδραστήρια νιτρικών, Hach Lange με κωδικό LCK 320.
- ✓ Membrane filter με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

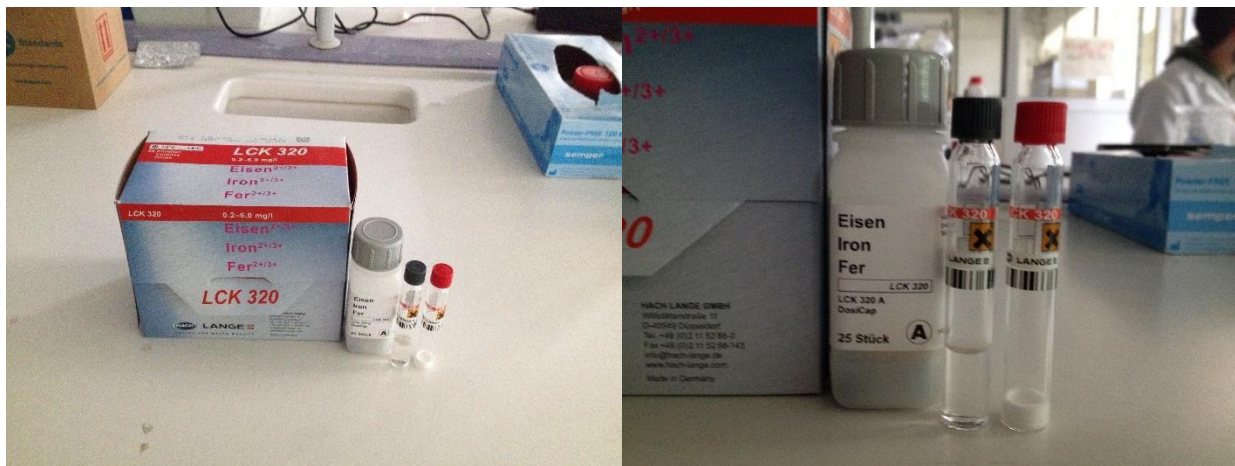
Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του δισθενούς/τρισθενούς και ολικού σιδήρου έχει ως εξής:

1. Αρχικά, γίνεται διήθηση του διαλύματος με χρήση μεμβρανών 0,45 μm.
2. Ακολούθως, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονται 2 mL από το επιθυμητό δείγμα και κλείνονται με προσοχή.
3. Στη συνέχεια τα φιαλίδια ανακινούνται

4. Ακολούθως, αφήνονται να ηρεμίσουν για 5 min
5. Πριν τη μέτρηση με το φασματοφωτόμετρο χρειάζεται να γίνει ξανά ανακίνηση.
6. Γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης η οποία θα δώσει την τιμή του δισθενούς σιδήρου.
7. Ακολούθως γίνεται αλλαγή στο καπάκι, τοποθετείται το γκριζο.
8. Γίνεται ανάδευση
9. Έπειτα αφήνονται τα φιαλίδια να ηρεμίσουν για 5 min
10. Πριν τη μέτρηση γίνεται ξανά ανάδευση.
11. Αυτό που προκύπτει είναι ο ολικός σίδηρος.

Σημειώνεται ότι η αφαίρεση ολικού σιδήρου με τη συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου δίνει τον τρισθενή σίδηρο.

Το εύρος τιμών που μετράται είναι μεταξύ 0,6-6 mg/L ιόντων σιδήρων.



Εικόνα 52: Φιαλίδια της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 320, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού δισθενή, τρισθενή και ολικού σιδήρου

Η εταιρεία hach αναφέρει και δημοσιεύει μια λίστα στην οποία δίνει τις ανώτατες τιμές συγκεντρώσεων διαφόρων χημικών ενώσεων οι οποίες όταν ανήκουν στα όρια δεν επηρεάζουν τη μέτρηση. Σε αντίθετη περίπτωση η μέτρηση δε θεωρείται αξιόπιστη.

Παρατίθεται στη συνέχεια ο πίνακας:

Πίνακας 35: Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης χημικών ενώσεων για την μέτρηση του δισθενούς/τριθενούς σιδήρου

Χημική Ένωση	Ανώτατο Όριο Συγκέντρωσης
Cl <sup>-</sup>	1000mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500mg/l
K <sup>+</sup>	500mg/l
Na <sup>+</sup>	500mg/l
Ca <sup>2+</sup>	500mg/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	500mg/l
Ag <sup>+</sup>	100mg/l
Cd <sup>2+</sup>	70mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50mg/l
Co <sup>2+</sup>	25mg/l
Zn <sup>2+</sup>	25mg/l
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	25mg/l
Hg <sup>2+</sup>	25mg/l
Cr <sup>3+</sup>	25mg/l
Cr <sup>6+</sup>	25mg/l
Ni <sup>2+</sup>	25mg/l
Cu <sup>2+</sup>	10mg/l
Sn <sup>2+</sup>	5mg/l

Όπως επίσης αναφέρει το δείγμα πρέπει να είναι διαυγές, δηλαδή να μην περιέχει χρώμα, όπως επίσης να είναι και ελεύθερο από θολότητα.

### 5.5.7. Μέτρηση pH

Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιείται με τη χρήση της φορητής συσκευής WTW pH 315i. Το pH προσδιορίζεται βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο της συσκευής σε κάθε δείγμα, έπειτα από ανάδευση. Το ηλεκτρόδιο πρέπει να παραμένει ακίνητο στο διάλυμα για να σταθεροποιηθεί η τιμή και να δώσει τη τελική τιμή. Μετά τη χρήση, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο συντηρείται εμβαπτισμένο σε διάλυμα KCl και σε κατακόρυφη θέση.



Εικόνα 53: Η συσκευή μέτρησης του pH

## 5.5.8. Διαλυμένο Οξυγόνο

### 5.5.8.1 Γενικά για το διαλυμένο οξυγόνο

Σκοπός της μέτρησης του DO, όπως και του Redox, είναι να εξακριβώνεται τι συνθήκες επικρατούν, αναερόβιες ή αερόβιες, καθώς και να κατανοηθούν οι διεργασίες οι οποίες συμβαίνουν σε κάθε περίπτωση.

Το διαλυμένο οξυγόνο δηλώνει οξειδωτικό χαρακτήρα γενικώς στα διαλύματα. Επίσης, ένας ακόμη λόγος αυτής της μέτρησης, είναι ότι μέσω της ύπαρξης και επάρκειας ή μη διαλυμένου οξυγόνου στα διαλύματα, καθορίζεται και η μικροβιακή δραστηριότητα που επικρατεί.

### 5.5.8.2 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου γίνεται με τη χρήση οξυγονομέτρου WTW pH 315i. Το διαλυμένο οξυγόνο προσδιορίζεται βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο σε κάθε δείγμα και γίνεται συνεχής ανάδευση. Μετά τη χρήση, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 54: Η συσκευή μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου

### 5.5.9. Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής

#### 5.5.9.1. Η έννοια του δυναμικού οξειδοαναγωγής

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής γνωστό ως redox προσδιορίζει τη δυνατότητα μιας ουσίας να προσδίδει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια. Με άλλα λόγια αποτελεί ένα δείκτη που εξηγεί το πόσο ισχυρή είναι η οξειδωτική ή αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος.

Είναι άμεση συνάρτηση του χρόνου ζωής των μικροοργανισμών. Όταν δηλαδή υπάρχει μικροβιακή δραστηριότητα αυτό φαίνεται στην τιμή που παίρνει αυτή η παράμετρος. Η τιμή του redox εξαρτάται γενικά από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ), τα θειικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Αναγωγικές ενώσεις μπορούν να θεωρηθούν τα αμμωνιακά ιόντα ( $\text{NH}_4^+$ ), το θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) καθώς και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Οι τιμές του Redox κυμαίνονται μεταξύ -300 έως +400 mV. Οι πιο αρνητικές τιμές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το περιβάλλον είναι αναγωγικό. Όσο προχωράμε προς τις θετικές τιμές και συγκεκριμένα από την τιμή των +50mV θεωρείται ότι υπάρχει ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας όπως παραδείγματος χάρη το διαλυμένο οξυγόνο. Οι δύο παράμετροι θεωρούνται μεταξύ τους αλληλένδετες

Για τιμές +50 έως -50 mV θεωρείται πως το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο και σε αυτές τις τιμές πλέον νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες).

Σε τιμές από -51 mV έως -300 mV επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.

Συγκεντρωτικά, παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών (Μ.).

Πίνακας 36: Αντιστοίχιση των τιμών ORP και επικρατουσών συνθηκών

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
>+ 50	O <sub>2</sub>	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ανοξικές
<-50	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Αναγωγή Θεϊκών Ιόντων/Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση/Αναερόβιες
<-300	CO <sub>2</sub>	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

Σκοπός της μέτρησης του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην παρούσα εργασία ήταν η προσπάθεια κατανόησης των διεργασιών στα διαλύματα και η εξακρίβωση της ύπαρξης ή όχι μικροβιακής δραστηριότητας ή της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων. Η τιμή του ORP αποτελεί ένδειξη για τον επικρατέστερο δέκτη ηλεκτρονίων, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες.

#### 5.5.9.2 Μέτρηση του ReDOx

Ο προσδιορισμός του δυναμικού οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται με τη χρήση της φορητής συσκευής WTW pH 315i. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής προσδιορίζεται βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο της συσκευής σε κάθε δείγμα, έπειτα από ανάδευση. Το ηλεκτρόδιο πρέπει να παραμένει ακίνητο στο διάλυμα για να σταθεροποιηθεί η τιμή και να δώσει τη τελική τιμή. Μετά τη χρήση, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο συντηρείται εμβαπτισμένο σε διάλυμα άλατος χλωριούχου καλίου (KCl) και σε κατακόρυφη θέση.





Εικόνα 55: Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής στο εργαστήριο

## 5.5.10. Μέτρηση αγωγιμότητας

### 5.5.10.1. Γενικά

Ένα Αγωγιμόμετρο μετράει την «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα». Ουσιαστικά με αυτό το όργανο μέτρησης μετριέται το ποσό μικρού ρεύματος που έχει τη δυνατότητα να περάσει μέσω συγκεκριμένης ποσότητας υγρού. Τα διαλυμένα άλατα που υπάρχουν στο υπό εξέταση διάλυμα επιτρέπουν στο ηλεκτρικό ρεύμα να περάσει. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο περισσότερο ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα και συνεπώς τόσο μεγαλύτερη είναι η ένδειξη της αγωγιμότητας. Σε αντίθετη περίπτωση όσο η ύπαρξη των αλάτων ή θρεπτικών συστατικών είναι μικρή τόσο μικρότερη είναι και η ένδειξη της αγωγιμότητας.

Αυτή η μέτρηση μπορεί να γίνει είτε με ένα αγωγιμόμετρο είτε με ένα όργανο που μετράει τα ολικά διαλυτά στερεά (TDS- Total dissolved solids).

Το Αγωγιμόμετρο μετράει σε microsiemens ανά εκατοστό (mS/cm) ενώ ένα όργανο TDS μετράει σε χιλιόγραμμα ανά λίτρο (mg/l) ή σε parts per million (ppm).

#### 5.4.10.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας



Εικόνα 56: Αγωγιμόμετρο της hach (Hach Conductivity/TDS meter)

Η μέτρηση της αγωγιμότητας (conductivity) πραγματοποιείται με το αγωγιμόμετρο της hach. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι το “model 44600”. Η μονάδα μέτρησης του είναι  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ενώ η συγκεκριμένη συσκευή μετράει και τα ολικά διαλυτά στερεά (TDS meter).

Το συγκεκριμένο αγωγιμόμετρο μπορεί να μετρήσει στο διάστημα 0 έως 2  $\text{mS}/\text{cm}$  με ακρίβεια 3 δεκαδικών ψηφίων ή στο διάστημα 0 έως 20  $\text{mS}/\text{cm}$  με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων. Συνεπώς, αναλόγως της περίπτωσης ρυθμίζεται είτε πατώντας το κουμπί «2» είτε πατώντας το κουμπί «20»

#### 5.5.11. Προσδιορισμός Θερμοκρασίας (T)

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται από δύο όργανα, ένα οξυγονόμετρο Oxi 3301 και ένα pHμετρο Multi 3410. Και τα δύο όργανα ανήκουν στην εταιρία WTW. Δηλαδή, ταυτόχρονα με τη μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου και pH, μετριόταν και η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$ .

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν ηλεκτρομετρικά, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα των αντιδραστήρων.

Επιπρόσθετα η θερμοκρασία από κάποιο σημείο και μετά ήταν ελεγχόμενη γύρω στους 20 βαθμούς κελσίου καθώς τα δοχεία τοποθετήθηκαν στον επωαστήρα με στόχο να διατηρούνται όμοιες συνθήκες σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Σκοπός της συγκεκριμένης μέτρησης είναι να διαπιστώνεται πώς η θερμοκρασία είναι σταθερή ώστε να αποκλειστούν φαινόμενα επίδρασης στο ρυθμό και στην απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στην προσρόφηση και στην κατακρήμνιση του τρισθενούς αλλά και στη μικροβιακή ανάπτυξη.

Θεωρήθηκε πώς το έδαφος στην περιοχή του Ασωπού έχει μέση θερμοκρασία εδάφους 23 βαθμούς κελσίου γι' αυτό και έγινε προσπάθεια να κυμαίνεται η θερμοκρασία στα πειράματα κοντά σε αυτές τις τιμές.

#### 5.5.12. Μέθοδος προσδιορισμού των ολικών στερεών (TSS)

Για τη μέτρηση των αιωρούμενων στερεών εφαρμόζεται η μέθοδος προσδιορισμού η οποία προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005). Σκοπός της μέτρησης είναι ο προσδιορισμός των ολικά αιωρούμενων στερεών στα διαλύματα με απώτερο στόχο την σύνδεση αυτών με την έκλυση εξασθενούς χρωμίου.

Η μέθοδος στηρίζεται στο διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών από τα αντίστοιχα διαλυμένα μέσω της διήθησης που πραγματοποιείται με τη βοήθεια της αντλίας κενού. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- ✓ τα φίλτρα με πόρους

Τα φίλτρα με πόρους, όπως είναι οι μεμβράνες, φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (0,22 μm και 0,45 μm) και συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους, μη επιτρέποντας, έτσι, τη διέλευση σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη της διαμέτρου των πόρων που φέρουν.

- ✓ τα στρωματικά φίλτρα

Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο, όπως για παράδειγμα τα glass fibre filters (GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Στη συνέχεια μετά τη διήθηση, ακολουθεί η εξάτμιση του νερού, η οποία πραγματοποιείται στους 103-105 °C ή 179-181 °C. Οι πρώτες, δηλαδή οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται στην περίπτωση ύπαρξης δείγματος που περιέχει οργανικές ουσίες οι οποίες μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180 °C. Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103 °C. Κάποιες μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub> μόνο μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών ανιόντων σε ανθρακικά ανιόντα.

Επιπρόσθετα, κάποια προβλήματα είναι δυνατόν να παρουσιάζονται κατά το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103 °C λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού οι οποίες δεν εξατμίζονται πλήρως, αφού το νερό παγιδεύεται σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε περιπτώσεις όπως αυτές προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181 °C, όπου σε αυτές τις θερμοκρασίες όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου.

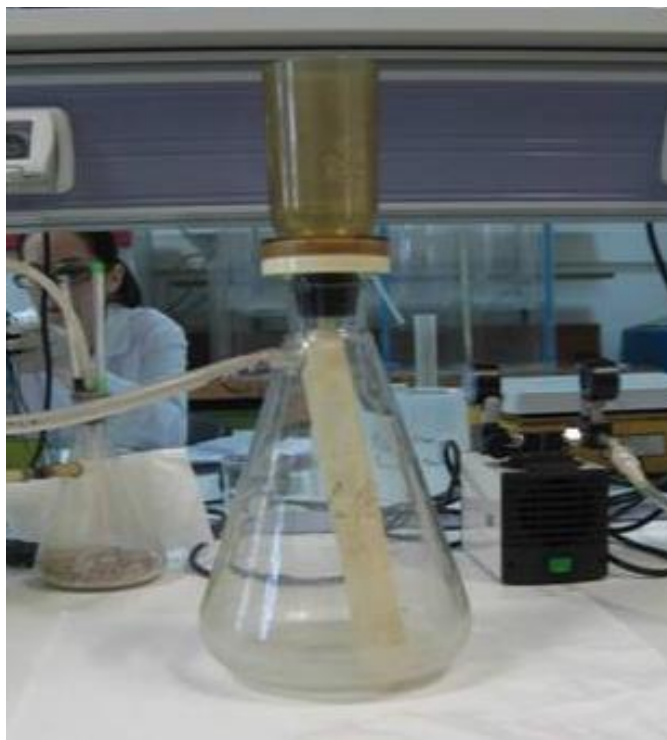
Στην συγκεκριμένη διπλωματική η εξάτμιση του νερού πραγματοποιείται στους 103 βαθμούς κελσίου.

Οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή της μεθόδου που προαναφέρθηκε, είναι οι εξής:

- ✓ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- ✓ Φούρνος 103 °C
- ✓ Ξηραντήρας
- ✓ Φίλτρα GF/F με διάμετρο πόρων 1,2 μm
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 57: Ξηραντήρας



Εικόνα 58: Συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 59: Αναλυτικός ζυγός ακριβείας



Εικόνα 60: Φούρνος 103 °C

Για το προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

1. Τα φίλτρα GF/C προξηραίνονται σε φούρνο των 550°C για 15 λεπτά.
2. Το προξηραμένα φίλτρα τοποθετούνται στον ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζύγιση καθαρού φίλτρου
4. Τοποθέτηση φίλτρου στη μονάδα διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού γίνεται η διήθηση για 50ml ποσότητας δείγματος
5. Ξήρανση του δείγματος στους 103 °C .
6. Εναπόθεση στο ξηραντήρα για 15 λεπτά να κρυώσει.
7. Μέτρηση βάρους της μεμβράνης χρησιμοποιώντας αναλυτικό ζυγό.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS (mg/l) = \frac{Zύγιση\ τελική - Zύγιση\ αρχική}{V\ δείγματος} * 10^6$$

Όπου:

Ζύγιση<sub>τελική</sub> : η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

Ζύγιση<sub>αρχική</sub> : η αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)



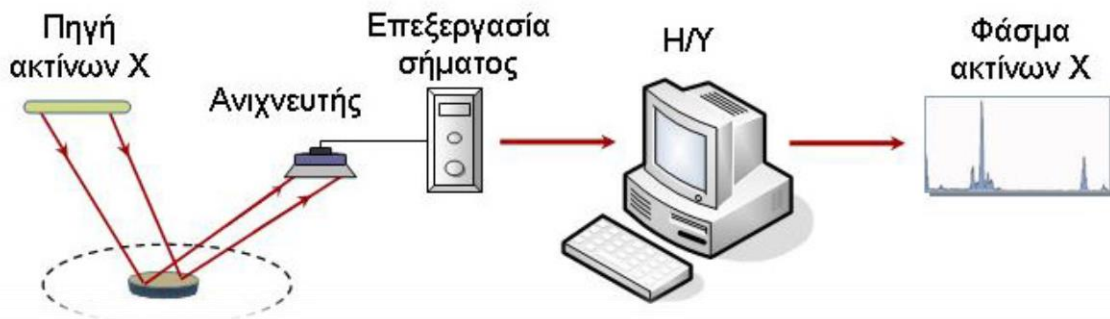
### 5.5.13. Στοιχειακή ανάλυση εδαφικού δείγματος με XRF

#### 5.5.13.1. Γενικά

Η μέθοδος της Φθορισμομετρίας Ακτινών Χ (X-ray fluorescence, XRF) χρησιμοποιεί ακτίνες Χ από το προς ανάλυση αντικείμενο, το δείγμα δηλαδή. Το δείγμα θα πρέπει να εξαναγκασθεί σε εκπομπή ακτινών Χ. Πραγματοποιείται με την χρήση λυχνίας ακτινών Χ ή σπανιότερα με τη χρήση ραδιενεργών πηγών.

Συγκεκριμένα, το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτινών Χ που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτινών Χ και χαρακτηρίζονται με τη λέξη φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτινών Χ χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτινών Χ.

Η μέθοδος φθορισμού ακτινών Χ είναι μια τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis). Το βάθος του δείγματος που αναλύεται κυμαίνεται από λιγότερο από 1 mm έως 1 cm ανάλογα με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτινών Χ και τη σύσταση του δείγματος.



Εικόνα 61: Τυπική Διάταξη φασματοσκοπίας XRF

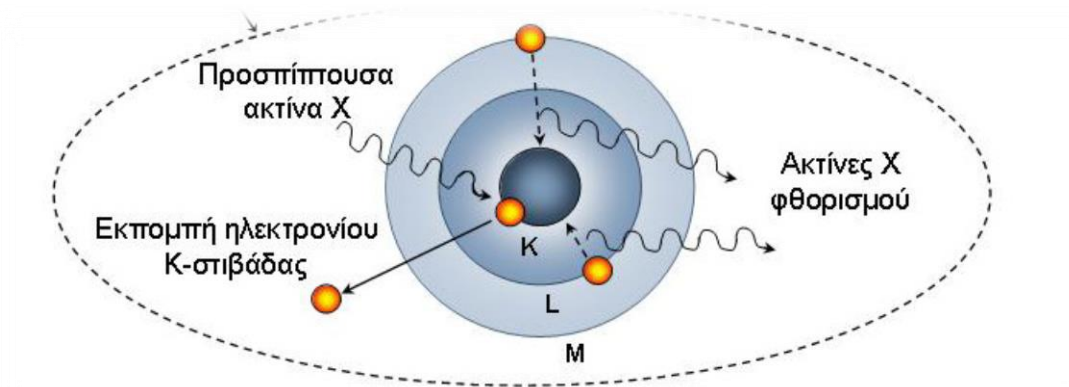
Η μέθοδος XRF μπορεί να εφαρμοσθεί για την απευθείας ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων δειγμάτων. Έχει τη δυνατότητα να αναλύσει σχεδόν όλα τα χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από αυτόν του Αργιλίου και σε μερικές περιπτώσεις, το Νάτριο και το Μαγνήσιο. Για τα ελαφρύτερα στοιχεία χρειάζεται χρήση εξειδικευμένων διατάξεων.

Η ανάλυση κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων γεωλογικών δειγμάτων με XRF είναι δυνατή εξαιτίας της συμπεριφοράς των ατόμων όταν αλληλοεπιδρούν με ακτινοβολία ακτινών Χ.

Το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων Χ, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο μέρος της ενέργειας απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του.

Η προηγούμενη παράγραφος θα περιγραφεί αναλυτικότερα στη συνέχεια αφού εξηγηθεί η έννοια των ακτίνων Χ.

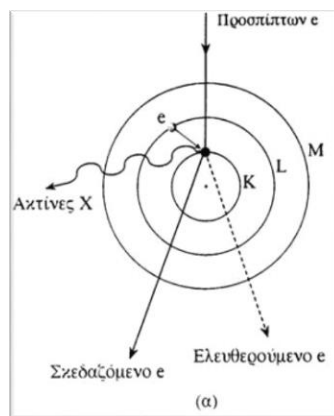
### 5.5.13.2. Ακτίνες Χ



Εικόνα 62: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες Χ, τότε αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα του δείγματος να διεγείρονται.

Εάν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, τότε το επόμενο που θα συμβεί είναι ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στιβάδα να απελευθερωθεί και έτσι τη θέση του θα πάρει ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στιβάδα. Η μετάπτωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στιβάδων



Εικόνα 63: Η δράση των ακτίνων Χ στα ηλεκτρόνια και στις ηλεκτρονικές στιβάδες



Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτινών X είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτινών X και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

Στην XRF ισχύει ο νόμος του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

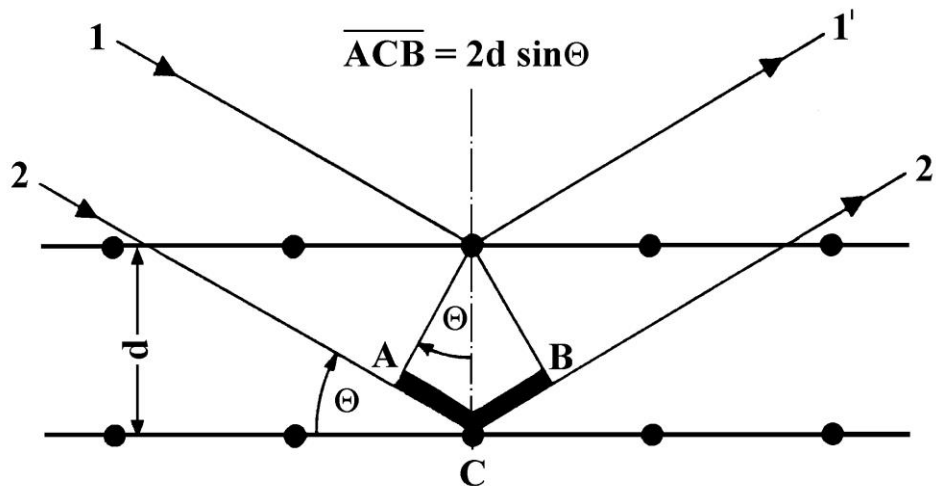
όπου

n :ακέραιος αριθμός

λ: μήκος κύματος ακτινών X

d: απόσταση δικτυωτών επιπέδων ενός κρυστάλλου

θ: γωνία περίθλασης



Εικόνα 64: Ο Νόμος του Bragg

Στη μέθοδο XRD αναζητείται η δομή του δείγματος (d) ενώ στη μέθοδο XRF η σύσταση (λ) του δείγματος.

#### 5.5.13.2. Η μέτρηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναλύσεις XRF έγιναν 2 φορές. Την πρώτη φορά τις πραγματοποίησε η αναπληρώτρια καθηγήτρια Μαρίζα Χρυσόχου (University of Connecticut, USA) και τη δεύτερη φορά τις έκαναν οι μεταλλειολόγοι μηχανικοί του ΕΜΠ.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRF βρίσκονται στο παράρτημα Α της παρούσας εργασίας.

Εξετάστηκε το λεπτόκοκκο κλάσμα του (διαμέτρου < 2 mm) και οι αναλύσεις είχαν στόχο την εξακρίβωση ύπαρξης ολικού χρωμίου ώστε να θεωρηθούν τα εδάφη κατάλληλα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

## 6. Παρουσίαση Πειραματικών Αποτελεσμάτων

## 6.1. Εισαγωγή

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν είναι ο έλεγχος της συμπεριφοράς και διαθεσιμότητας του εξασθενούς χρωμίου σε διάφορα σενάρια.

Τα σενάρια αυτά είναι:

- Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος/ επιφανειακό νερό
- Η επίδραση των επιπέδων νιτρικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση των επιπέδων φωσφορικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση του επιπέδου εξασθενούς χρωμίου στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος,
- Η επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας,
- Η επίδραση ύπαρξης συγκέντρωσης σιδήρου στο έδαφος με τρία διαφορετικά εμπορικά προϊόντα που έχουν κυρίως βάση το σίδηρο σε αναλογίες 0,5 - 1,5% στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό το οποίο έρχεται σε επαφή το έδαφος.

Ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων είναι με βάση τα σενάρια που μελετήθηκαν και με βάση τους στόχους των πειραμάτων.

## 6.2. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος – επιφανειακό νερό

### 6.2.1. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου ως προς τα 2 εδάφη

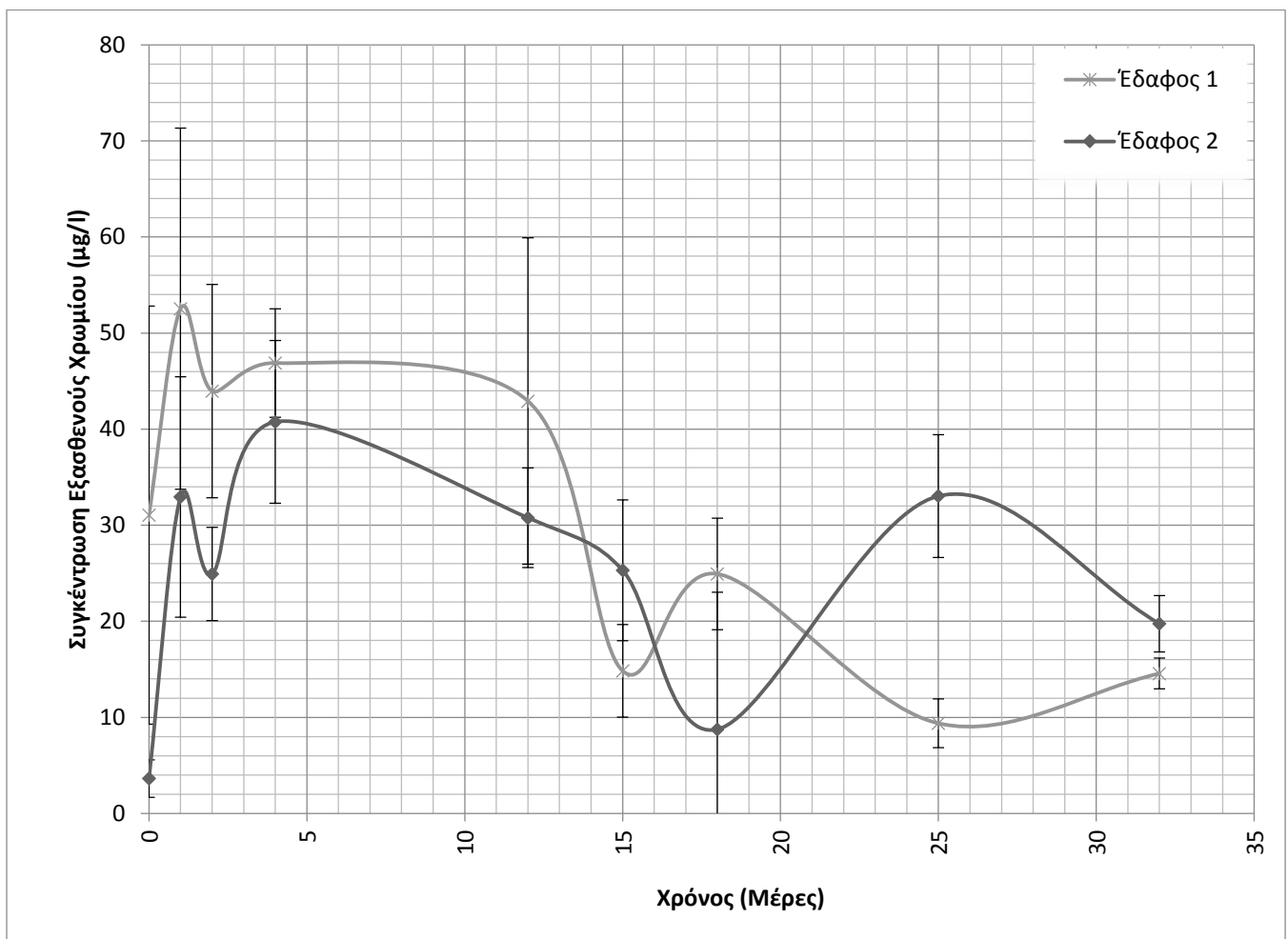
Το ερώτημα που κληθήκαμε να απαντήσουμε εδώ είναι: Ποια η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με δυο τύπους εδαφών από την περιοχή της ΛΑΠ Ασωπού.

Πραγματοποιήθηκαν πρώτα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με χρήση διαλύματος απιονισμένου νερού (από εδώ και στο εξής θα καλούνται control). Αυτά τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές. Παράλληλα, έγιναν μετρήσεις επί καθημερινής βάσεως των διαφόρων παραμέτρων (pH, Redox, DO).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με τη μορφή διαγραμμάτων. Στο διάγραμμα 8 δίνονται οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για το κάθε έδαφος καθώς και η τυπική απόκλιση για την πρώτη επανάληψη. Στα διαγράμματα 9, 10 και 11 δίνεται η μεταβολή του pH,

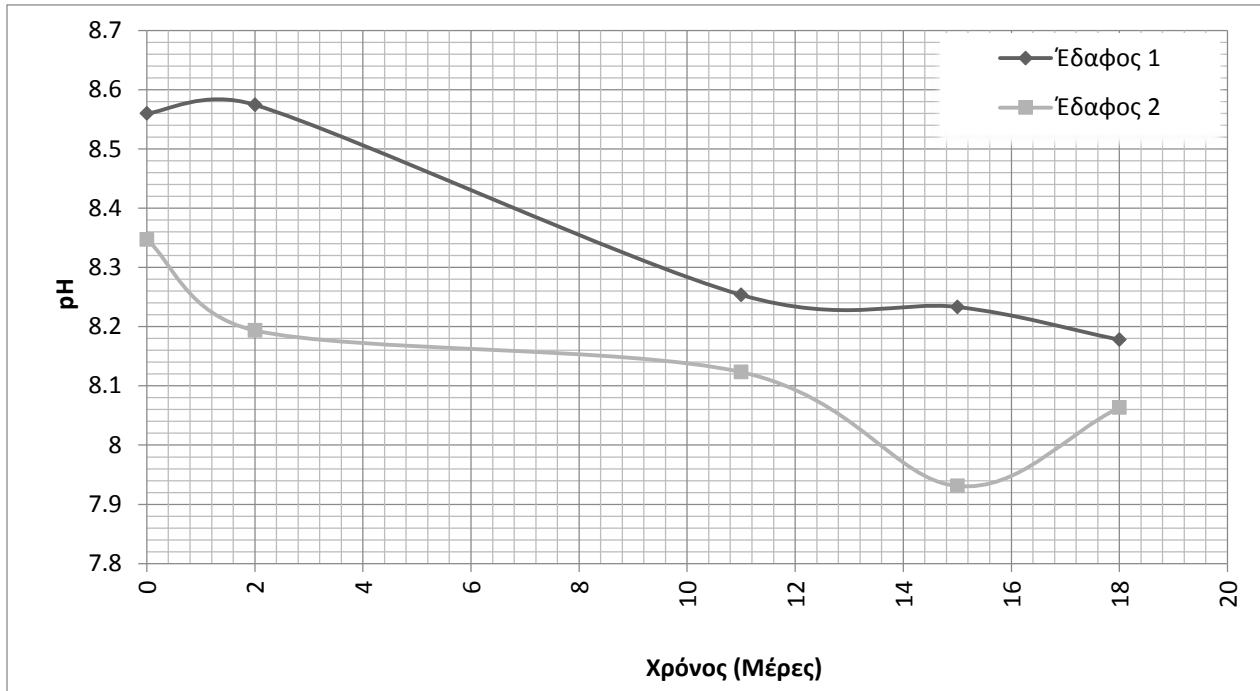
του δυναμικού οξειδοαναγωγής και του διαλυμένου οξυγόνου αντίστοιχα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επανάληψης.

Οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο νερό για τις δυο σειρές πειραμάτων για τα εδάφη 1 και 2 δίνονται αντίστοιχα στα διαγράμματα 12 και 13. Εδώ κρίνεται σκόπιμο να μην παρουσιαστούν οι παράμετροι καθώς κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με την πρώτη επανάληψη. Υπάρχει όμως μια ουσιαστική διαφορά στις δύο περιπτώσεις. Στη δεύτερη επανάληψη τα δοχεία τοποθετήθηκαν στον επωαστήρα και έτσι δεν υπήρχε ούτε επίδραση του φωτός αλλά και η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους 21 °C.

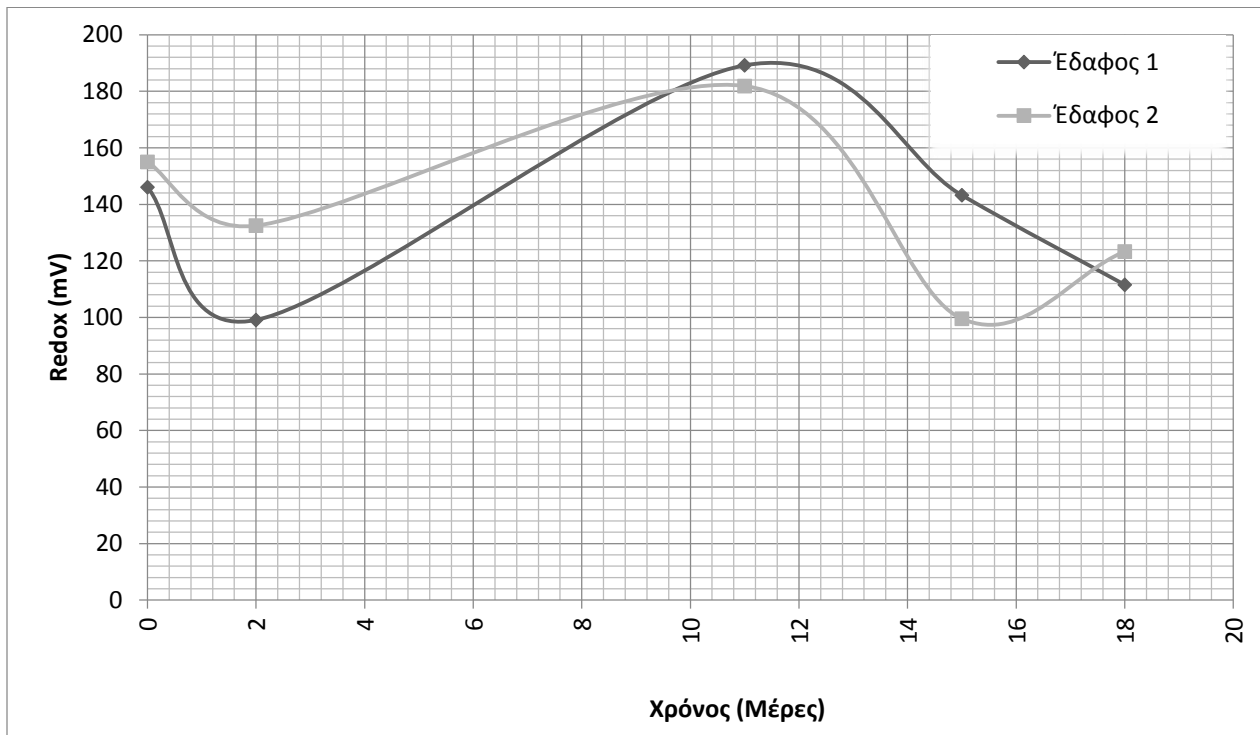


Διάγραμμα 8: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη

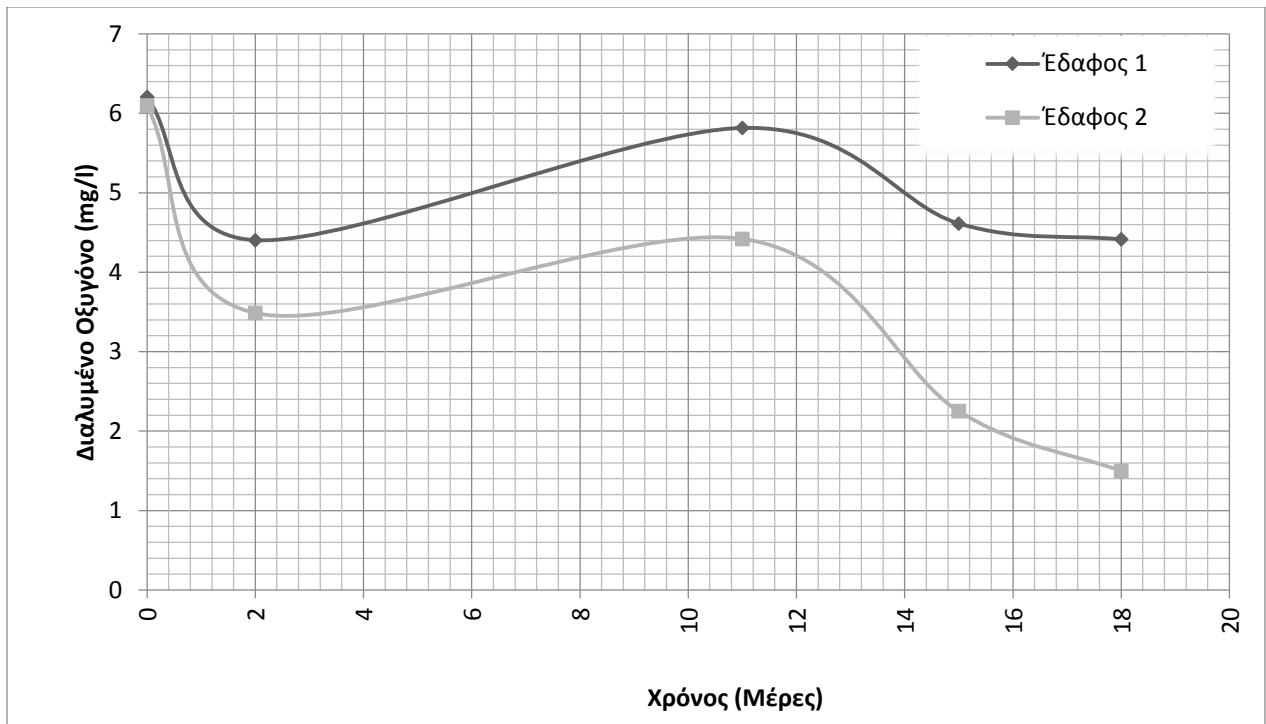
Παρουσιάζονται οι παράμετροι:



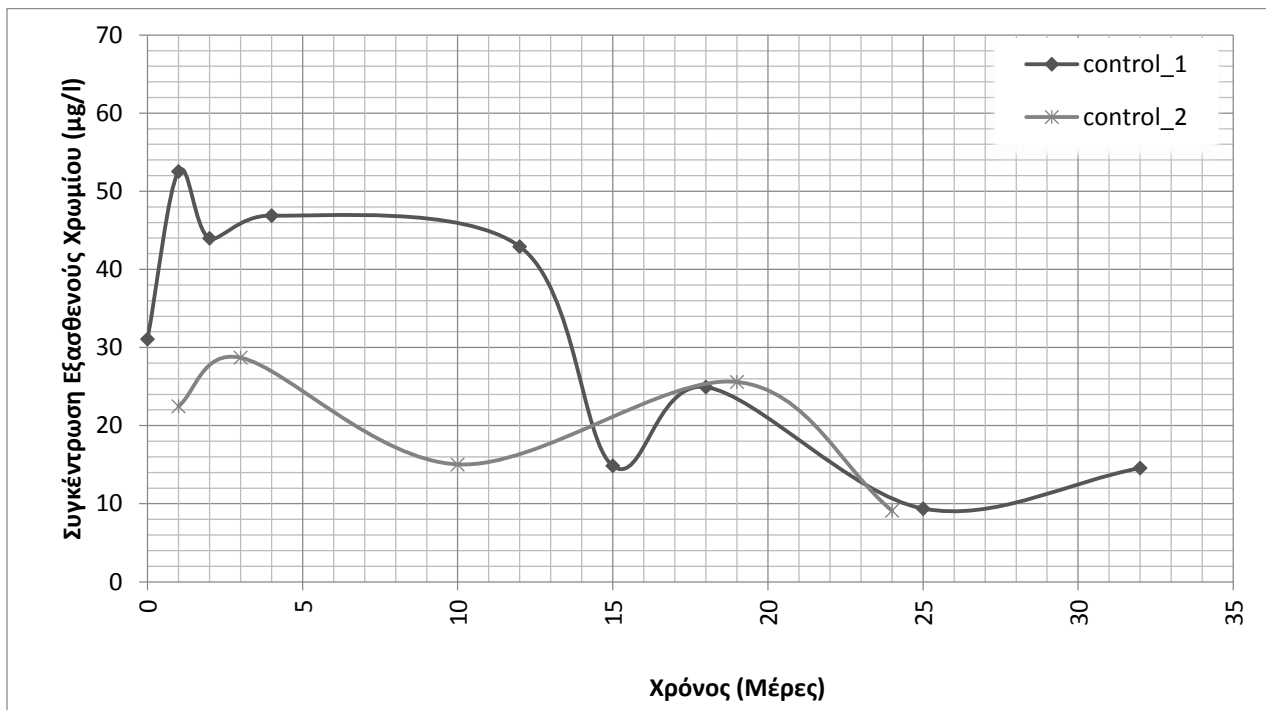
Διάγραμμα 9: Τιμές παράμετρου pH για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη



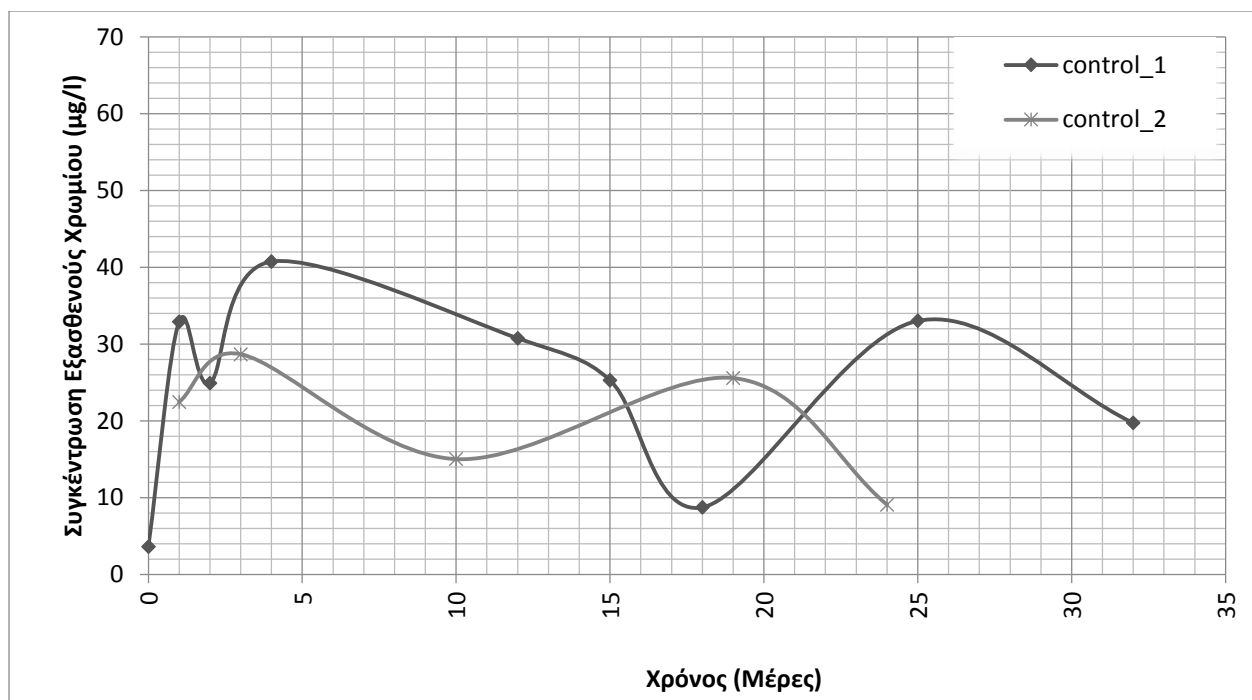
Διάγραμμα 10: Τιμές παράμετρου Redox (mV) για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη



Διάγραμμα 11: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για την πρώτη επανάληψη



Διάγραμμα 12: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για τις 2 επαναλήψεις και το έδαφος 1



Διάγραμμα 13: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση των πειραμάτων batch με απιονισμένο νερό (control) για τις 2 επαναλήψεις και το έδαφος 2

Σε επίπεδο εδαφών παρατηρήθηκε πως η διαθεσιμότητα σε εξασθενές χρώμιο ήταν περίπου ίδια αν όχι μεγαλύτερη στο έδαφος 1. Αυτό είναι αξιοπρόσεκτο διότι το έδαφος 1 σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF (Παράρτημα Α) δείχνει ότι το ολικό χρώμιο κυμαίνεται στην ποσότητα 300 ppm ενώ το έδαφος 2 αγγίζει τον αριθμό 1200 ppm. Πάντως, είναι σίγουρο πως το έδαφος 1 απελευθερώνει στο διάλυμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου τουλάχιστον τις πρώτες μέρες του πειράματος και αυτό είναι μια συστηματική παρατήρηση.

Τα πιο πάνω παρατηρούνται και στις 2 επαναλήψεις με τη διαφορά ότι στη δεύτερη υπάρχει μικρότερη διαφορά ως προς τη διαφορά των τιμών του εξασθενούς χρωμίου για τα 2 εδάφη.

Το έδαφος 2 παρόλο που έχει μεγάλη συγκέντρωση ολικού χρωμίου έχει στη σύσταση του περισσότερο σίδηρο και μαγγάνιο. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις XRF δείχνουν την ύπαρξη αυτών των 2 στοιχείων, όμως δε γνωρίζουμε αν είναι στη δισθενή μορφή τους.

Στην περίπτωση που δεχθούμε την ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης δισθενούς σιδήρου και δισθενούς μαγγανίου στο έδαφος 2 τότε η χαμηλότερη απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου μπορεί να αποδοθεί στην άμεση αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και στην ταυτόχρονη οξείδωση του σιδήρου ή/ και του μαγγανίου.



Για την επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής μετρήθηκαν κατά τη δεύτερη επανάληψη συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου και διαλυτού χρωμίου στο νερό καθώς και οι συγκεντρώσεις διαλυτού δισθενούς σιδήρου και εξασθενούς χρωμίου (πίνακας 37). Όπως φαίνεται στον πίνακα 37 στο έδαφος 2 η παρουσία του διαλυτού σιδήρου που συνήθως είναι μόνο δισθενής είναι ιδιαίτερα χαμηλή γεγονός που υποδηλώνει ότι όλος ο δισθενής σίδηρος είχε οξειδωθεί από το εξασθενές χρώμιο και είχε υπάρξει χημική κατακρήμνιση ή προσρόφηση στο εδαφικό υλικό.

Επίσης τα αποτελέσματα του Πίνακα 37 επιβεβαιώνουν ότι πρακτικά όλο το χρώμιο σε διαλυτή μορφή βρίσκεται στο νερό ως εξασθενές χρώμιο.

Οι παράμετροι δείχνουν οξειδωτικές συνθήκες με το redox σε όλες τις περιπτώσεις να κυμαίνεται σε μια τιμή περίπου στα 100-200 mV ενώ παράλληλα το διαλυμένο οξυγόνο δείχνει να είναι αρκετό στα διαλύματα σε όλες τις φάσεις. Είναι αναμφισβήτητο ότι επικρατούν αερόβιες συνθήκες.

Το pH παίρνει τιμές κοντά στο 8, γεγονός που δηλώνει ένα ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον.

Πίνακας 37: Μετρήσεις δισθενούς και ολικού σιδήρου, εξασθενούς και ολικού χρωμίου

ΔΙΣΘΕΝΗΣ ΚΑΙ ΟΛΙΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ, ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ	2η μέρα				3η μέρα		
	Fe (δισθενής)	Fe (total)	εξασθενές χρώμιο	ολικό χρώμιο	Fe (δισθενής)	Fe total	εξασθενές χρώμιο
	mg/l	mg/l	μg/L	μg/l	mg/l	mg/l	μg/L
<b>Έδαφος 1</b>							
	0.005	0.051	13.25	14	0.23	0.068	2.5
<b>Έδαφος 2</b>							
	0	0.018	4.2	8.5	0	0	1.7

### 6.2.2. Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1

Στα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας έγινε μια πρώτη διερεύνηση της συμπεριφοράς του χρωμίου. Εντοπίστηκε ότι το έδαφος 1 έχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα σε εξασθενές χρώμιο και έτσι επιλέχθηκε μεταξύ των 2 εδαφών για περαιτέρω μελέτη.

Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στήλης που αφορούν το προαναφερόμενο σενάριο. Τα πειράματα στήλης προσομοιάζουν τη βροχή ή την άρδευση. Είναι μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση και επίσης γίνεται ενδεδειγμένη διερεύνηση.

#### 6.2.2.1. Πειράματα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών

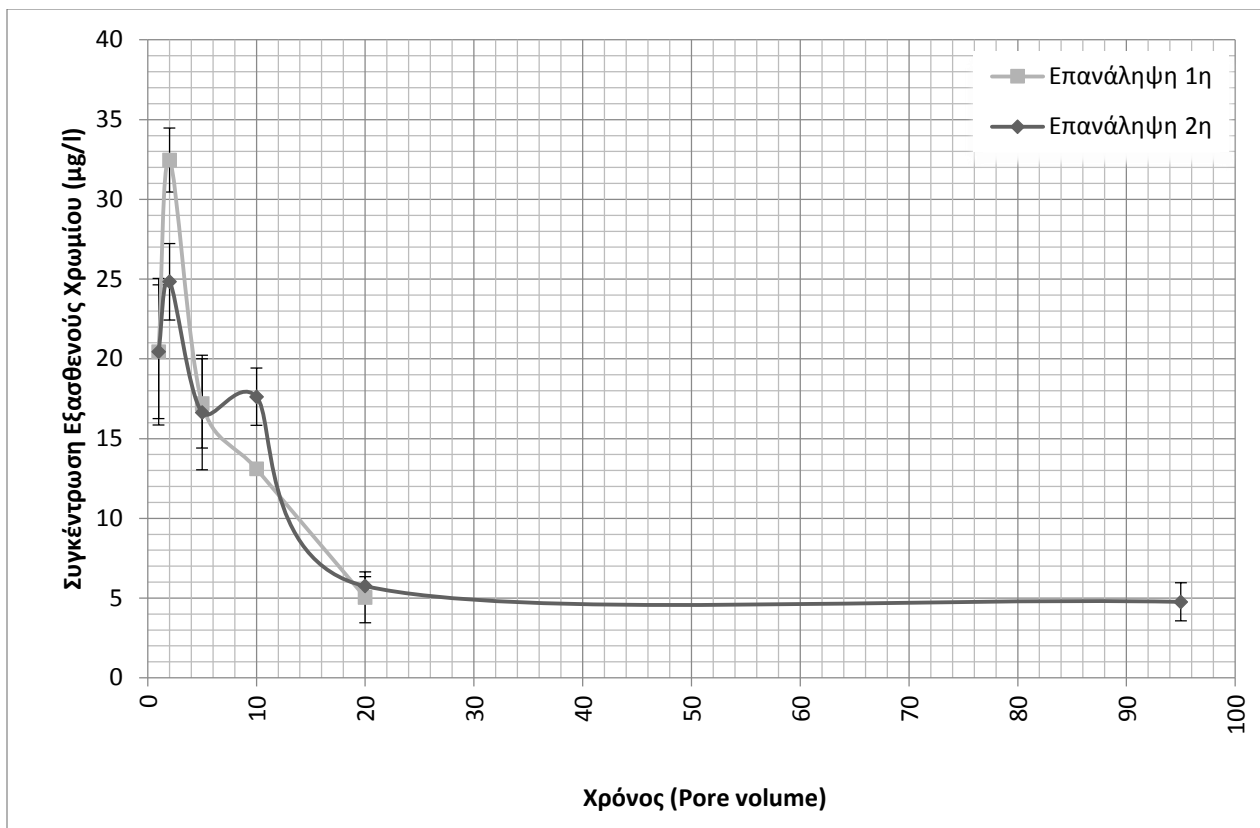
Στη στήλη τοποθετούνται 50 γρ. του εδάφους 1 και υπάρχει συνεχής ροή. Οι μετρήσεις γίνονται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που ορίζονται από τον όγκο πορώδους (pore volume). Κάθε 1 pore volume αντιστοιχεί σε 16 ml, τιμή η οποία προέκυψε πειραματικά. Για παράδειγμα το 5<sup>ο</sup> pore volume αντιστοιχεί σε 5\*16ml.

Για τη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις με 2 στήλες κάθε φορά (duplicates).

Θα παρουσιαστούν στη συνέχεια τα αποτελέσματα για τις 2 επαναλήψεις. Στο διάγραμμα 14 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για τις δυο επαναλήψεις

Σημειώνεται ότι η πρώτη επανάληψη περιέχει μετρήσεις μέχρι το 20<sup>ο</sup> pore volume ενώ η δεύτερη επανάληψη έχει και μια πιο μακροπρόθεσμη μέτρηση (95<sup>ο</sup> pore volume).

Τα αποτελέσματα αφού έτυχαν στατιστικής επεξεργασίας βρίσκονται και υπό τη μορφή πινάκων στο παράρτημα Ε για τα πειράματα στήλης.



Διάγραμμα 14: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για την 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> επανάληψη στα πειράματα με μια στήλη με απιονισμένο νερό

Πίνακας 38: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των pore volume που μετρήθηκαν για την 2<sup>η</sup> επανάληψη στα πειράματα με μια στήλη

Μετρήσεις Παραμέτρων		
	11ο μέχρι 19ο pore vol.	21ο μέχρι 94ο
<b>pH</b>	8.2	8.2
<b>DO (mg/l)</b>	3.9	3.8
<b>Redox (mV)</b>	169.6	127.5
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.887	0.842

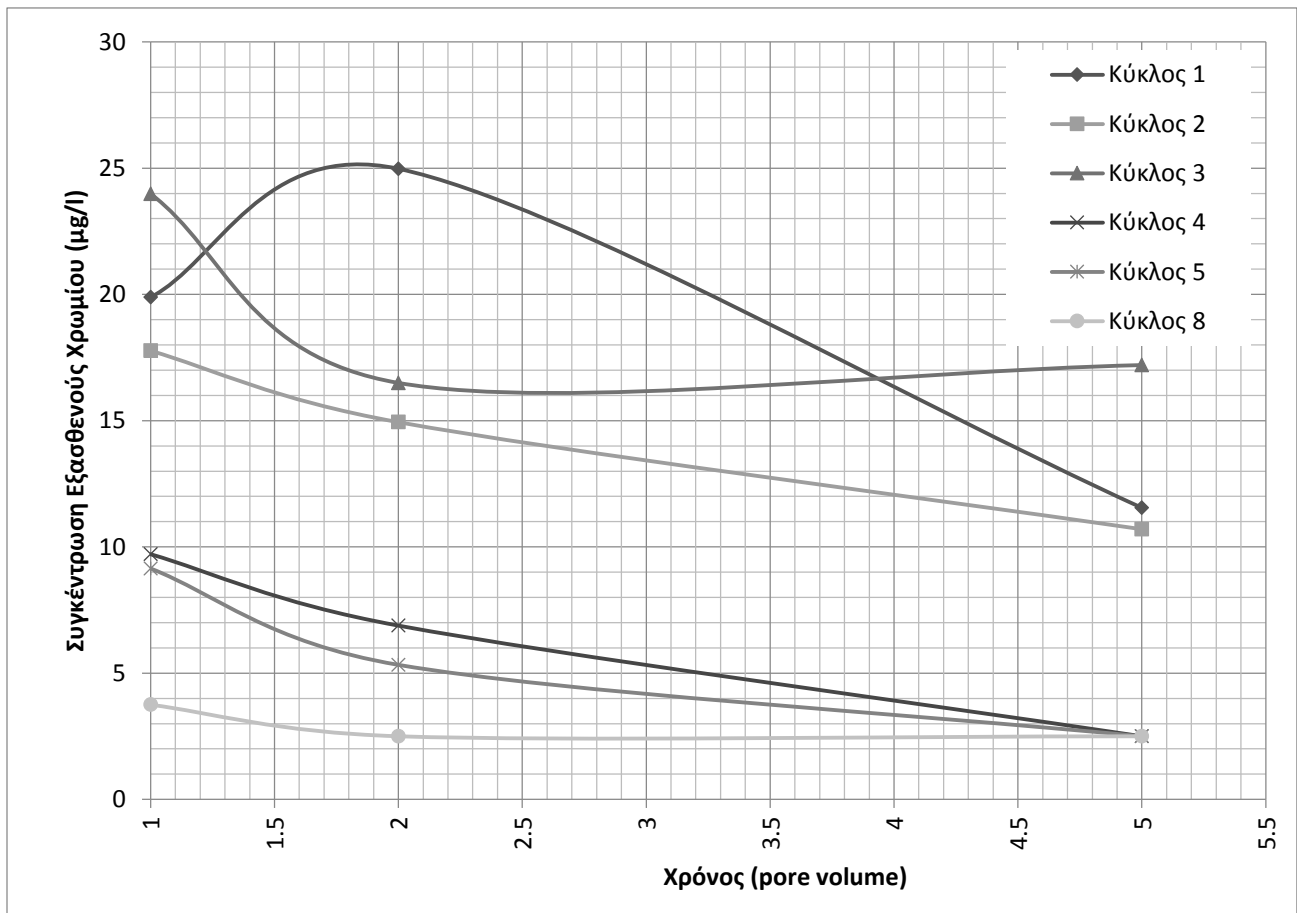
### 6.2.2.2. Πειράματα μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών

Η προσπάθεια δημιουργίας ενός πιο ρεαλιστικού πειράματος ως προς τις συνθήκες πεδίου οδήγησε σε αυτό το πείραμα. Με άλλα λόγια, είναι πιο λογικό να αρδεύεται το έδαφος (ή να βρέχει) για διακριτά χρονικά διαστήματα και όχι συνεχώς.

Σε τεχνικό επίπεδο το πείραμα αυτό πραγματοποιούνταν ως εξής: Μετρούνταν κάθε μέρα το 1ο, το 2ο και το 5ο pore volume, έκλεινε η παροχή και ξαναξεκινούσε μέτρηση την επόμενη μέρα.

Τα πειράματα αυτά έγιναν πάλι σε δυάδες (duplicates).

Στο διάγραμμα 15 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο νερό για τον κάθε κύκλο τροφοδότησης της στήλης με νερό. Σημειώνεται ότι κάθε κύκλος αποτελεί στην ουσία μια μέρα (με μετρήσεις στα 1,2 και 5 pore volume).



Διάγραμμα 15: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για την περίπτωση του πειράματος με μια στήλη διακοπτόμενης ροής με απιονισμένο νερό διάρκειας 8 ημερών

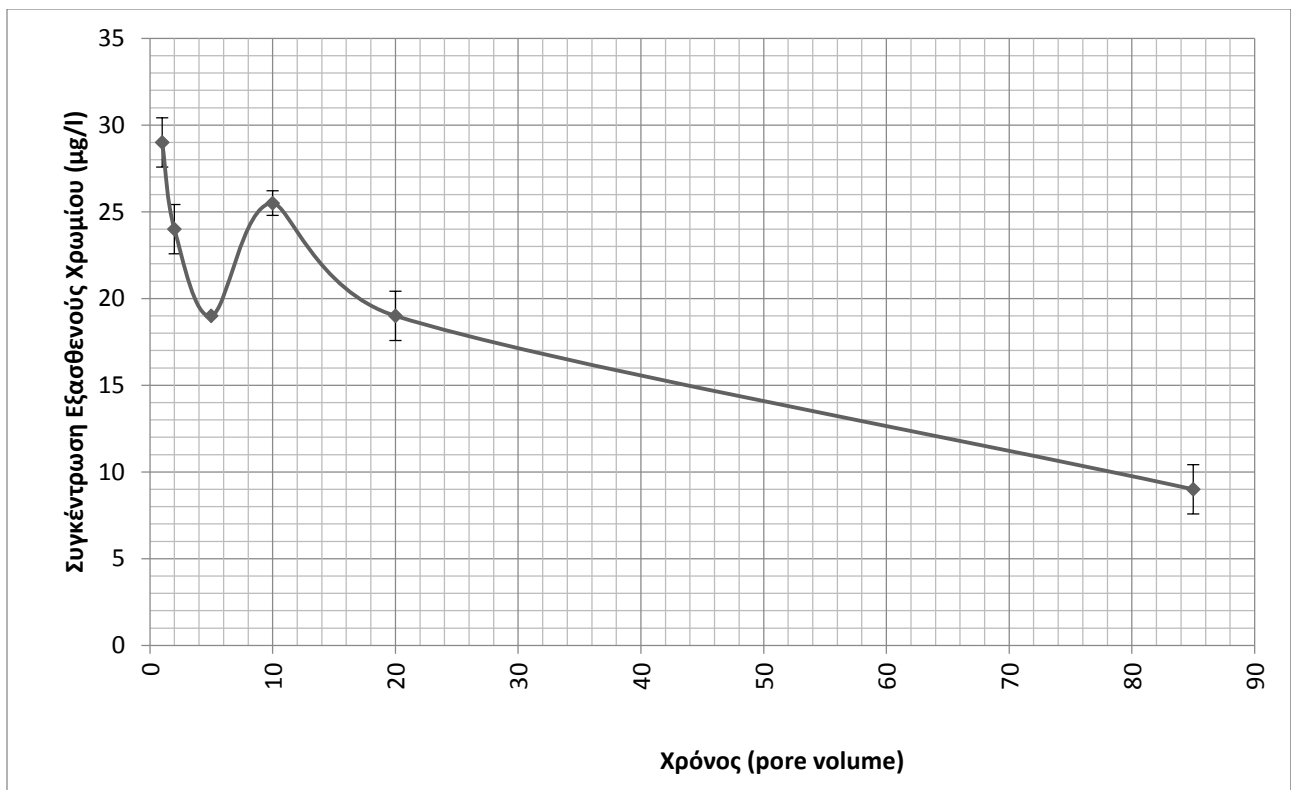
### 6.2.2.3. Πειράματα με 4 στήλες εν συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών

Με στόχο την καλύτερη προσέγγιση των πραγματικών συνθηκών πραγματοποιήθηκαν πειράματα με 4 στήλες σε σειρά συνολικού μήκους ροής 34 cm (4\*8.5 cm/στήλη). Σημειώνεται ότι από γεωπονικής πλευράς το επιφανειακό έδαφος που αλληλεπιδρά με τις ρίζες των φυτών έχει πάχος περίπου 30 cm.

Το πείραμα για το συγκεκριμένο σενάριο (ροή απιονισμένου νερού) πραγματοποιήθηκε 2 φορές, ένα κάθε φορά. Όμως, σε κάθε μέτρηση pore volume μετρούνταν 2 δείγματα κάθε φορά.

Τα αποτελέσματα δίνονται στα διαγράμματα 16 και 17 για τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και στους πίνακες 39 και 40 για τις υπόλοιπες παραμέτρους που παρακολουθήθηκαν.

#### Επανάληψη 1<sup>η</sup>

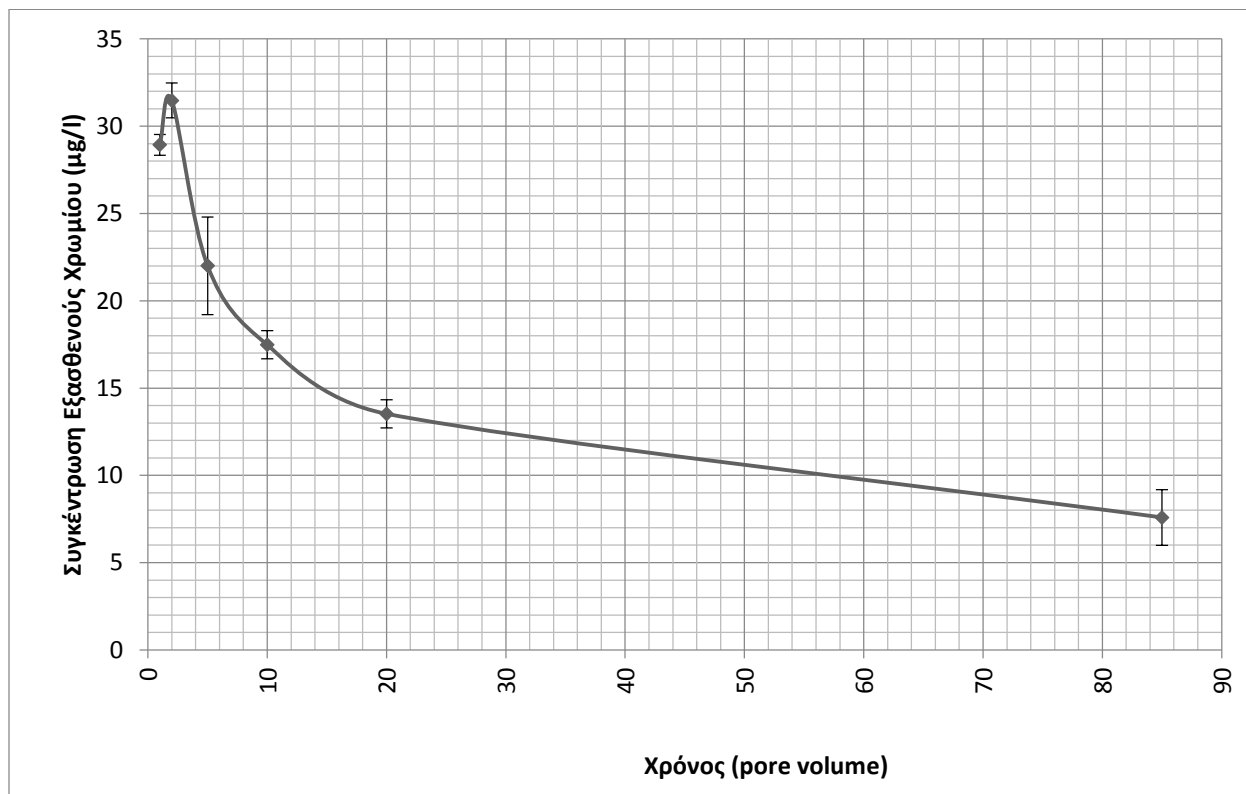


Διάγραμμα 16: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε μg/l για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη

Πίνακας 39: Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη

Μετρήσεις παραμέτρων			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο	21ο μέχρι 94ο pore vol.
<b>pH</b>	8.5	8.4	8.5
<b>DO (mg/l)</b>	3.67	3.43	3.76
<b>Redox (mV)</b>	114.1	103.4	105.6
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.94	0.847	0.902
<b>Θερμοκρασια (°C)</b>	27.7	27.5	26.7

### Επανάληψη 2<sup>η</sup>



Διάγραμμα 17: Μετρήσεις Εξαθενούς Χρωμίου σε μg/l για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη

Πίνακας 40: Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη

<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο	21ο μέχρι 94ο pore vol.
<b>pH</b>	8.3	8.3	8.3
<b>DO (mg/l)</b>	3.03	3.46	3.07
<b>Redox (mV)</b>	99.3	101.2	101.6
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	1.402	1.056	0.944
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	26.1	25.3	23.8

#### 6.2.2.4. Σύγκριση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται πως υπάρχει μια πτωτική πορεία στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου με την πιο μακροπρόθεσμη μέτρηση να φτάνει στα 5-10μg/l.

Οι παράμετροι δείχνουν οξειδωτικές συνθήκες με το redox σε όλες τις περιπτώσεις να κυμαίνεται σε μια τιμή περίπου στα 100 mV ενώ παράλληλα το διαλυμένο οξυγόνο δείχνει να είναι αρκετό στα διαλύματα σε όλες τις φάσεις. Άρα για ακόμα μια φορά επικρατούν αερόβιες συνθήκες. Το pH παίρνει τιμές κοντά στο 8, γεγονός που δηλώνει ένα ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, στο πείραμα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών παρατηρείται πως η μέγιστη τιμή είναι στο 2<sup>ο</sup> pore volume ενώ ήδη από το 20<sup>ο</sup> pore volume η τιμή του εξασθενούς χρωμίου είναι 5μg/l η οποία και διατηρείται μέχρι το 95<sup>ο</sup> pore volume.

Προχωρώντας στην περίπτωση της διακοπτόμενης ροής, παρατηρείται συστηματική πτώση των τιμών μέρα με τη μέρα και στην 8<sup>η</sup> μέρα οι τιμές είναι κάτω των 5μg/l. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η γενική ιδέα, ότι δηλαδή η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται με το χρόνο. Φαίνεται όμως πως χρειάζεται περισσότερος χρόνος για την απομάκρυνση του σε αυτήν την περίπτωση.

Τέλος, για την περίπτωση των 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά παρατηρείται ίδια συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου, μόνο που ο ρυθμός πτώσης της τιμής του είναι αρκετά πιο μικρός. Το



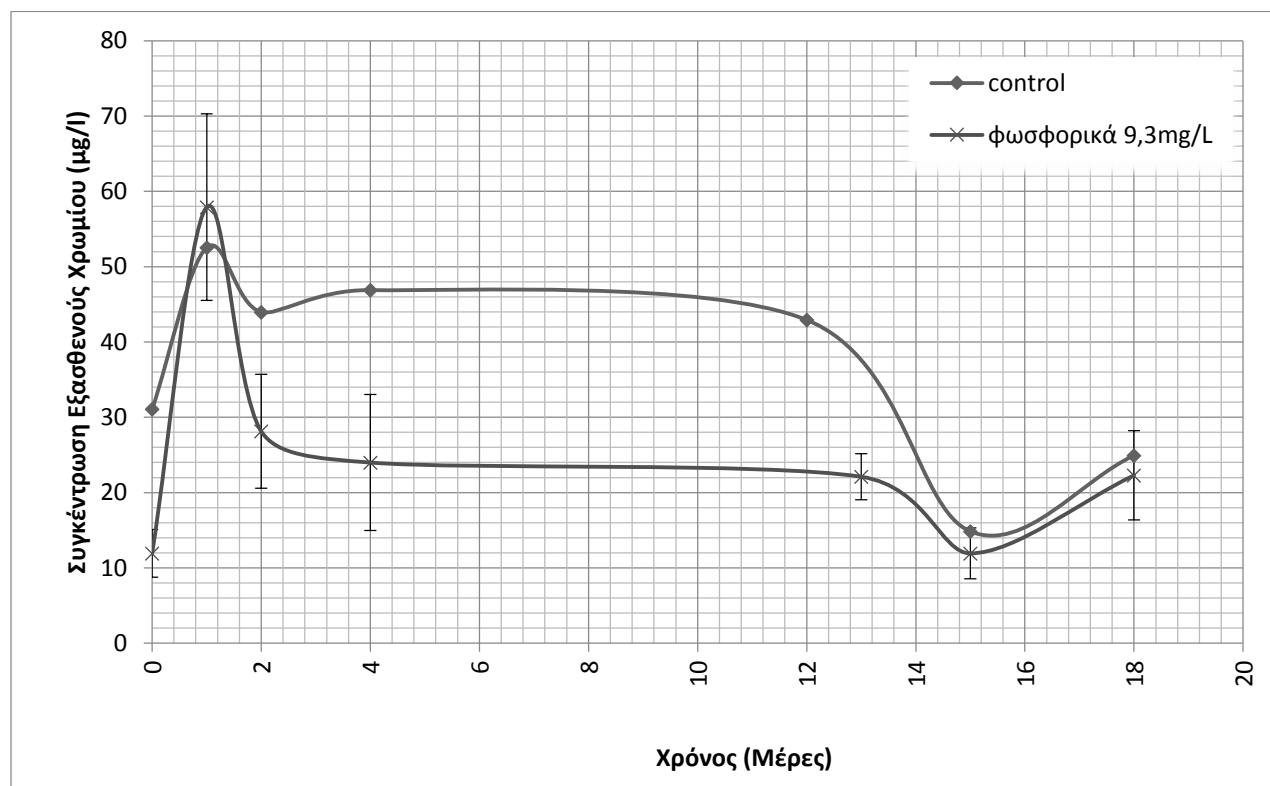
αποτέλεσμα είναι ίδιο, διότι στο 95° pore volume τιμή του εξασθενούς χρωμίου είναι κάτω από 10μg/l.

### 6.3. Η επίδραση των φωσφορικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για τα 2 εδάφη

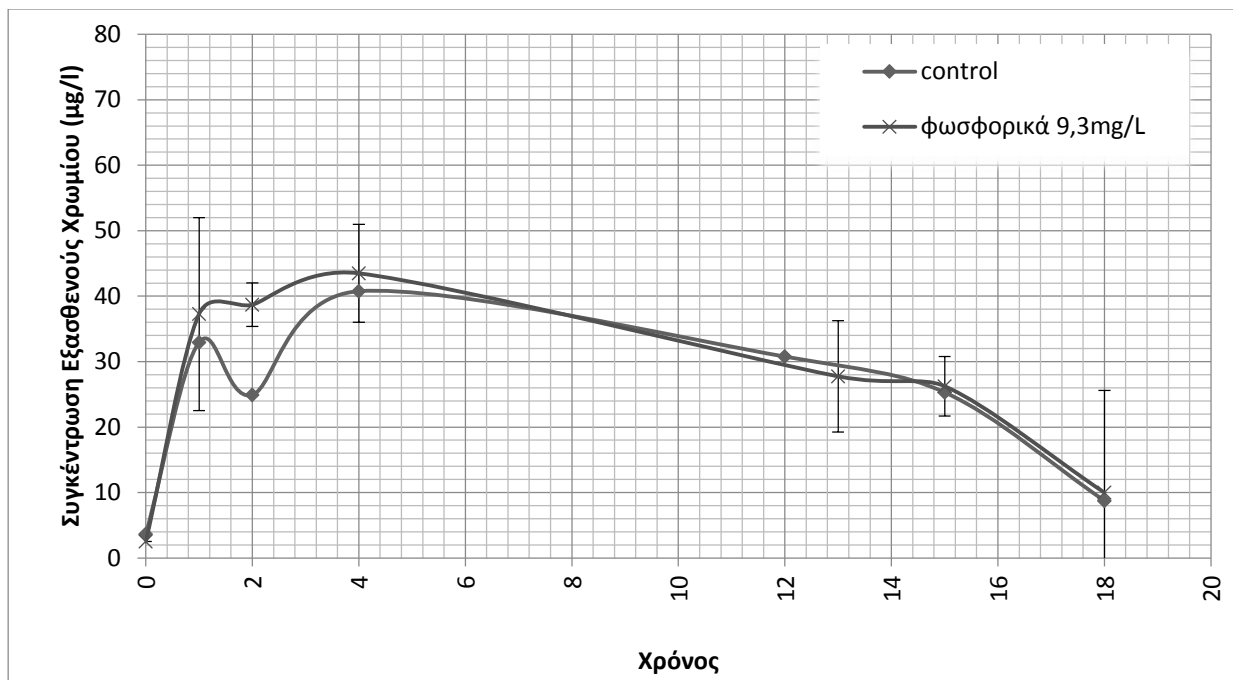
Το έδαφος καλλιεργείται και λόγω της χρήσης λιπασμάτων είναι αναμενόμενη η παρουσία φωσφορικών ιόντων στο αρδευτικό νερό. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η διερεύνηση της επίδρασης των ορθοφωσφορικών στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με χρήση διαλυμάτων φωσφορικών συγκέντρωσης 9,3mg/l (σε όρους PO<sub>4</sub>-P). Τα πειράματα αυτά ήταν σε τριάδες (triplicates).

Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα αποτελέσματα. Πρώτα, θα δείξουμε τα διαγράμματα των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου για τα δυο εδάφη (Διαγράμματα 18 και 19) στα οποία υπάρχουν και τα control για λόγους σύγκρισης ενώ ακολούθως δίνονται οι μετρήσεις των παραμέτρων (Διαγράμματα 21-23). Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις ορθοφωσφορικών ιόντων καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 4,5-9,3 mg/L.

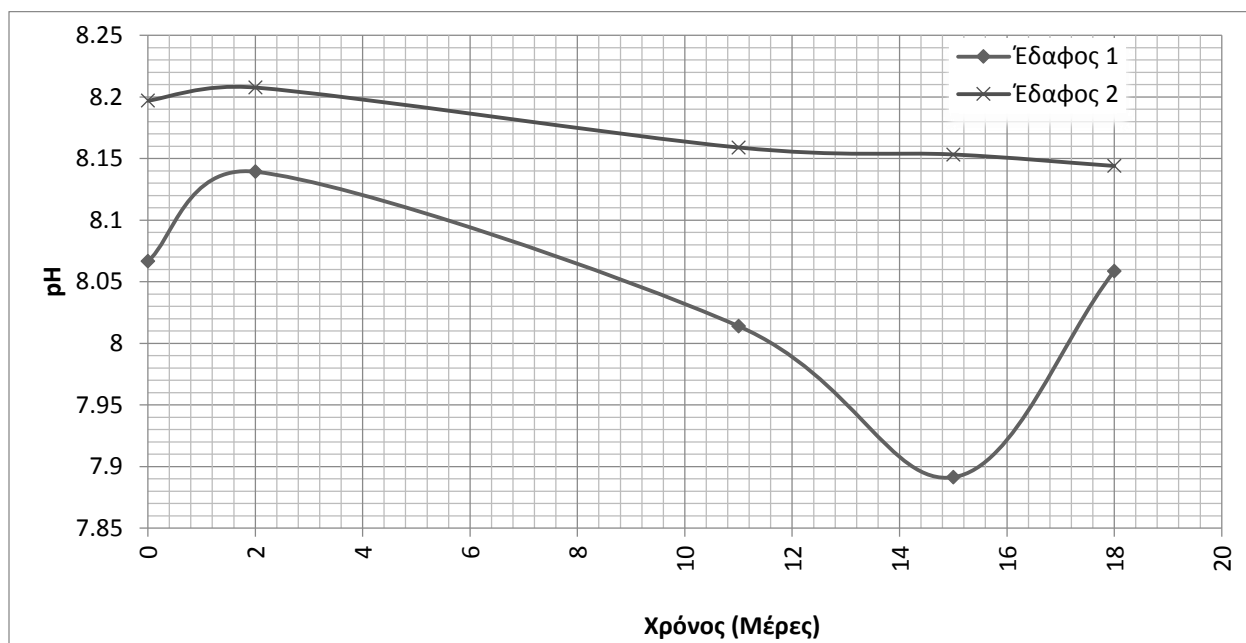


Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης φωσφορικών 9,3 mg/L

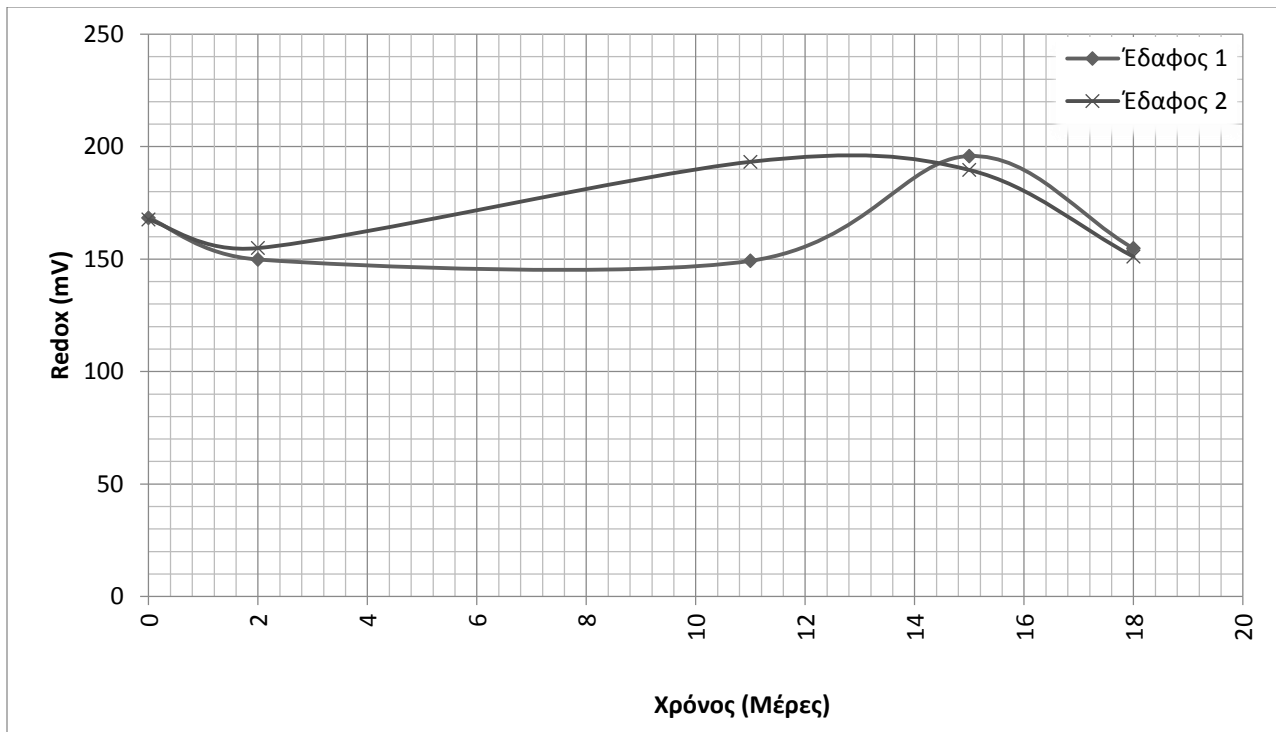


Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης φωσφορικών 9,3 mg/

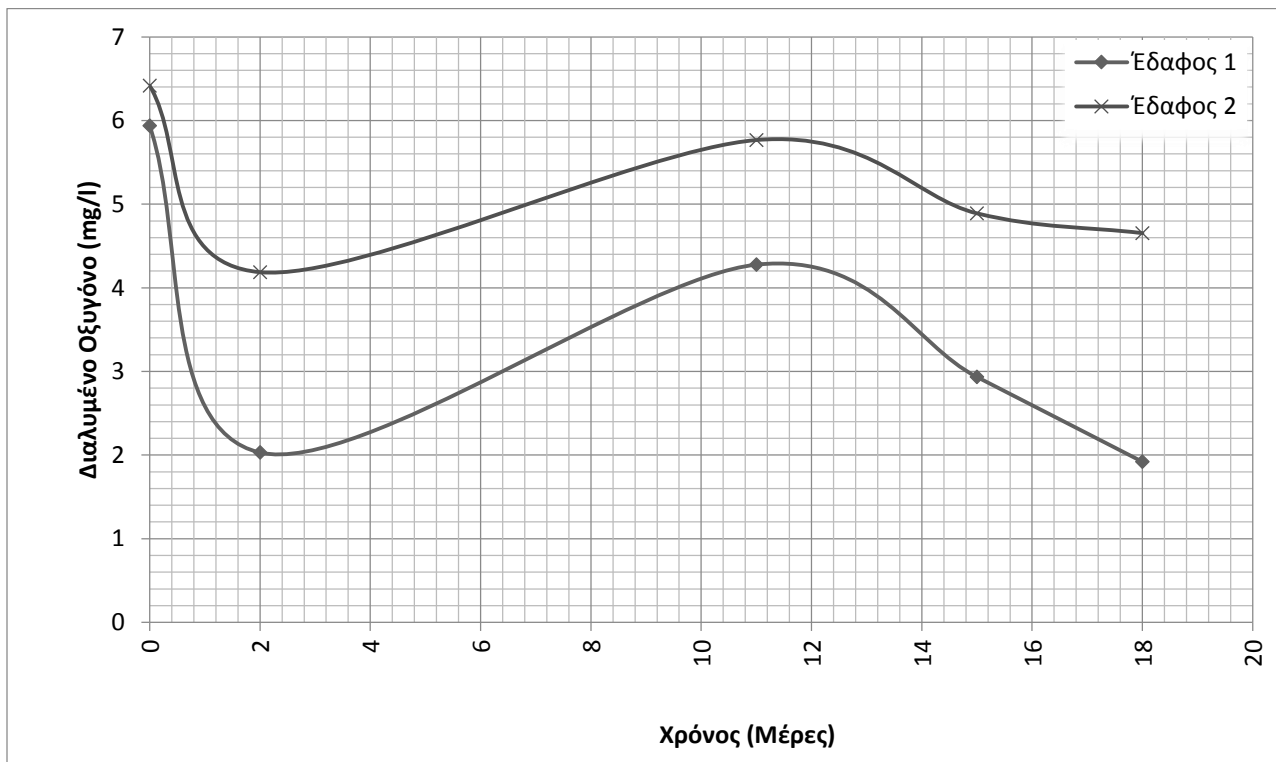
Όσον αφορά τις παράμετρος, το κάθε διάγραμμα έχει και τα 2 εδάφη και εξετάζει μια παράμετρο κάθε φορά.



Διάγραμμα 20: Τιμές παραμέτρου pH των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 21: Τιμές παραμέτρου Redox (mV) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 22: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνεται πως η συγκέντρωση σε εξασθενές χρώμιο στο νερό δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη των φωσφορικών ιόντων. Υπάρχει αισθητή διαφορά στο έδαφος 1 στην αρχή των πειραμάτων αλλά στο τέλος (από τη 15<sup>η</sup> μέρα και μετά) αυτή διαφορά δεν είναι σημαντική.

Σύμφωνα με τη μεταβολή των ορθοφωσφορικών και τη μείωση της συγκέντρωσης τους οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ένα μέρος των ορθοφωσφορικών προσροφήθηκε από το έδαφος ή απομακρύνθηκε με χημική κατακρήμνιση λόγω της παρουσίας ασβεστίου στο έδαφος.

#### 6.4. Η επίδραση των νιτρικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου για τα 2 εδάφη

Ακόμα ένα σενάριο που θα πρέπει να εξεταστεί είναι η επίδραση των νιτρικών ιόντων στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου. Τα νιτρικά υπάρχουν στο καλλιεργήσιμο έδαφος και μάλιστα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έναντι των φωσφορικών.

Συνεπώς, για τη μελέτη του πιο πάνω σεναρίου πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με χρήση διαλυμάτων νιτρικών συγκέντρωσης 21 mg/l (σε όρους NO<sub>3</sub>-N).

Ακολούθως έγιναν και πειράματα με συγκέντρωση νιτρικών 1400mg/l με στόχο να εντοπιστεί η διαφορά στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου λόγω ύπαρξης μεγάλης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων. Αυτό δεν είναι ένα ρεαλιστικό σενάριο προφανώς αλλά το ερώτημα που θα πρέπει να απαντηθεί είναι διαφορετικής φύσης.

Τα πειράματα αυτά ήταν σε τριάδες (triplicates) .

Ακολούθως, έγιναν και πειράματα στήλης για αυτήν την περίπτωση (νιτρικά 21 mg/L και νιτρικά 1400 mg/L) και συγκεκριμένα έγινε πείραμα με μια στήλη συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών. Αυτό αφορά μόνο το έδαφος 1.

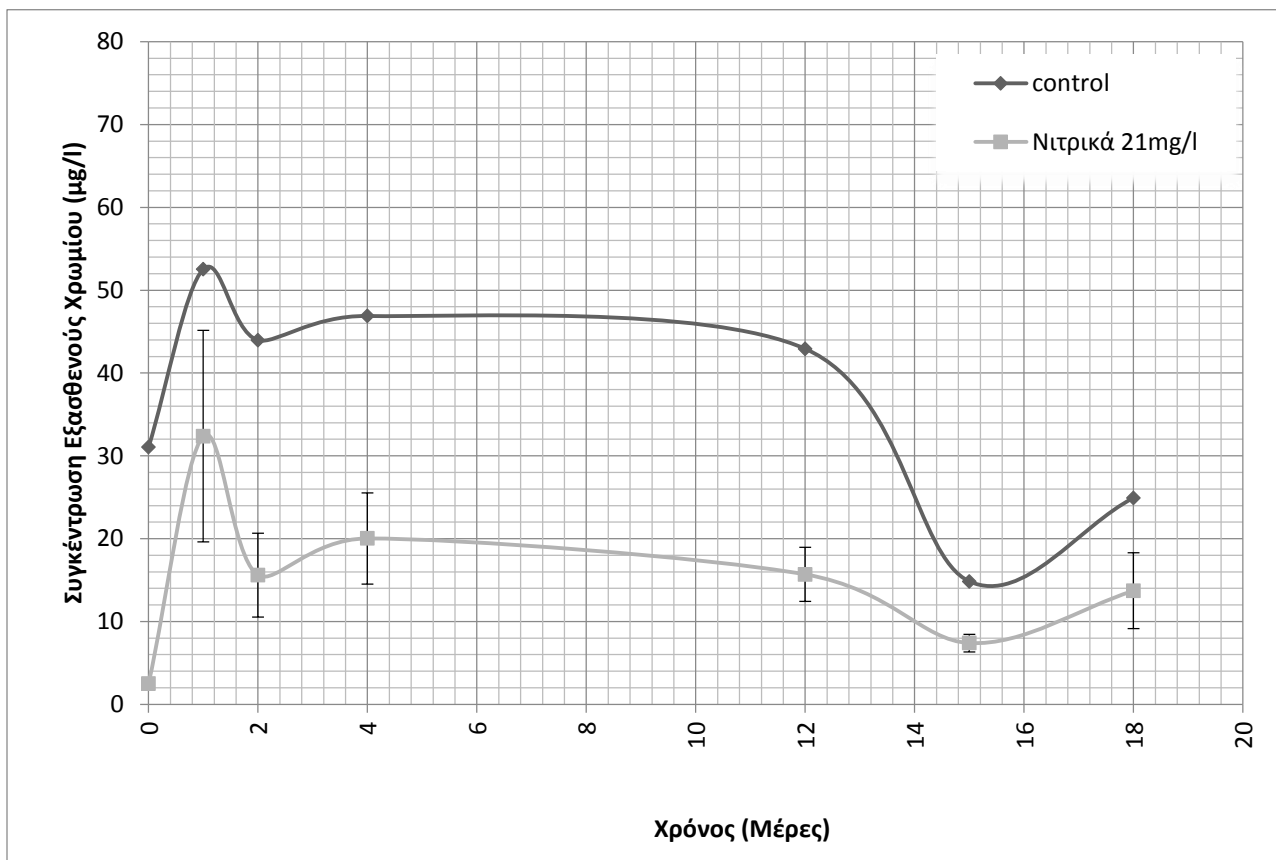
6.4.1. Πειράματα Batch με συγκέντρωση νιτρικών 21mg/l και 1400 mg/l  
Στο διάγραμμα 23 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο νερό για το έδαφος 1 για συγκέντρωση νιτρικών στο νερό ίση με 21 mg/l. Αντίστοιχα, η μεταβολή της συγκέντρωσης στο εξασθενές χρώμιο για το έδαφος 2 δίνεται στο διάγραμμα 24. Στα διαγράμματα 25-27 δίνεται η μεταβολή των παραμέτρων pH, δείκτη οξειδοαναγωγικής ικανότητας και διαλυμένου οξυγόνου για τα δυο εδάφη στα πειράματα batch.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση νιτρικών στο νερό ίση με 1400 mg/l δίνονται στα διαγράμματα 28 και 29. Οι υπόλοιπες παράμετροι που παρακολούθηθηκαν (pH, OPR, DO)

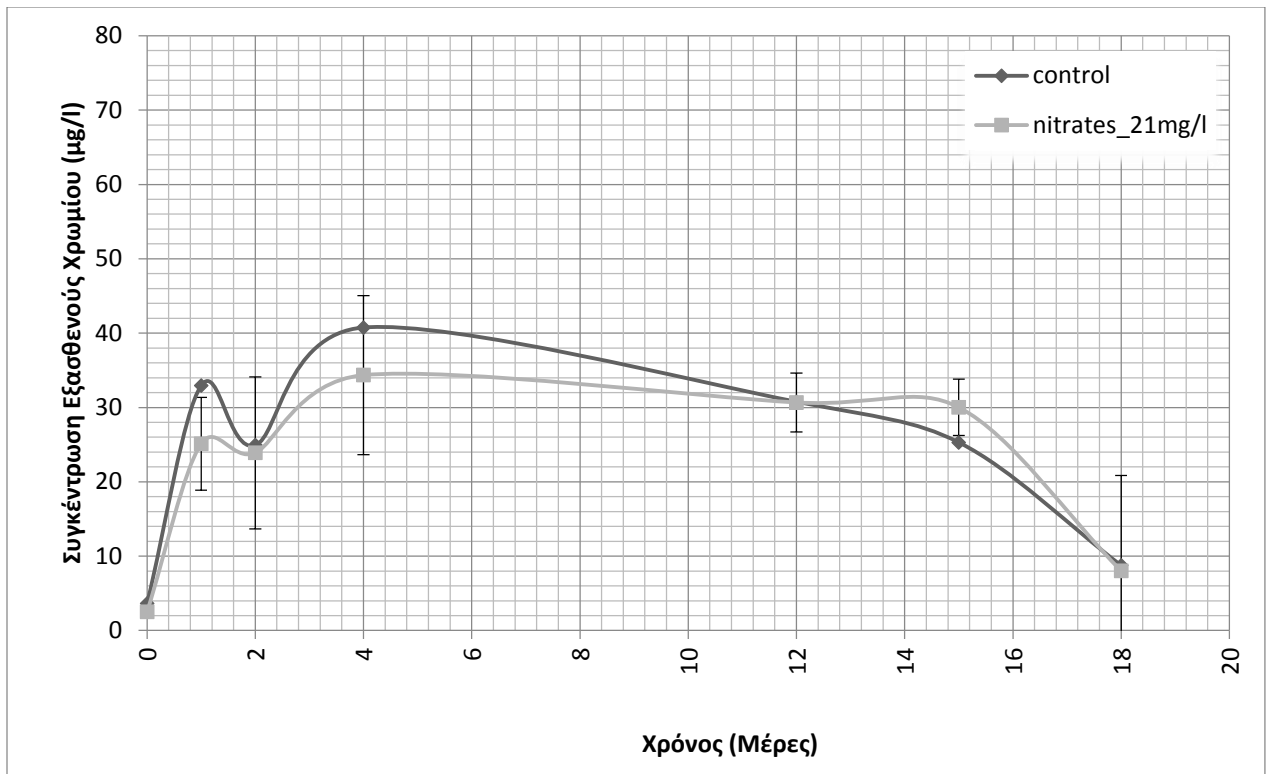
δεν παρουσιάζονται καθώς δεν διέφεραν από τις αντίστοιχες που δόθηκαν στα διαγράμματα 25-27 για συγκέντρωση νιτρικών ίση με 21 mg/l.

Σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch η συγκέντρωση νιτρικών στο πείραμα με τα 21 mg/l  $\text{NO}_3^-$  κυμάνθηκε μεταξύ 6-21 mg/l ενώ στα πειράματα με υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ήταν μεγαλύτερη από 1200 mg/l  $\text{NO}_3^-$ .

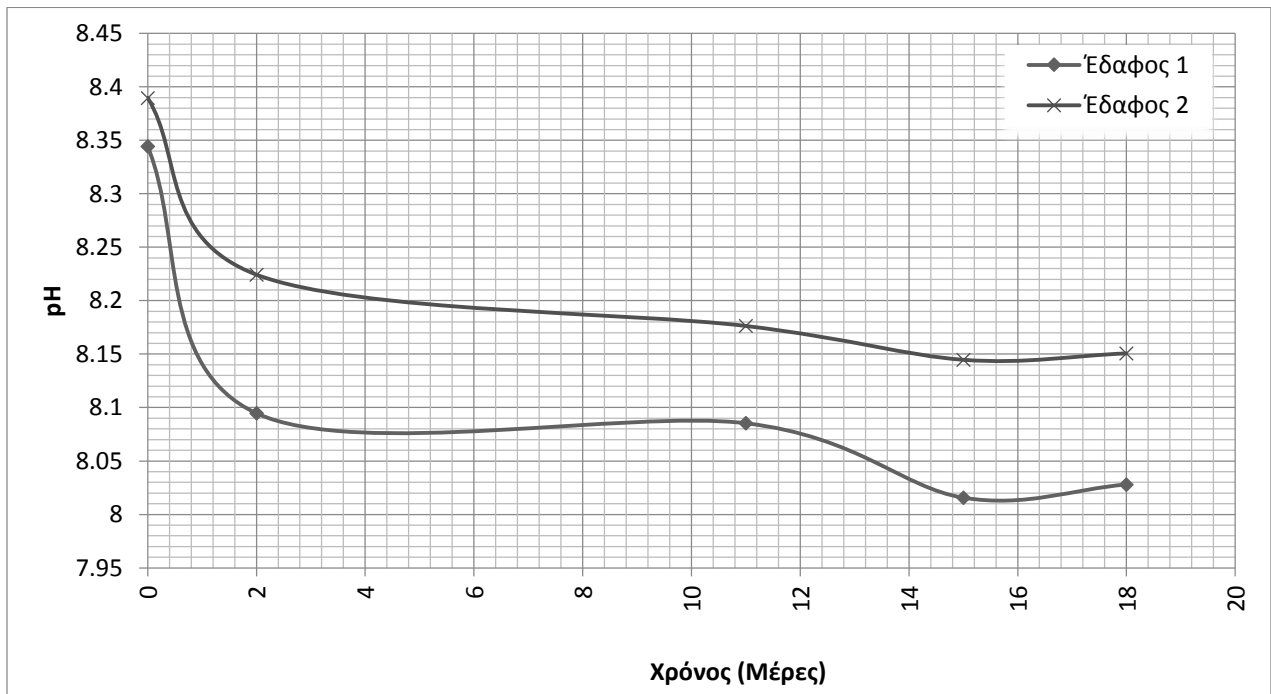
Επίσης υπογραμμίζεται ότι στα πειράματα ελέγχου (control) η συγκέντρωση  $\text{NO}_3^-$  κυμάνθηκε μεταξύ 0.4-0.9 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . Αναλυτικά τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων δίνονται στο παράρτημα Β.



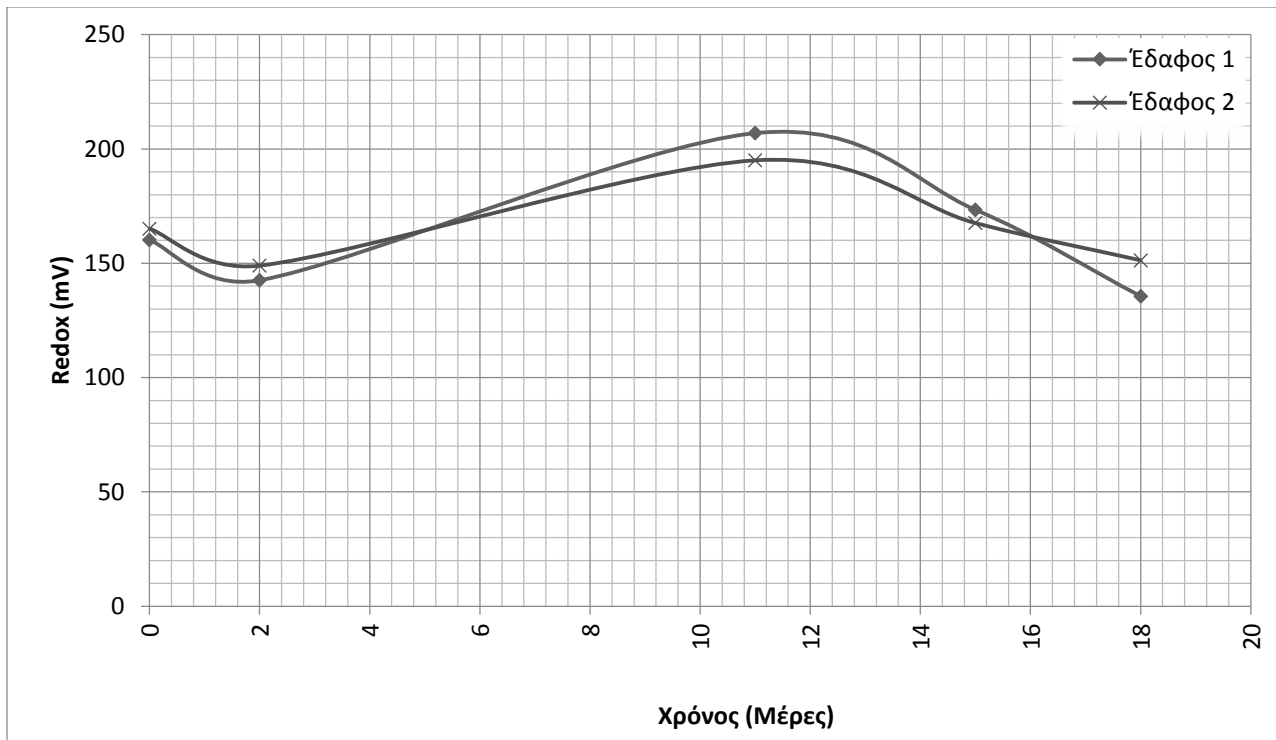
Διάγραμμα 23: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 21 mg/L



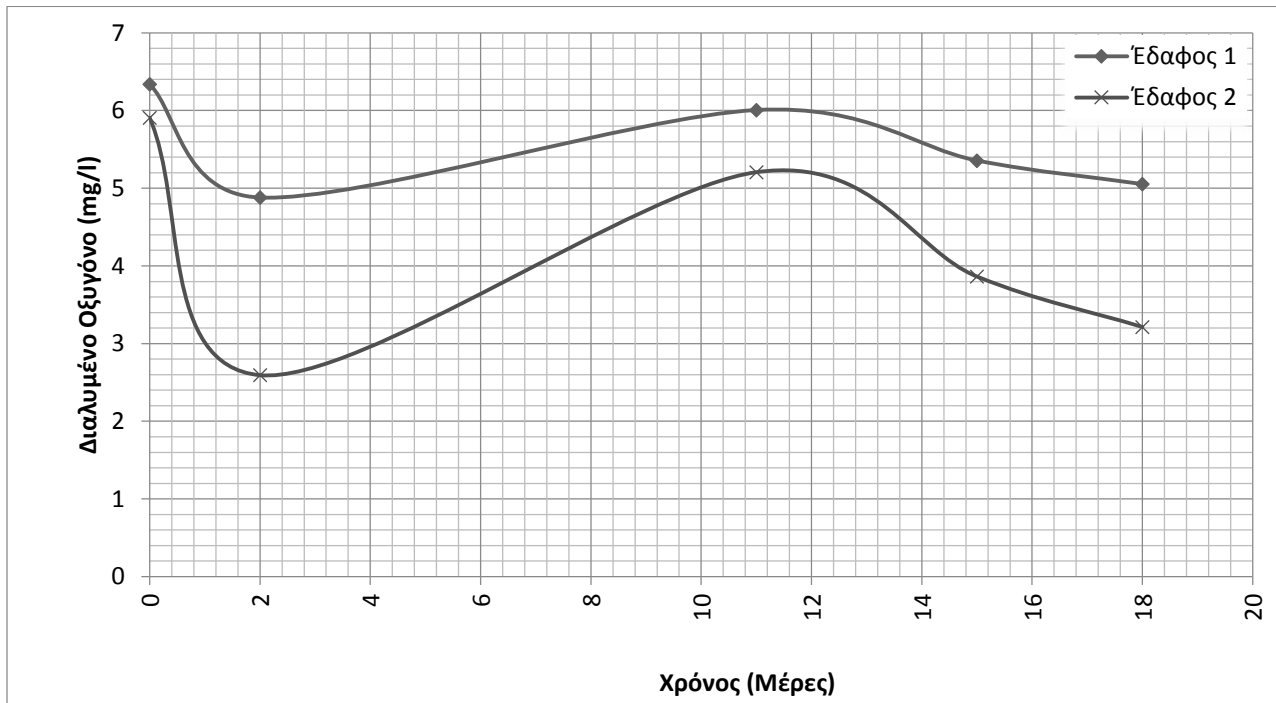
Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 21 mg/L



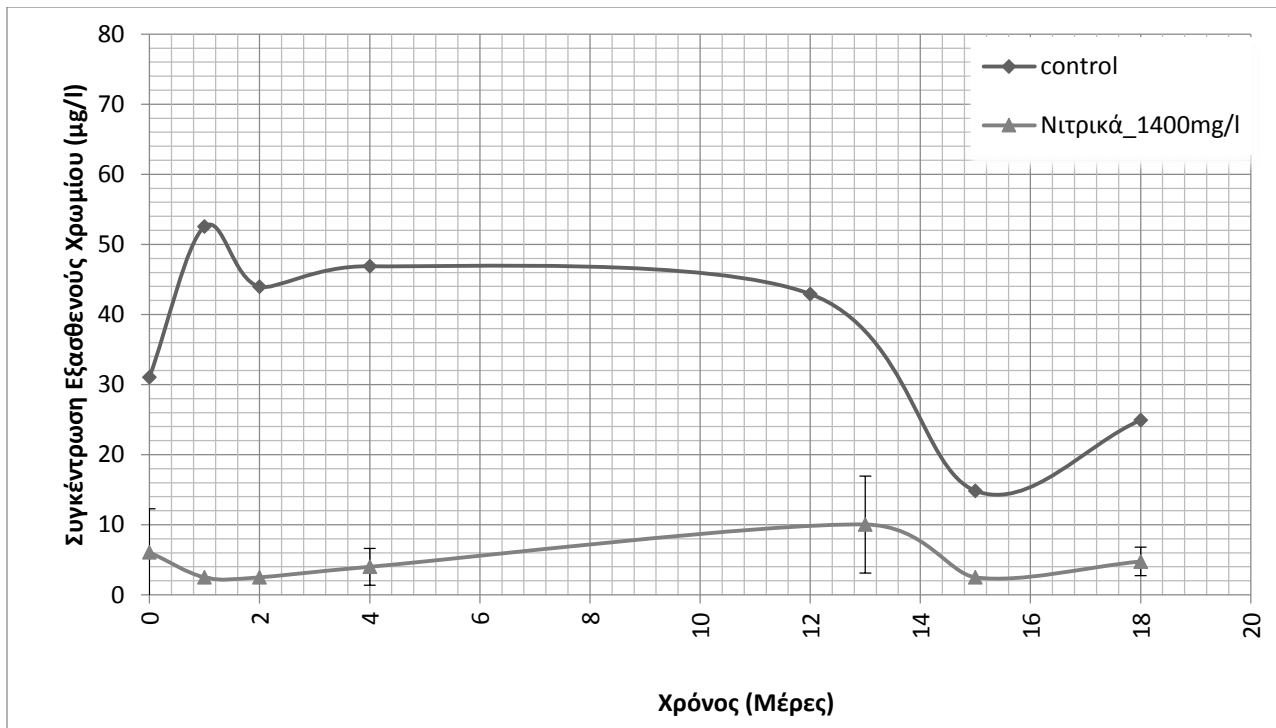
Διάγραμμα 25: Τιμές παραμέτρου pH των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη



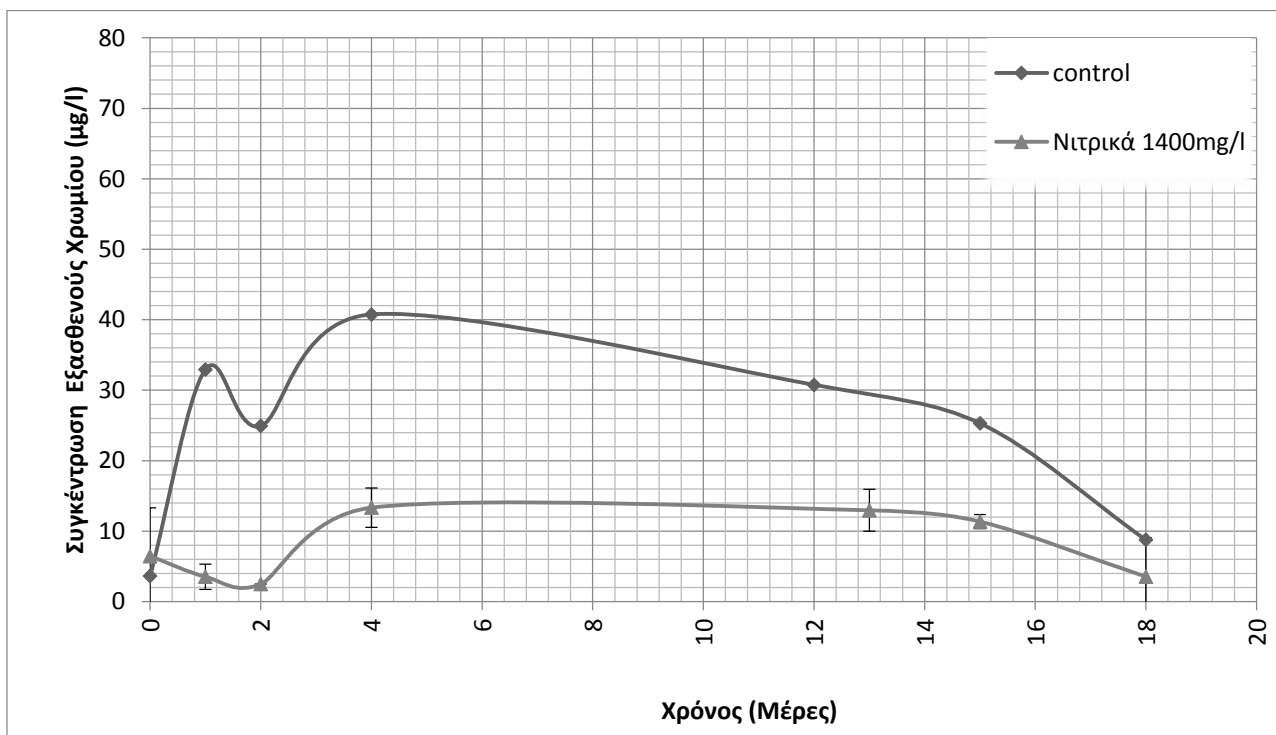
Διάγραμμα 26: Τιμές παραμέτρου Redox (mV) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 27: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου (mg/l) των πειραμάτων batch για την περίπτωση των φωσφορικών για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 1400 mg/L



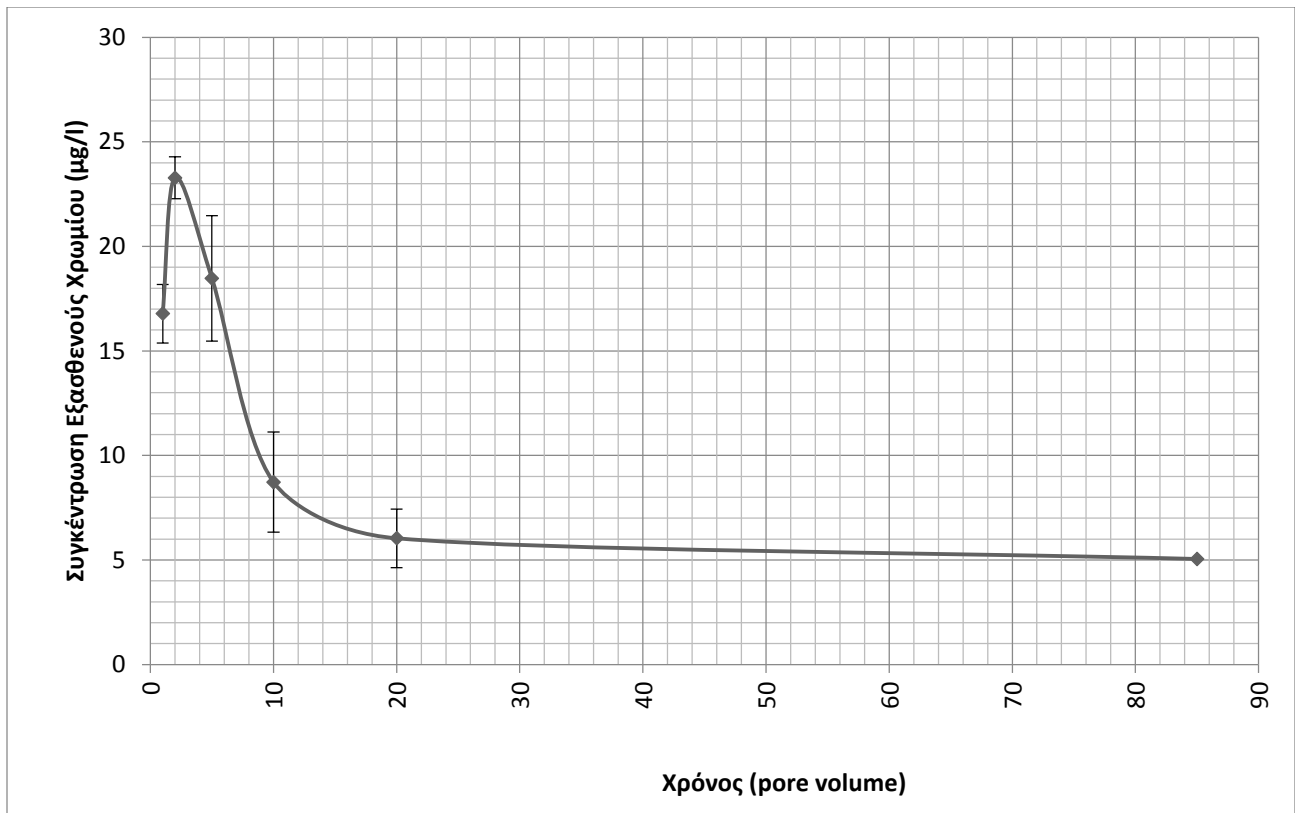
Διάγραμμα 29: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 για την περίπτωση διαλύματος συγκέντρωσης νιτρικών 1400 mg/L



#### 6.4.2. Πειράματα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών για νιτρικά 21mg/L και 1400 mg/L

Στα διαγράμματα 30 και 31, αντίστοιχα, δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο νερό σε πειράματα μιας στήλης που πραγματοποιήθηκαν με συγκέντρωση νιτρικών στο νερό ίση με 21 mg/L και 1400 mg/L.

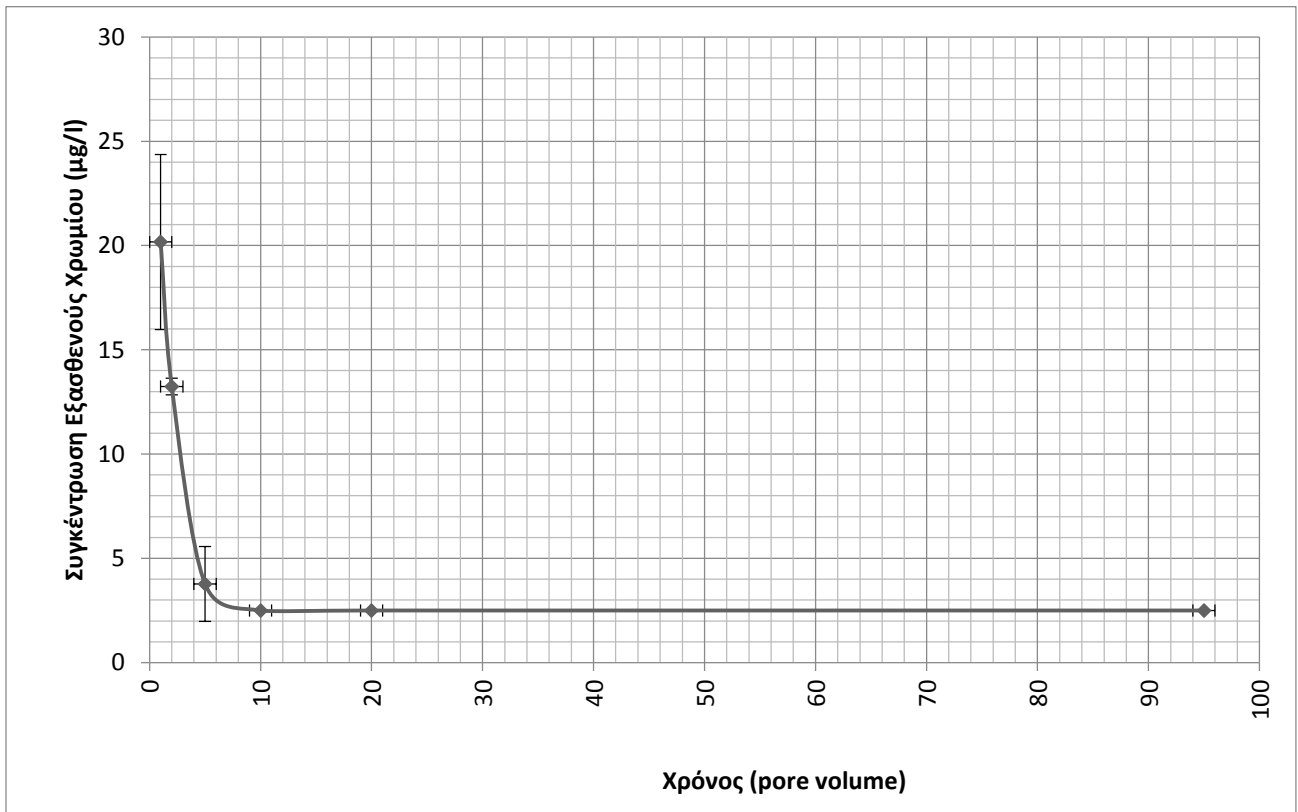
Η μεταβολή του pH, DO, Redox και αγωγιμότητας για τα πειράματα με στήλες δίνονται στους πίνακες 41 και 42 για συγκεντρώσεις νιτρικών 21 mg/L και 1400 mg/L, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 30: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα νιτρικών ιόντων 21 mg/l

Πίνακας 41: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 21 mg/l

Μετρήσεις Παραμέτρων			
	2ο μέχρι 5ο pore vol.	6ο μέχρι 9ο	11ο μέχρι 19ο pore vol.
pH	8.4	8.1	8.4
DO (mg/l)	4.03	3.875	4.22
Redox (mV)	88.3	112.6	115.1
Conductivity (mS/cm)	1.025	1.015	1.044



Διάγραμμα 31: Τιμές εξαθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα νιτρικών ιόντων 1400 mg/l

Πίνακας 42: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων 1400 mg/l

<b>μετρήσεις παραμέτρων</b>		
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο
<b>pH</b>	7.7	8.0
<b>DO (mg/l)</b>	3.78	3.99
<b>Redox (mV)</b>	118.3	115.5
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	8.9	9.7

#### 6.4.3. Σύγκριση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Τα νιτρικά μικρής συγκέντρωσης (στα πειράματα batch) επηρεάζουν αλλά όχι σημαντικά την διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, στο έδαφος 1 υπάρχει αισθητή διαφορά ενώ στο έδαφος 2 φαίνεται καθαρά πως δεν επηρεάζεται. Η διαφορά αυτή που παρατηρείται στο έδαφος 1 δεν είναι μεγάλη.

Για το ίδιο σενάριο με το έδαφος 1, τα πειράματα στήλης δείχνουν ότι όντως τα νιτρικά ιόντα αυτής της συγκέντρωσης δεν επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου αφού το προφίλ των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου κινείται στα ίδια επίπεδα με το αντίστοιχο πείραμα με απιονισμένο νερό.

Η παρουσία όμως των νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 1400mg/l φαίνεται πως επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την οποία διεργασία πραγματοποιείται διότι το εξασθενές χρώμιο έχει αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις και αυτό εμφανίζεται συστηματικά. Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα δεν ήταν αναμενόμενα καθώς, τα νιτρικά ιόντα θεωρούνται ανταγωνιστικά έναντι των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου και μάλιστα θεωρείται ότι αναχαιτίζουν την διεργασία της προσρόφησης. Συνεπώς, θα έπρεπε να μετράται μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου μέσα στο διάλυμα.

Η πιο πάνω διαπίστωση πυροδοτεί διάφορα ερωτήματα σχετικά με το τι πραγματικά μπορεί να συμβαίνει και ποια είναι η θεωρία που κρύβεται πίσω από τα πειραματικά αποτελέσματα. Αποφασίστηκε επομένως στη συνέχεια να γίνουν πειράματα αποστείρωσης με διαλύματα νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 1400 mg/l με στόχο να διαπιστωθεί αν υπάρχει μικροβιακή δραστηριότητα καθώς και κλασματοποίηση με στόχο να απαντηθεί το ερώτημα αν υπάρχουν κολλοειδή στο διάλυμα ή αν είναι εντελώς σε διαλυτή μορφή το εξασθενές χρώμιο.

Οι παράμετροι δείχνουν οξειδωτικές συνθήκες με το redox σε όλες τις περιπτώσεις να κυμαίνεται σε μια τιμή περίπου στα 100-200 mV ενώ παράλληλα το διαλυμένο οξυγόνο δείχνει να είναι αρκετό στα διαλύματα σε όλες τις φάσεις. Είναι αναμφισβήτητο ότι επικρατούν αερόβιες συνθήκες.

Το pH παίρνει τιμές κοντά στο 8, γεγονός που δηλώνει ένα ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με τις παραμέτρους δεν πραγματοποιείται η αντίδραση της απονιτροποίησης σε κανένα από τα 2 σενάρια, αφού το διαλυμένο οξυγόνο παραμένει σε υψηλά επίπεδα ενώ οι μετρήσεις των νιτρικών δείχνουν ότι αυτά παραμένουν ως έχουν.

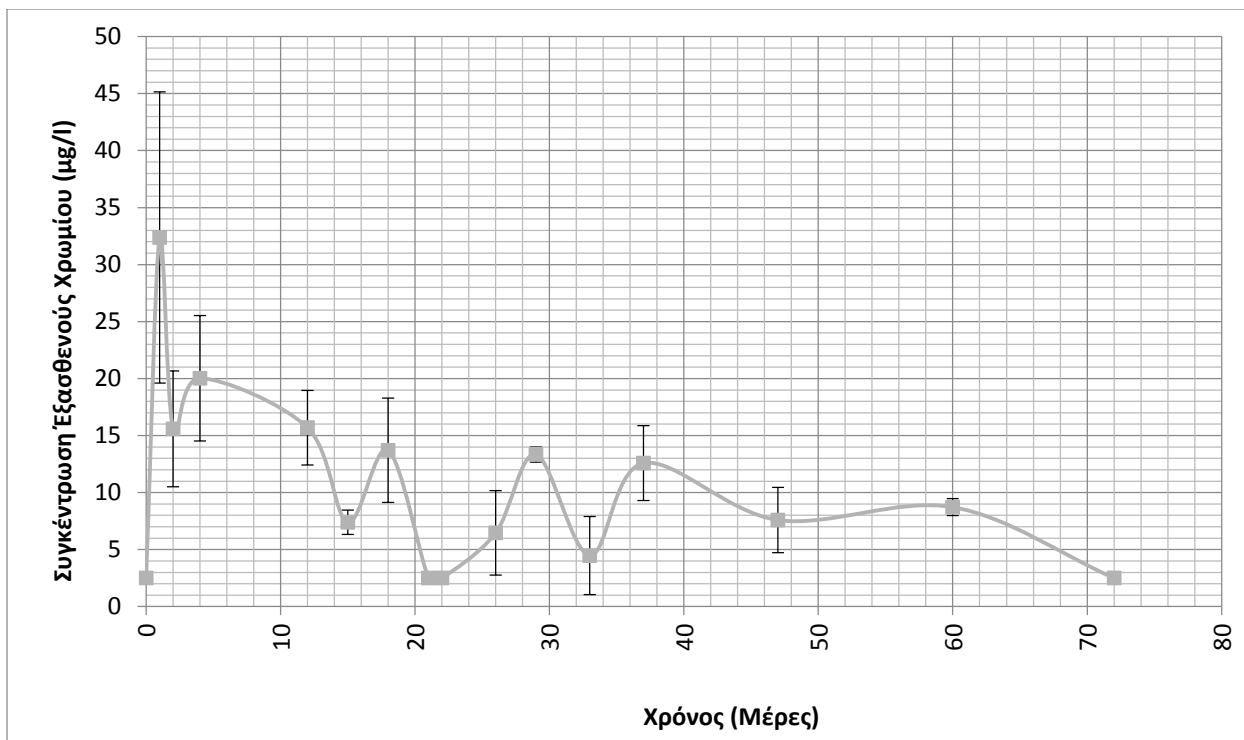
#### 6.5. Διαδοχική Ανανέωση διαλύματος νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/L

Το ερώτημα που θα απαντηθεί με αυτό το πείραμα είναι κατά πόσο υπάρχει τάση αύξησης και διαθεσιμότητας εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος μετά από αρκετές ανανεώσεις αυτού. Τα πειράματα αυτά εκτελέστηκαν με απιονισμένο νερό στο οποίο προστέθηκαν νιτρικά ώστε η τελική συγκέντρωση νιτρικών να ισούται με 21 mg/L.

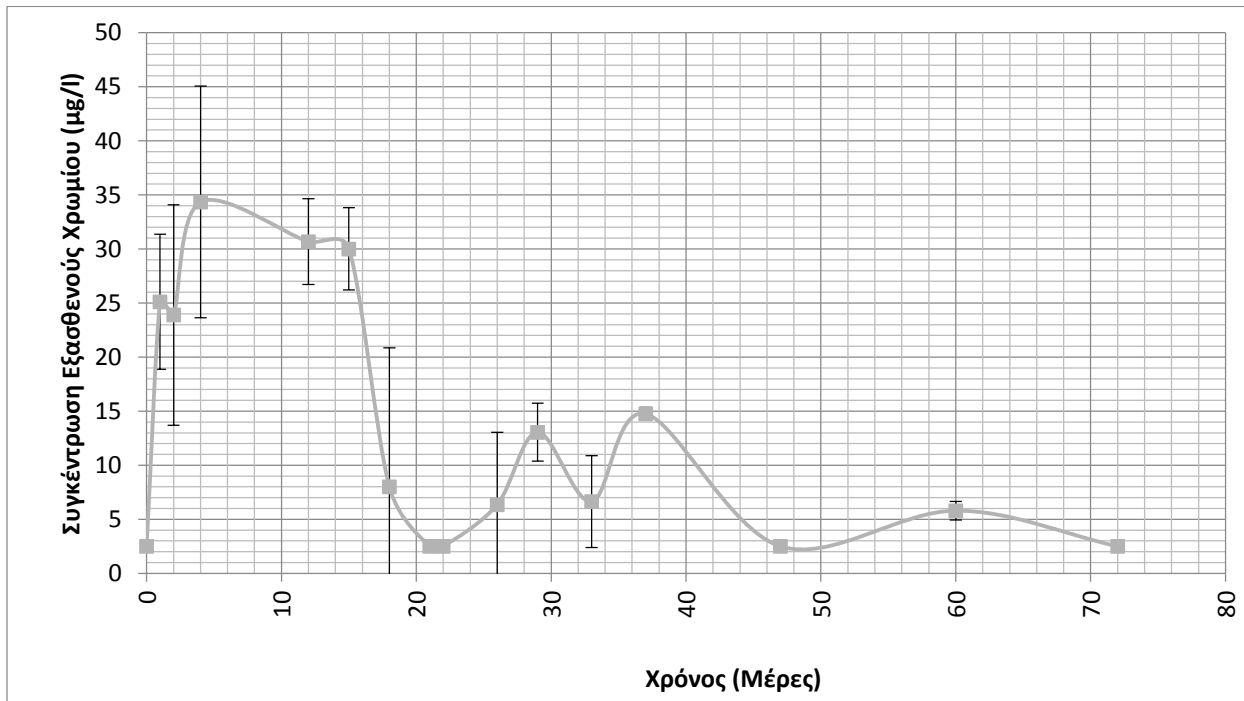
Η αλλαγή του διαλύματος έγινε την 22<sup>η</sup>, την 38<sup>η</sup>, την 48<sup>η</sup> και την 61<sup>η</sup> μέρα. Δηλαδή έγινε αλλαγή διαλύματος 4 φορές.

Το πιο πάνω πείραμα δεν είναι ασυνεχούς τροφοδοσίας πλέον αλλά ούτε και ένα πείραμα στήλης.

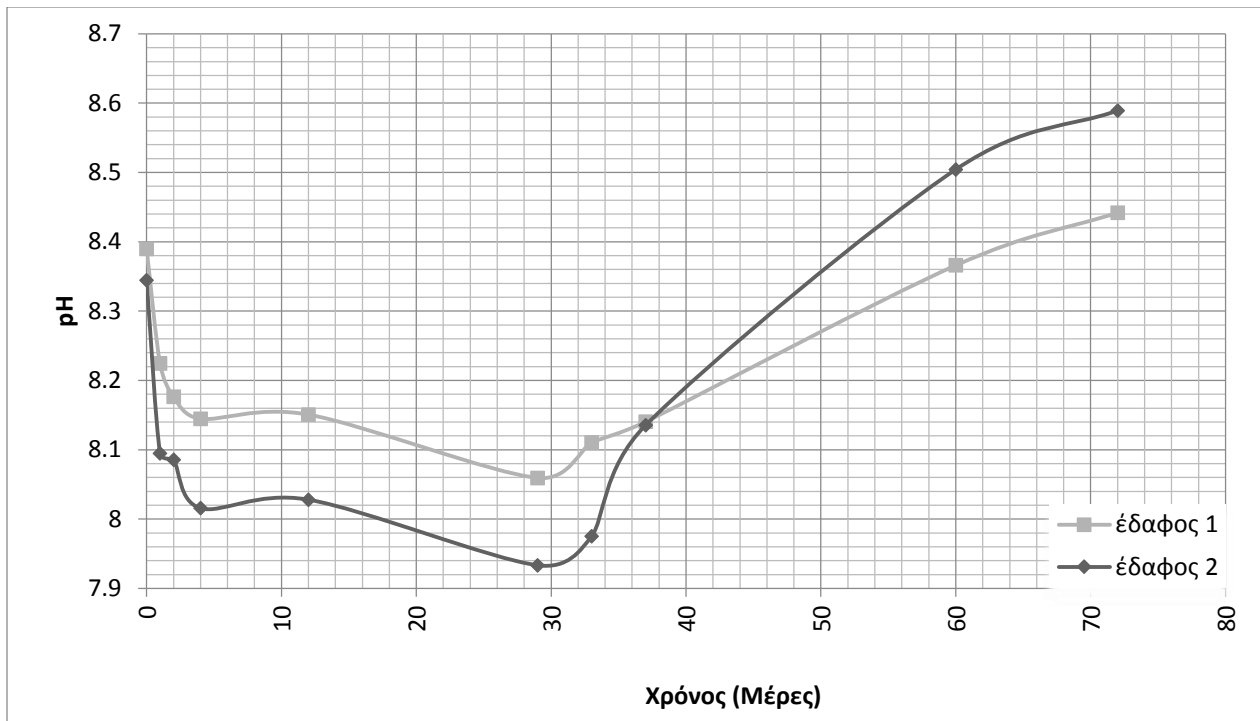
Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα αποτελέσματα. Στα διαγράμματα 32 και 33 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη 1 και 2, αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες παράμετροι δίνονται στα διαγράμματα 34-36.



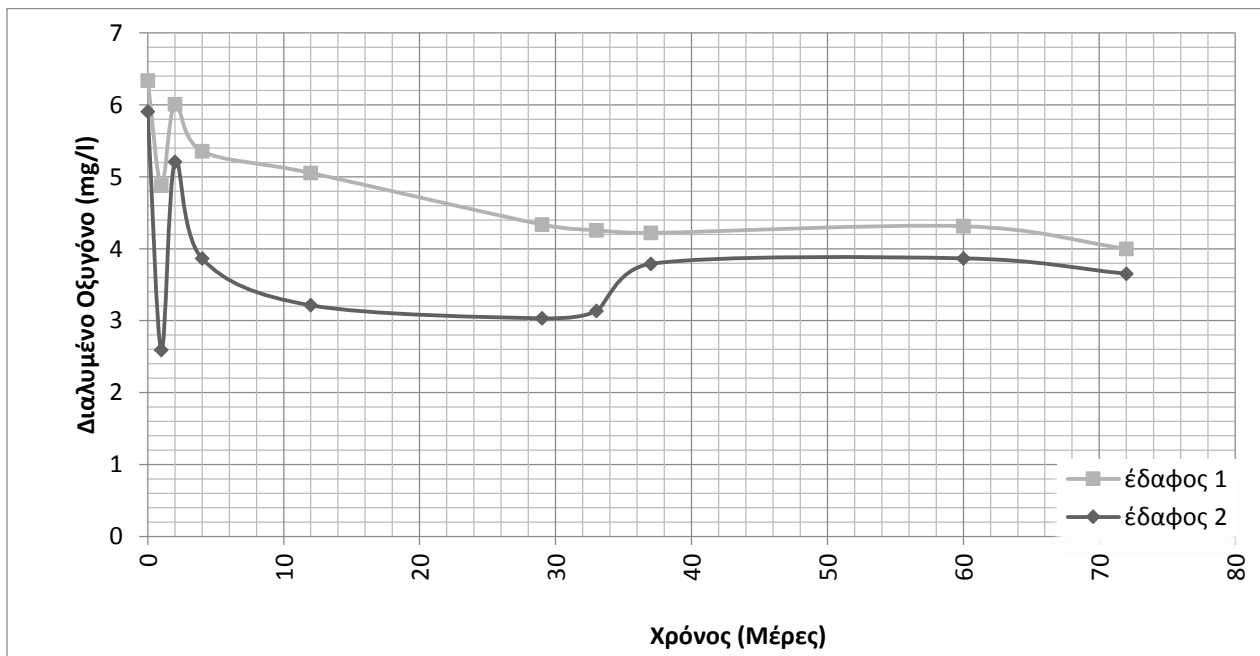
Διάγραμμα 32: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος για το έδαφος 1



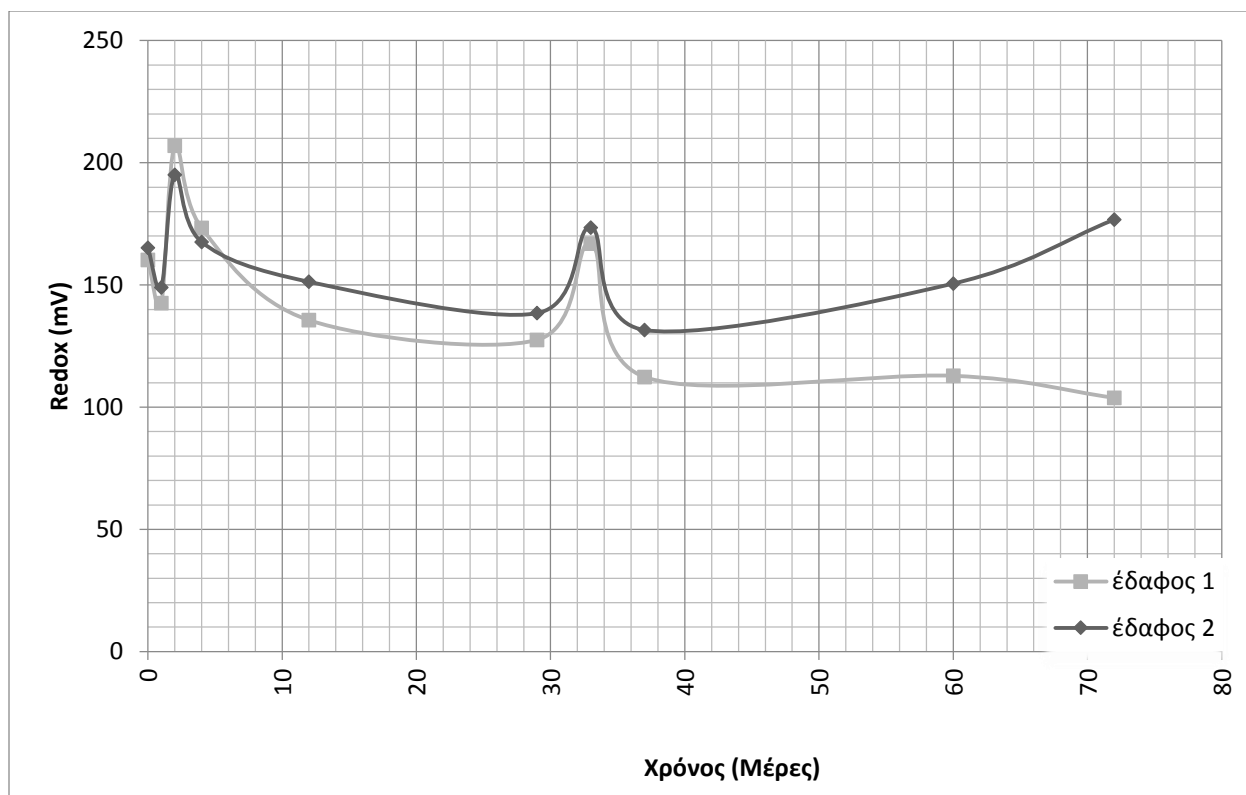
Διάγραμμα 33: Τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος για το έδαφος 2



Διάγραμμα 34: Τιμές παραμέτρου pH για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος



Διάγραμμα 35: Τιμές παραμέτρου DO σε mg/l για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος



Διάγραμμα 36: Τιμές παραμέτρου Redox σε mV για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος

Οι παράμετροι pH, Redox, DO κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με τον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων και δείχνουν για ακόμη μια φορά ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον καθώς και οξειδωτικό περιβάλλον. Εδώ θα μπορούσαμε να πούμε ότι το περιβάλλον είναι περισσότερο αλκαλικό σε σχέση με πριν.

Παρατηρείται ότι από κάποια στιγμή η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου και μετά φτάνει σε ένα σημείο ισορροπίας πιο κάτω από τα control και κυμαίνεται γύρω στα 10μg/l με ελαφρά χαμηλότερες τιμές για το έδαφος 2. Είναι ουσιαστικά περίπου 10 μονάδες κάτω από τα batch tests με απιονισμένο νερό. Σε πρακτικό επίπεδο αυτό είναι καλό διότι στην πραγματικότητα σημαίνει ότι αν το επιφανειακό έδαφος ποτίζεται συχνά τότε η έκλυση εξασθενούς χρωμίου περιορίζεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου το διάλυμα παρουσιάζει τιμές εξασθενούς χρωμίου πολύ χαμηλότερες της τιμής 10μg/l. Πιθανότατα να υπάρχει κάποια στιγμή όπου το έδαφος «ξυπνά» και ενεργοποιεί το μηχανισμό παραγωγής (ή εκρόφησης) του εξασθενούς χρωμίου. Πάντως σε κάθε περίπτωση η μέγιστη τιμή παρουσιάζεται να είναι 10 μg/l.

Συμπερασματικά, όταν το έδαφος ξεπλένεται συνεχώς τότε η τιμή του εξασθενούς χρωμίου τείνει να μειώνεται.

## 6.6. Σύγκριση των τεσσάρων σεναρίων

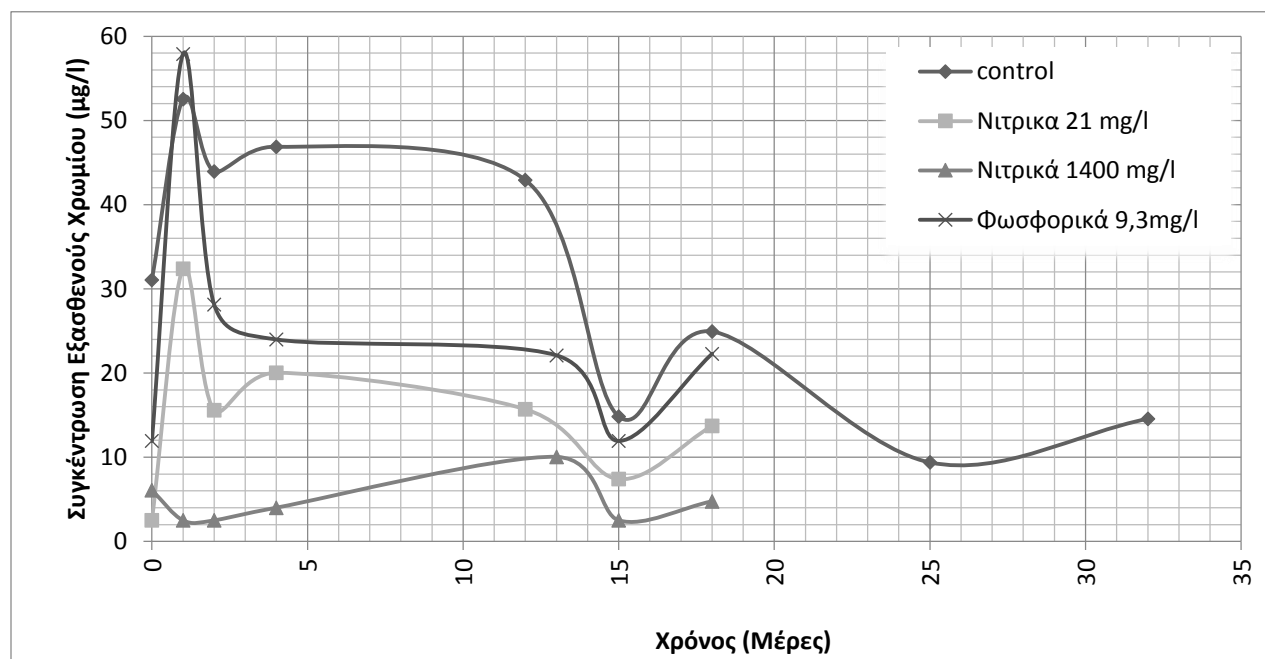
Σε αυτό το σημείο, θα δοθεί μια σύγκριση των εξής σεναρίων:

1. Control
2. Φωσφορικά συγκέντρωσης 9,3 mg/l
3. Νιτρικά 21 mg/l
4. Νιτρικά 1400 mg/l

Ο στόχος εδώ είναι να εντοπίσουμε σε επίπεδο σεναρίων σε πιο βαθμό επηρεάζουν την διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου και σε πιο ποσοστό συμβαίνει αυτό. Με άλλα λόγια θα γίνει σύγκριση των πιο πάνω μεταξύ τους.

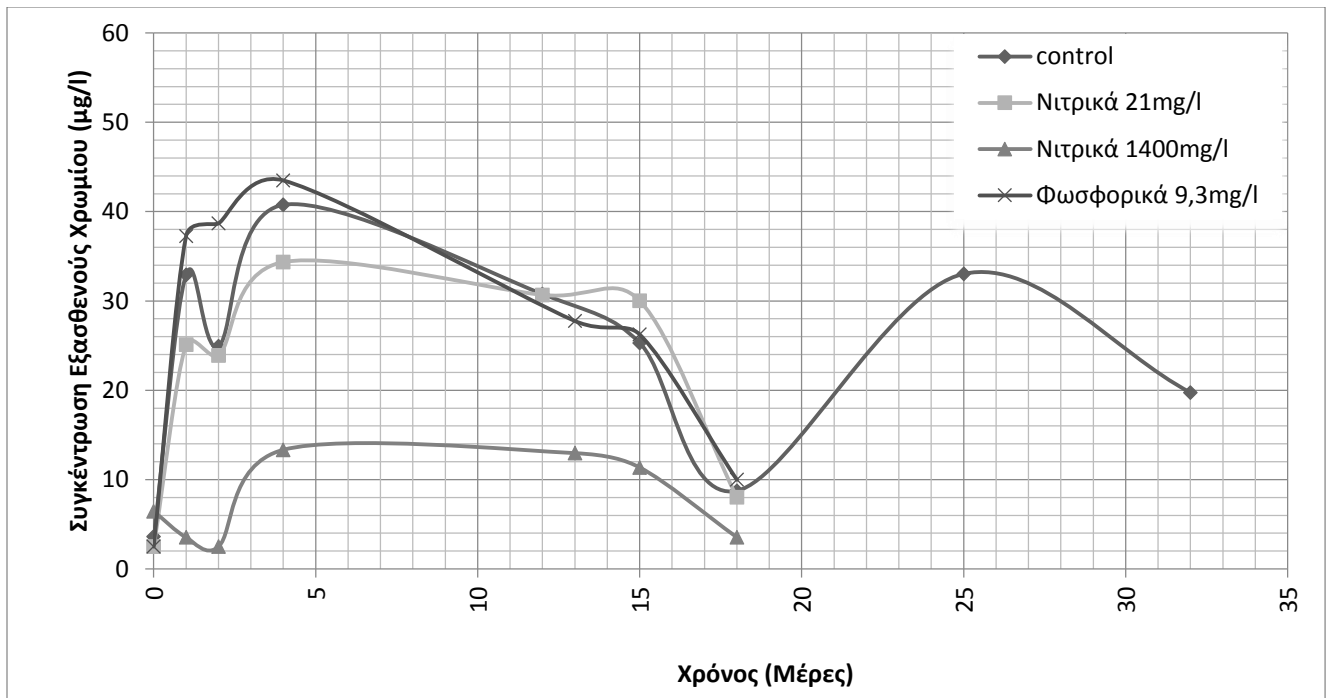
Θα δείξουμε στο ίδιο διάγραμμα τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου για κάθε περίπτωση τόσο για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας όσο και για τα πειράματα στήλης.

Στα διαγράμματα 37 και 38 δίνονται τα αποτελέσματα της μεταβολής των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη 1 και 2, αντίστοιχα, για τα πειράματα Batch. Αντίστοιχα τα αποτελέσματα των πειραμάτων με στήλες δίνονται για το έδαφος 1 στο διάγραμμα 39.

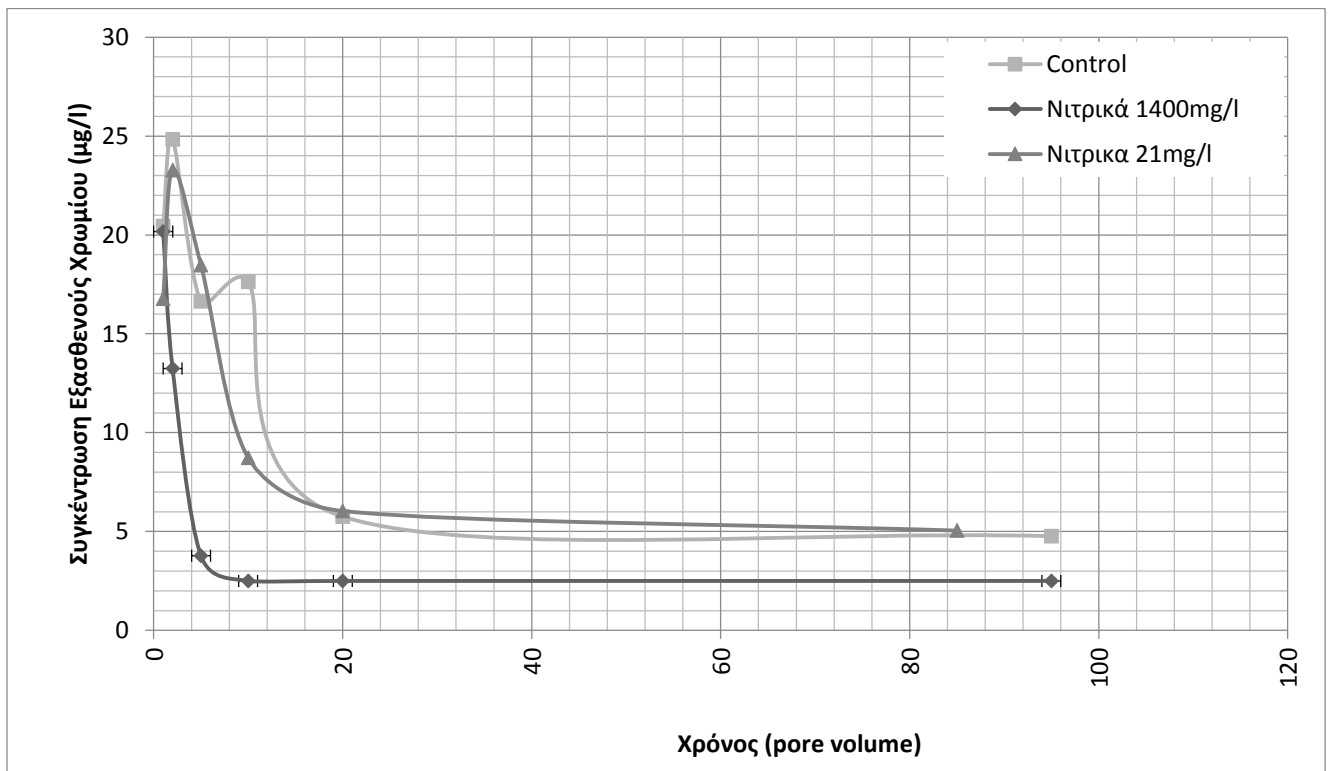


Διάγραμμα 37: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 στα 4 σενάρια





Διάγραμμα 38: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 2 στα 4 σενάρια



Διάγραμμα 39: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για το έδαφος 1 στα 3 σενάρια

Σε επίπεδο σεναρίων παρατηρείται και στα δύο εδάφη πως το εξασθενές χρώμιο ευνοείται στα control, δηλαδή στο διάλυμα με απιονισμένο νερό. Και πάλι συστηματικά παρατηρείται πως αυτή η συγκέντρωση μειώνεται κατά σειρά στα διαλύματα:

1. Control
2. Φωσφορικά συγκέντρωσης 9,3 mg/l
3. Νιτρικά 21 mg/l
4. Νιτρικά 1400 mg/l

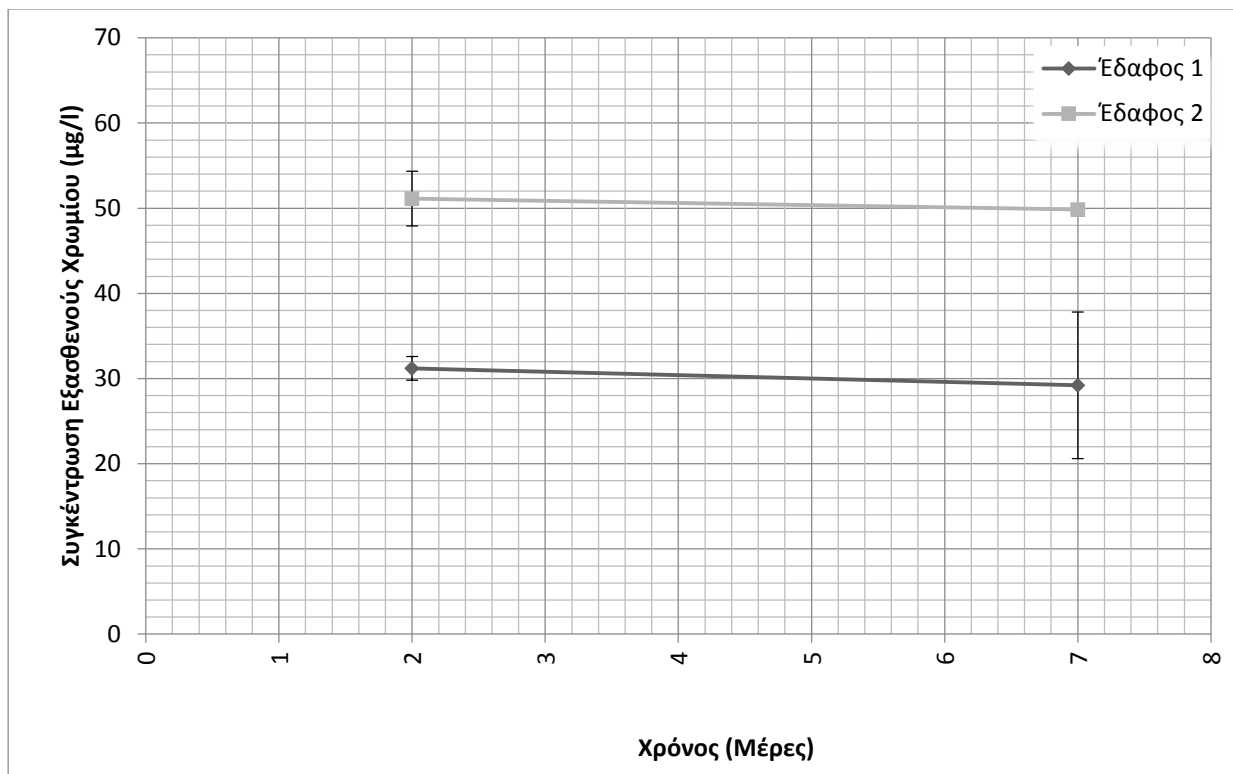
Αντίστοιχα, συμβαίνει το ίδιο και στα πειράματα στήλης.

Συμπερασματικά, φαίνεται πως τα νιτρικά επηρεάζουν περισσότερο τα χρωμικά ή διχρωμικά ιόντα έναντι των φωσφορικών ιόντων ενώ φαίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των νιτρικών τόσο πιο πολύ μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου.

### 6.7. Διερεύνηση για την ύπαρξη μικροβιακής δραστηριότητας

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι να απαντηθεί το ερώτημα κατά πόσο υπάρχει ή όχι βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αποστείρωσης (σε πολύ ψηλή θερμοκρασία πεθαίνουν οι μικροοργανισμοί).

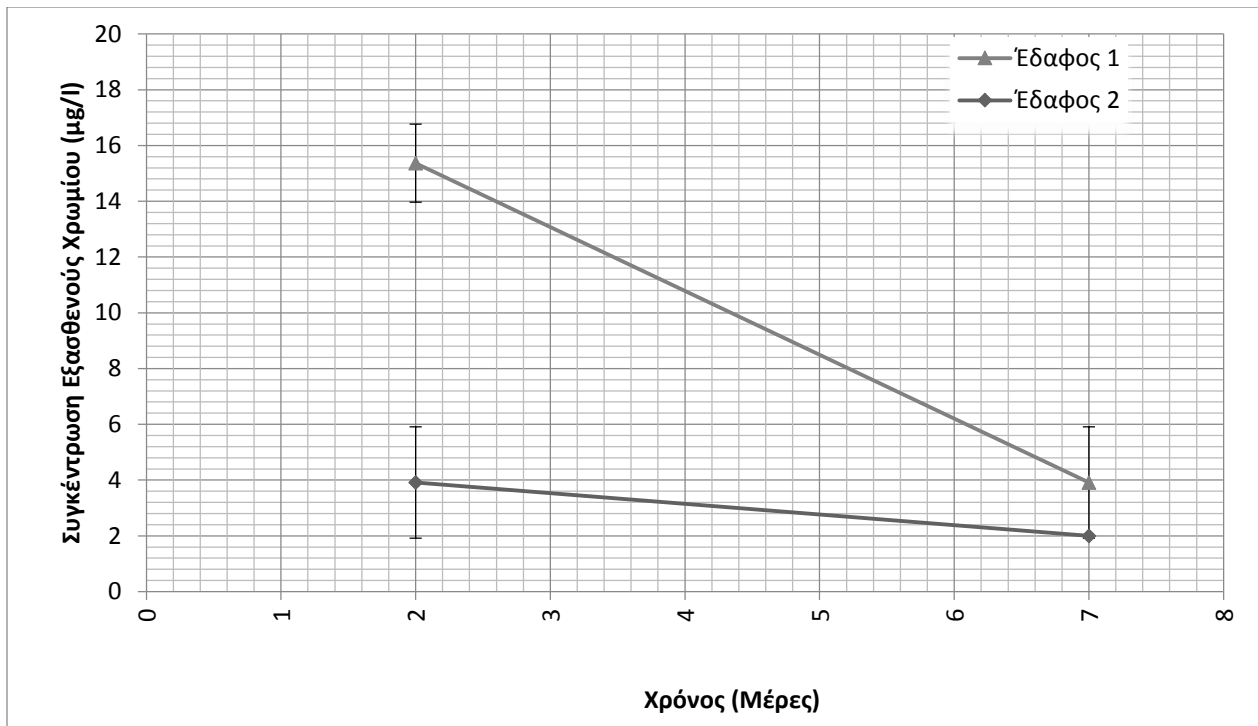
Αυτά τα πειράματα έγιναν για την περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού και διαλύματος νιτρικών συγκέντρωσης 1400mg/L. Οι μετρήσεις χρωμίου έγιναν τη δεύτερη και έβδομη μέρα. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στα αποστειρωμένα εδάφη 1 και 2 δίνεται στο διάγραμμα 40 για αποστειρωμένο νερό και στο διάγραμμα 41 για νερό με συγκέντρωση νιτρικών 1400 mg/L.



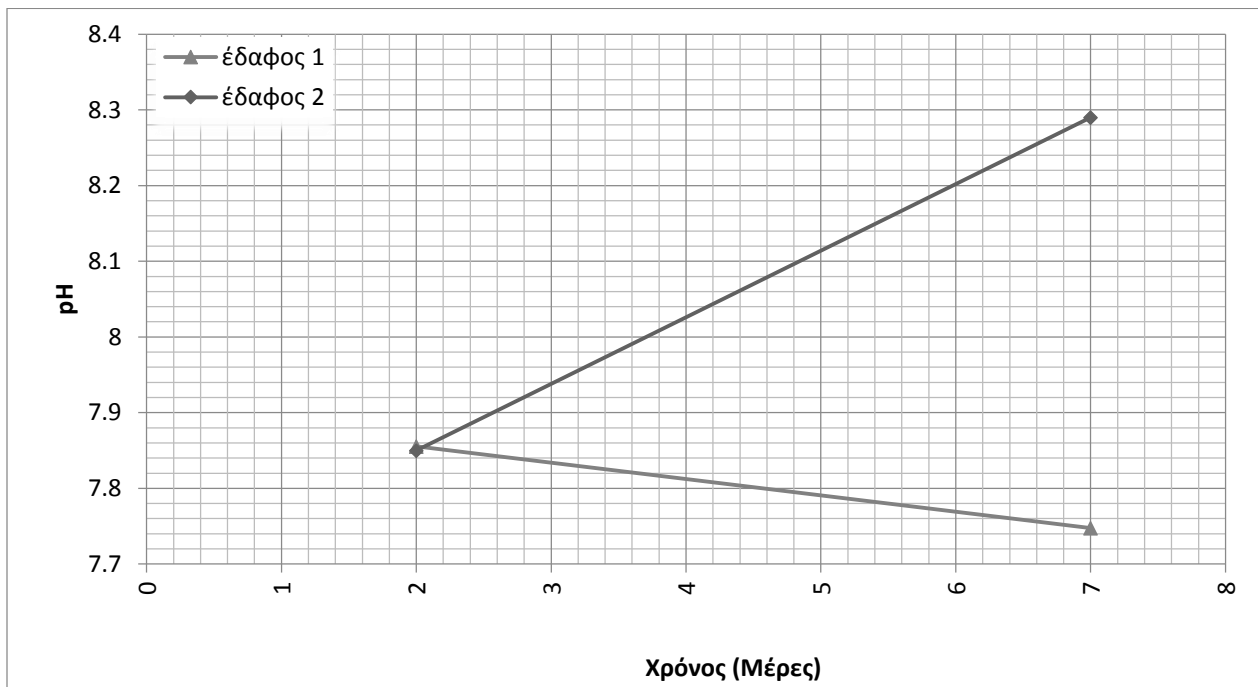
Διάγραμμα 40: Τιμές Εξασθενούς χρωμίου για την αποστείρωση με απιονισμένο νερό για τα 2 εδάφη

Πίνακας 43: Μετρήσεις παραμέτρων για την αποστείρωση με απιονισμένο νερό για τα 2 εδάφη

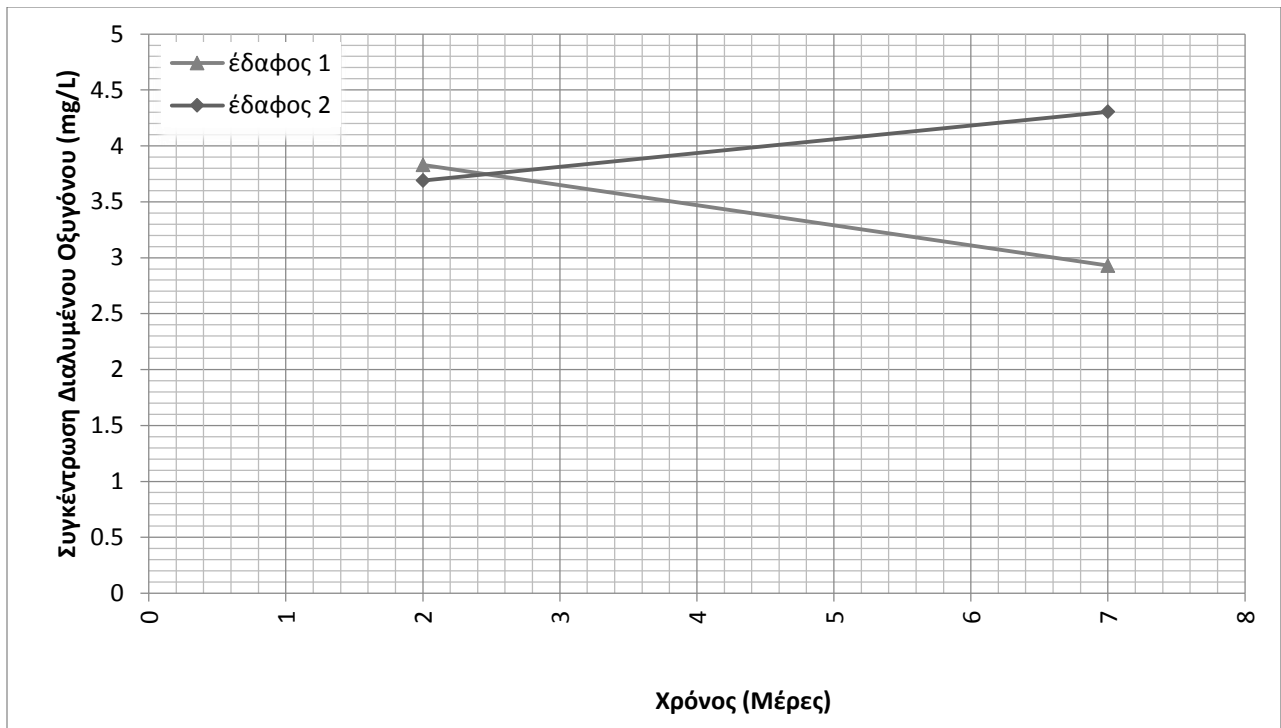
Μετρήσεις Παραμέτρων		
7 <sup>η</sup> μέρα	Έδαφος 1	Έδαφος 2
pH	8.8	8.8
DO (mg/l)	3.5	3.9
Redox (mV)	67.5	78.5



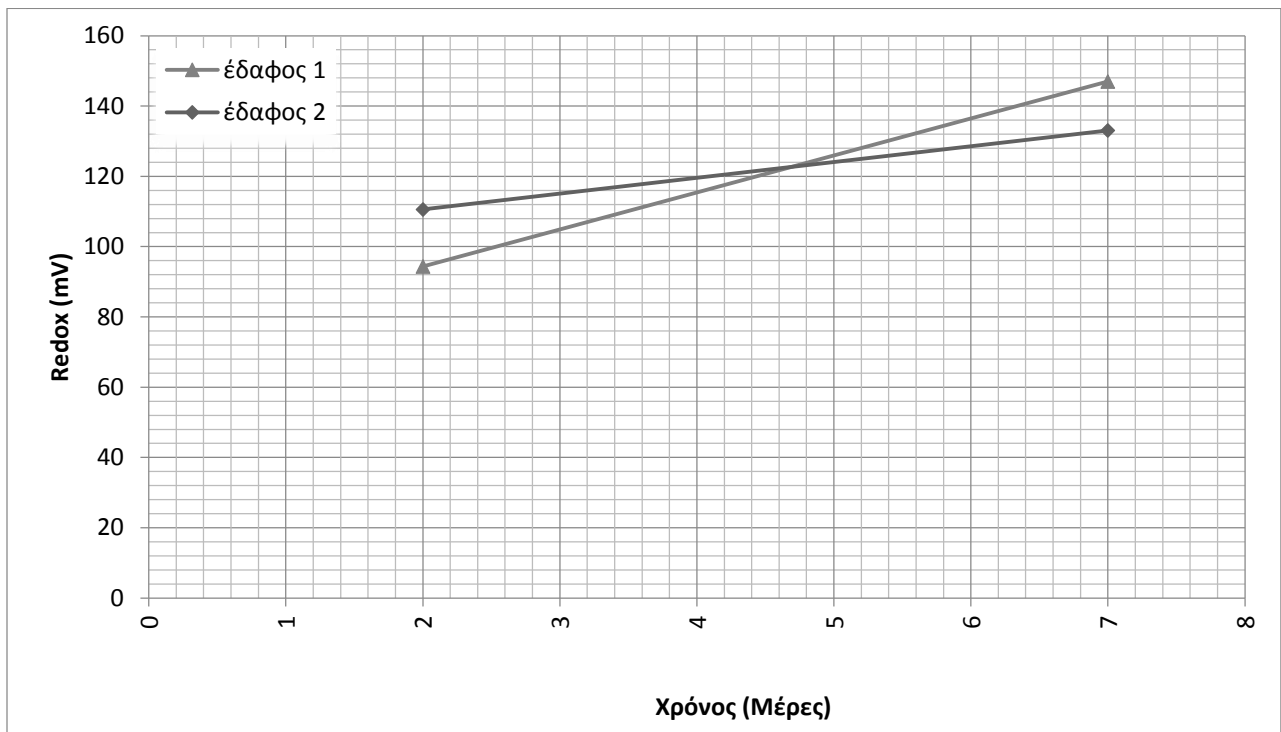
Διάγραμμα 41: Τιμές Εξασθενούς χρωμίου για την αποστείρωση με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη



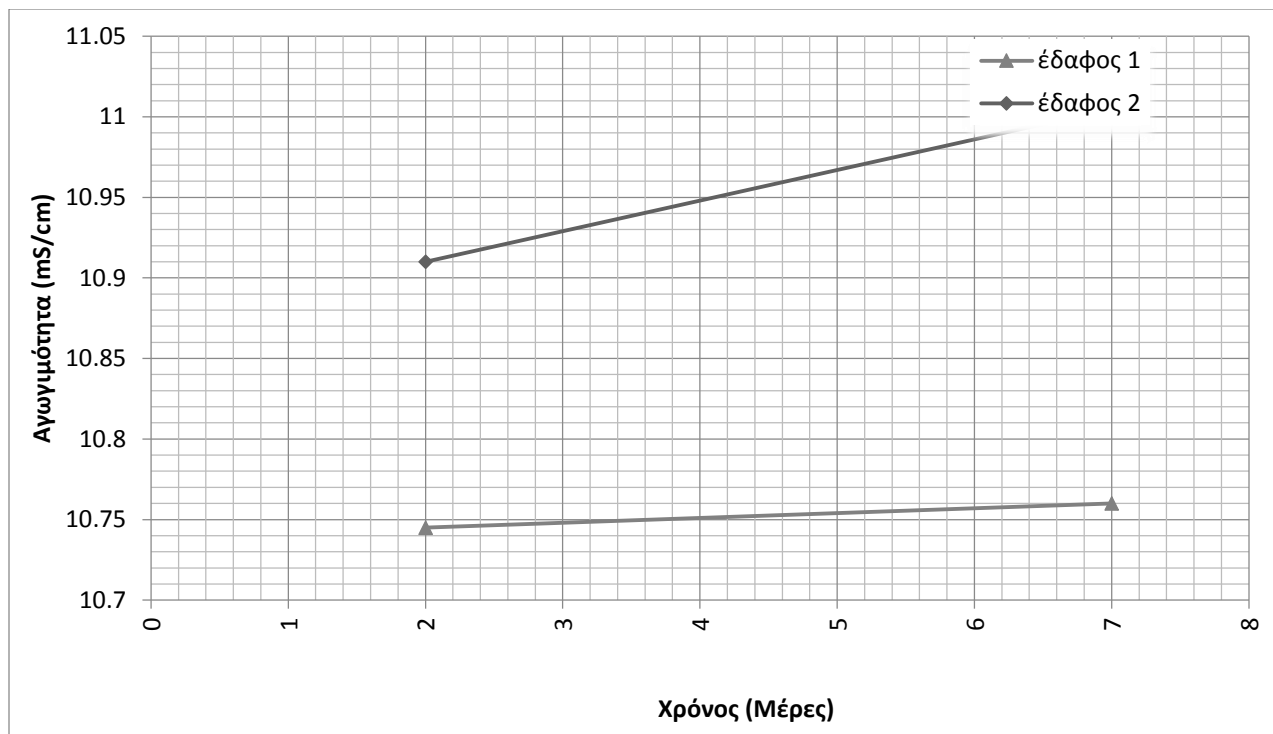
Διάγραμμα 42: Παράμετρος pH για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 43: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου DO (mg/l) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 44: Παράμετρος Redox (mV) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη



Διάγραμμα 45: Αγωγιμότητα (mS/cm) για τα πειράματα αποστείρωσης με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L για τα 2 εδάφη

Τα αποστειρωμένα batch πειράματα έγιναν με στόχο να εντοπιστεί αν υπάρχει μικροβιακή δραστηριότητα. Φαίνεται πως δεν υπάρχει και αν υπάρχει είναι ελάχιστη αφού οι τιμές που προκύπτουν είναι λίγο μεγαλύτερες από τα batch πειράματα με απιονισμένο νερό.

Τα πειράματα αποστείρωσης για το νερό με νιτρικά ιόντα 1400mg/l έγιναν για να εντοπίσουμε εάν ευνοείται η μικροβιακή δραστηριότητα στην παρουσία νιτρικών. Αυτό έχει σημασία, διότι τα αποτελέσματα σε αυτό το σενάριο δεν ήταν αναμενόμενα.

Τα αποτελέσματα δείχνουν για ακόμα μια φορά δεν υπάρχει καθόλου μικροβιακή δραστηριότητα.

Οι παράμετροι pH, Redox, DO και αγωγιμότητα είναι οι αναμενόμενοι.

## 6.8. Διερεύνηση επίδρασης αυξημένης ιοντικής ισχύος

Πρώτα θα δοθεί ένας ορισμός ώστε να γίνει κατανοητή η έννοια της ιοντικής ισχύος:

Η ιοντική ισχύς L του διαλύματος ορίζεται από την παρακάτω σχέση και είναι ένα μέγεθος που εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα μέσα σε ένα διάλυμα και άρα, αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε αυτό.

$$I = \frac{1}{2} * \sum C_i * z_i^2$$

Όπου:

$C_i$  είναι η συγκέντρωση του ιόντος  $i$

$z_i$  το φορτίο του ιόντος  $i$ .

Είναι φανερό από αυτόν τον ορισμό ότι τα ιόντα με μεγαλύτερο φορτίο επιβαρύνουν περισσότερο την ιοντική ισχύ του διαλύματος, φαινόμενο, που είναι λογικό, γιατί οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες καθώς το φορτίο αυξάνει. Όσο αυξάνει η ιοντική ισχύς, απομακρυνόμαστε από την εξιδανικευμένη κατάσταση των διαλυμάτων σε άπειρη αραιώση, όπου η ιοντική ισχύς είναι μηδενική ( $I = 0$ ), και καθίσταται αναγκαία η χρησιμοποίηση των ενεργοτήτων (έννοια η οποία δίνει την «πραγματική» συγκέντρωση σε ένα διάλυμα) αντί των συγκεντρώσεων για τη μελέτη των διαφόρων χημικών συστημάτων. Επομένως, η συμπεριφορά μιας ουσίας ή ενός ιόντος κατά τις χημικές αντιδράσεις καθορίζεται πλήρως από την ενεργότητα και όχι από την πραγματική τους συγκέντρωση.

Στο συνηθισμένο φάσμα pH του νερού (δηλαδή, 5-9) τα σωματίδια σχεδόν πάντα έχουν ένα αρνητικό επιφανειακό φορτίο. Λόγω του επιφανειακού τους φορτίου, τα σωματίδια σχηματίζουν αιωρήματα που είναι σταθερά και ανθεκτικά στη συσσωμάτωση. Αυτή η αποσταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε:

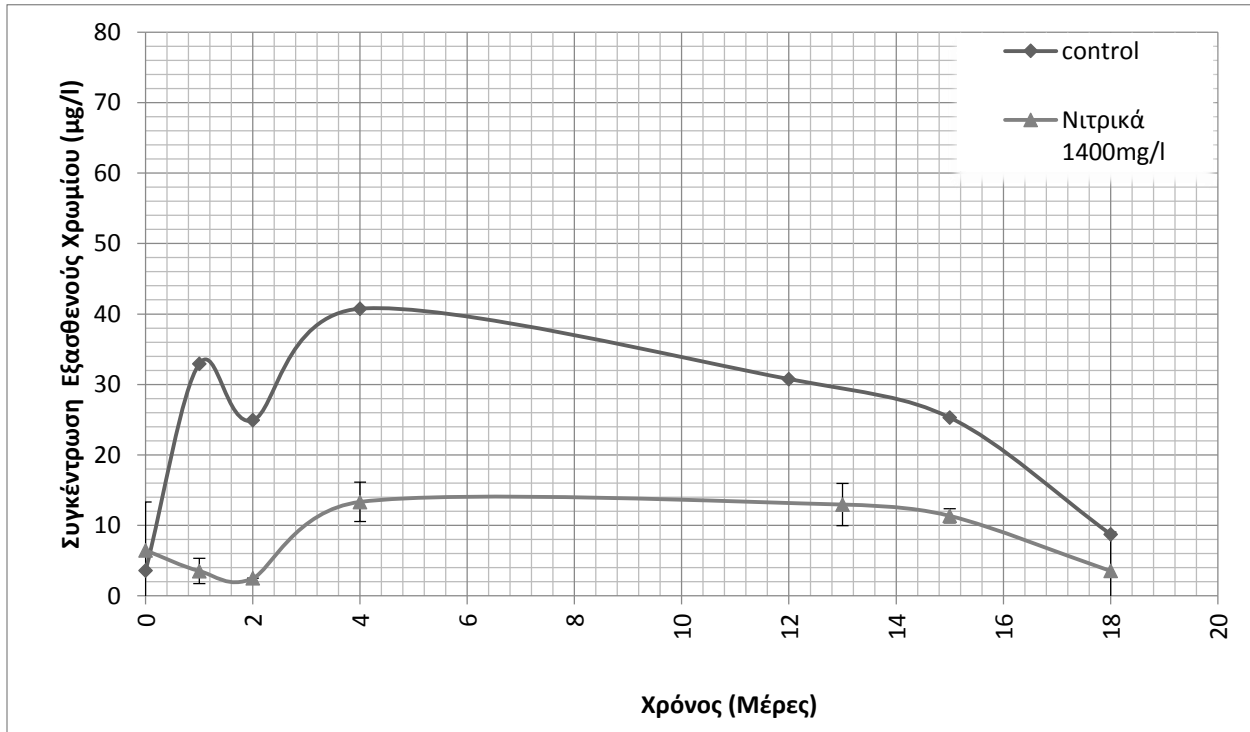
1. λόγω αύξησης της ιοντικής ισχύος, οδηγώντας σε μείωση του δυναμικού ζ και μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης του ηλεκτρικού διπλού στρώματος γύρω από τα σωματίδια, ή
2. λόγω προσρόφησης συμπληρωματικών ιόντων για την εξουδετέρωση του φορτίου των σωματιδίων.

Η αυξημένη ιοντική ισχύς αφορά τα πειράματα με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/l. Επειδή όμως δεν είναι ένα ρεαλιστικό σενάριο αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν πειράματα με χλωριούχο νάτριο (NaCl) με ίδια ολικά διαλυτά στερεά (TDS). Αυτό το διάλυμα είναι πρακτικά το υφάλμυρο νερό που είναι ένα σενάριο αν μη τι άλλο πιο κοντά στην πραγματικότητα σε σχέση με τα νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L.

Στο διάγραμμα 46 δίνεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα batch με συγκέντρωση νιτρικών 1400 mg/L.

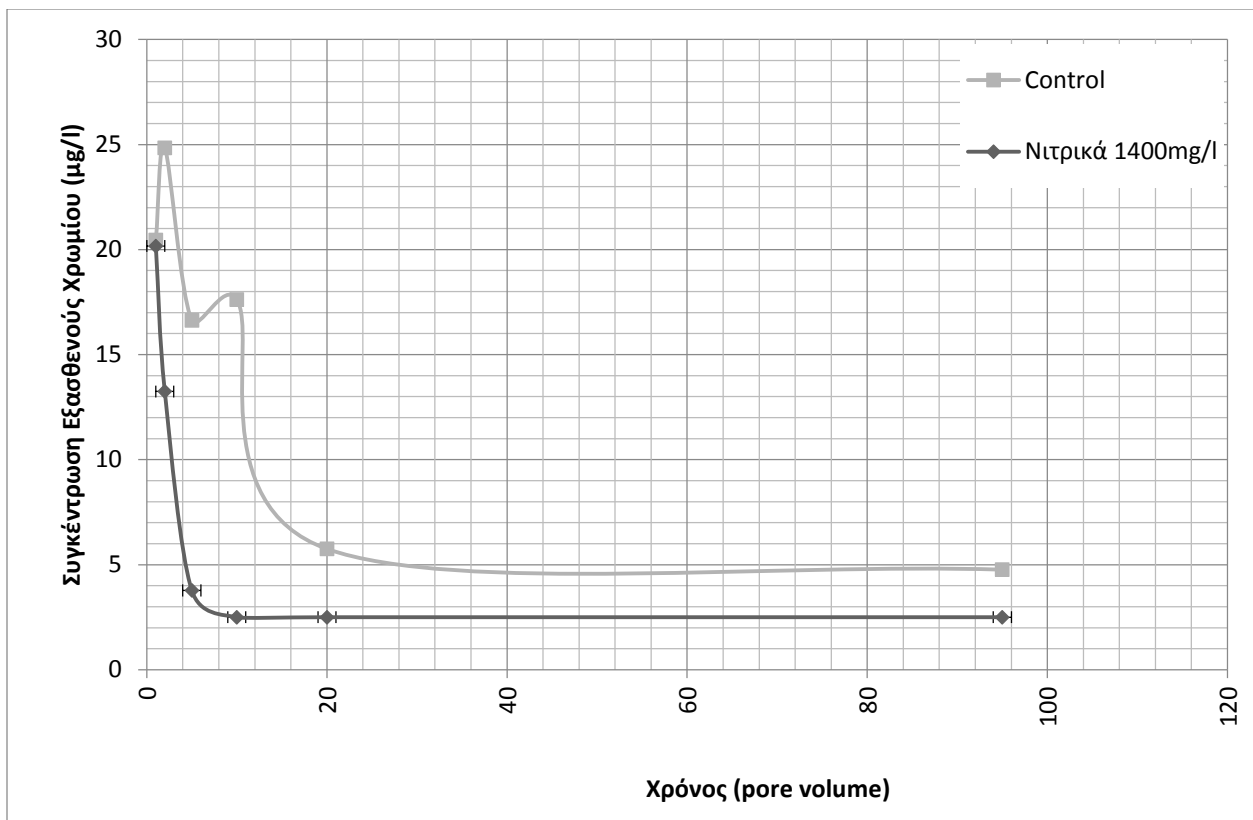
Αντίστοιχα πειράματα στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών για συγκέντρωση νιτρικών 1400 mg/L δίνονται στο διάγραμμα 47.

Παρόμοια πειράματα με διάλυμα υψηλής ιοντικής ισχύος πραγματοποιήθηκαν και με προσθήκη χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 1400 mg/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών δίνονται στο διάγραμμα 48.



Διάγραμμα 46: Τιμές εξασθενούς χρωμίου σε μg/L για τα πειράματα batch με διάλυμα νιτρικών ιόντων 1400 mg/L.

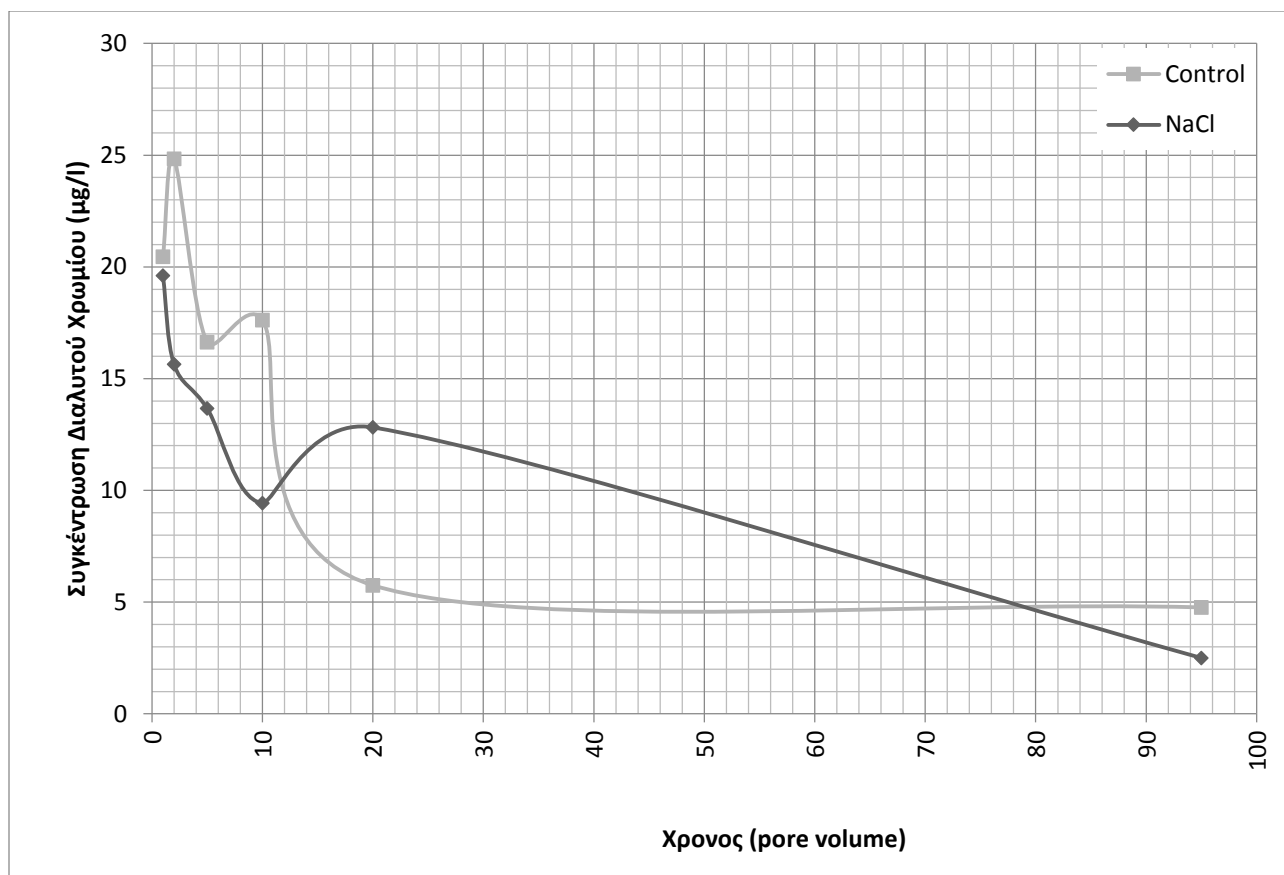




Διάγραμμα 47: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με νερό με νιτρικά ιόντα συγκέντρωσης 1400 mg/l

Πίνακας 44: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νιτρικών ιόντων 1400 mg/l

μετρήσεις παραμέτρων		
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο
<b>pH</b>	7.714	7.9855
<b>DO (mg/l)</b>	3.775	3.995
<b>Redox (mV)</b>	118.25	115.45
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	8.9	9.7

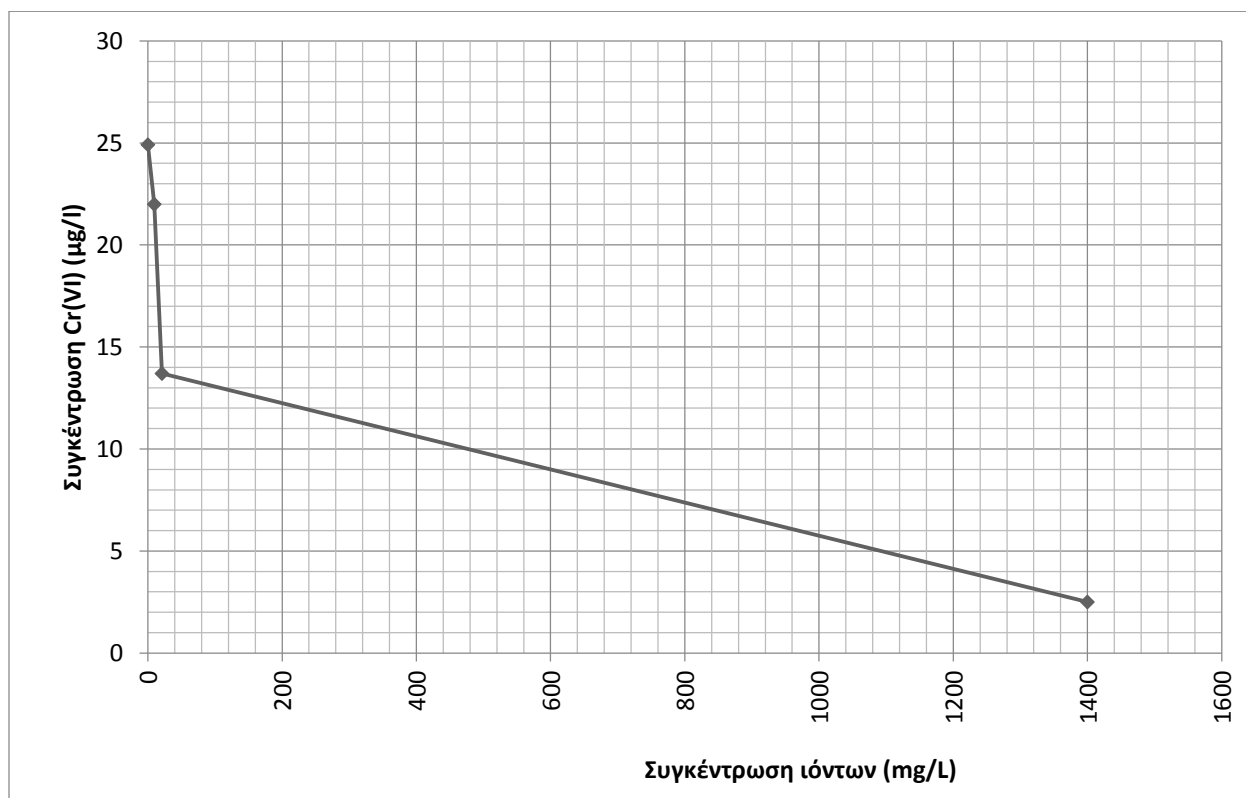


Διάγραμμα 48: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με διάλυμα νερού με χλωριούχο νάτριο

Πίνακας 45: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος νερού με χλωριούχο νάτριο

Μετρήσεις Παραμέτρων			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο	21ο μέχρι 84ο
<b>pH</b>	8.1	8.2	8.5
<b>DO (mg/l)</b>	3.4	3.5	3.9
<b>Redox (mV)</b>	90.2	97.3	111.9
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	13.05	13.66	15.1

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμένων ιόντων στο νερό μειώνει τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Στο διάγραμμα 49 δίνονται όλα τα αποτελέσματα για το έδαφος 2 όπου παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση ισορροπίας του εξασθενούς χρωμίου στο νερό σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των διαλυτών στερεών στο νερό. Παρατηρείται ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης των διαλυτών στερεών μειώνεται η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.



Διάγραμμα 49: Συγκέντρωση ισορροπίας του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση διαλυτών στερεών

Σημειώνεται επίσης ότι όπου υπάρχει μεγάλη ιοντική ισχύς σύμφωνα με τη θεωρία ευνοείται η αποσταθεροποίηση που σημαίνει αύξηση των κολλοειδών και μείωση των TDS. Αυτό επιβεβαιώνεται σε όλα τα πιο πάνω πειράματα.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η υψηλή ιοντική ισχύς παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών κατά τις διεργασίες της βιολογικής οξείδωσης.

### 6.9. Διερεύνηση Ύπαρξης Κολλοειδών

Ο στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της παρουσίας κολλοειδούς εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Αυτό έχει σημασία ως προς τη φυτοδιαθεσιμότητα. Δηλαδή, τα φυτά προσλαμβάνουν αναλόγως τους είδους τους συγκεκριμένες διαστάσεις σωματιδίων.

Η διερεύνηση αυτή είναι επιτακτικής σημασίας αφού στην πραγματικότητα το διαθέσιμο εξασθενές χρώμιο ως προς τα φυτά μπορεί να είναι μικρότερο σε συγκέντρωση.

Για την απάντηση στο ερώτημα αυτό πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση μετρήσεις ολικών αιωρούμενων στερεών στα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας για τα εξής τέσσερα σενάρια: Control, Νιτρικά συγκέντρωσης 21 mg/L, Νιτρικά συγκέντρωσης 1400 mg/L, Φωσφορικά συγκέντρωσης 9.3mg/L.

Στη συνέχεια έγινε κλασματοποίηση, δηλαδή μέτρηση εξασθενούς χρωμίου σε δείγματα όπου προέρχονται από διηθήσεις διαφορετικού μεγέθους μεμβρανών. Τα αποτελέσματα της κλασματοποίησης ως προς τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο νερό δίνονται στον πίνακα 46. Τα υπόλοιπα αποτελέσματα των μετρήσεων κλασματοποίησης δίνονται στο παράρτημα Β.

Πίνακας 46: Κλασματοποίηση για την περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού και διαλύματος νιτρικών 1400mg/l

ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ			μέρα 1η 19/06/2015			μέρα 4η 23/06/2015		
			0.45μm	30kDa	1kDa	0.45μm	30kDa	1kDa
<b>Control</b>	<b>Έδαφος 1</b>		Cr(6+) μg/l	Cr(6+) μg/l	Cr(6+) μg/l	Cr(6+) μg/l	Cr(6+) μg/l	Cr(6+) μg/l
			<b>15.645</b>	<b>13.67</b>	<b>5.33</b>			
<b>Control</b>	<b>Έδαφος 2</b>							
			<b>4.62</b>			<b>12.68</b>	<b>5.9</b>	<b>1.23</b>
<b>Νιτρικά</b>	<b>Έδαφος 1</b>							
			<b>10.56</b>	<b>9.86</b>	<b>0.97</b>			
<b>Νιτρικά</b>	<b>Έδαφος 2</b>							
			<b>3.35</b>			<b>9.85</b>	<b>2.79</b>	<b>0</b>

Όπως φαίνονται στο παράρτημα Β, μετρήθηκαν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και παρατηρήθηκε πως οι τιμές κατά φθίνουσα σειρά είναι:

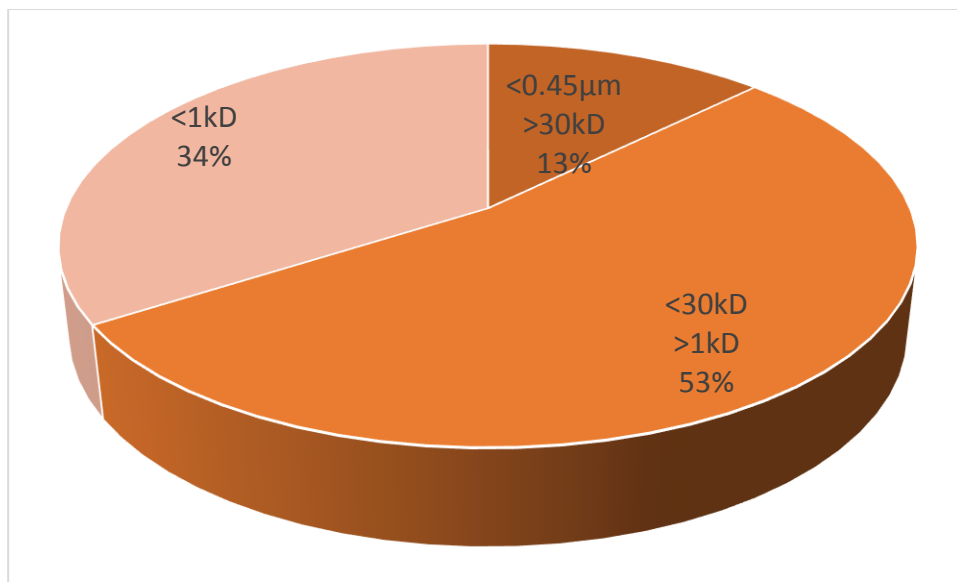
1. Νιτρικά 1400 mg/l
2. Νιτρικά 21 mg/l
3. Φωσφορικά συγκέντρωσης 9,3 mg/l
4. Control

Σε κάθε περίπτωση το έδαφος 1 είχε περισσότερα ολικά αιωρούμενα στερεά έναντι του εδάφους 2.

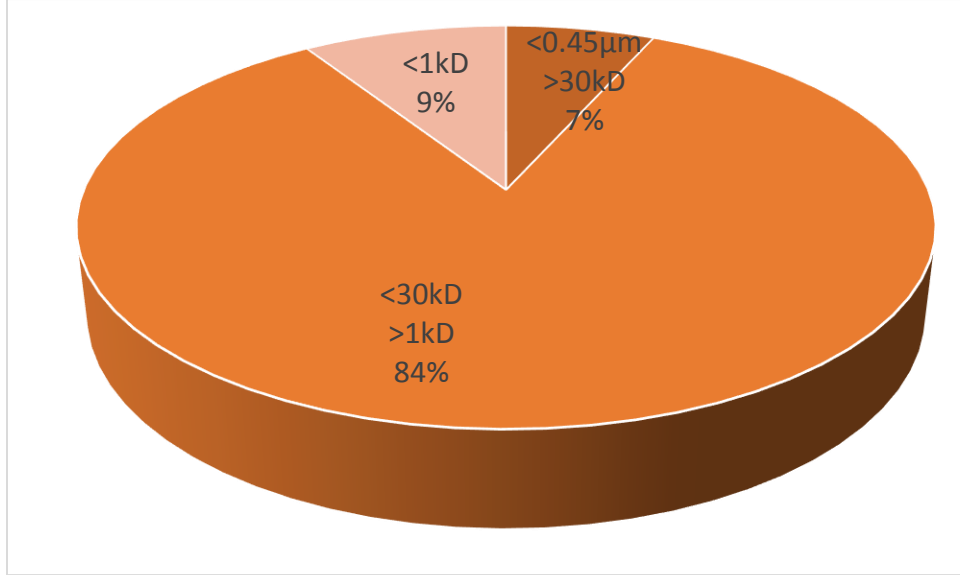
Στην κλασματοποίηση όντως παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό κολλοειδών αφού το διαλυτό κομμάτι του εξασθενούς χρωμίου ήταν πρακτικά 0 σε αντίθεση με την περίπτωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό όπου υπήρχε κάποιο μέρος διαλυτού εξασθενούς χρωμίου έναντι του συνόλου.

Σε επίπεδο εδαφών, φαίνεται πως το έδαφος 1 απελευθερώνει κολλοειδή μεγέθους μικρότερου των 30kDa και μεγαλύτερου του 1kDa ενώ το έδαφος 2 απελευθερώνει κολλοειδή μεγέθους κυρίως μεταξύ 0,45μm και 30 kDa.

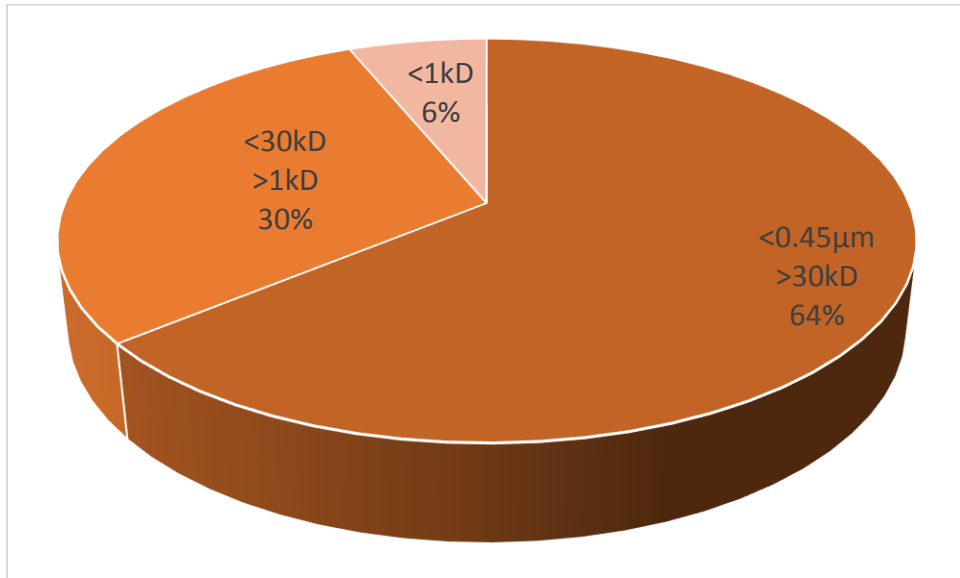
Για την καλύτερη παρουσίαση της κατανομής του εξασθενούς χρωμίου στο νερό δίνονται τα διαγράμματα 50-53, για τα δυο εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη εκτέλεση των πειραμάτων batch.



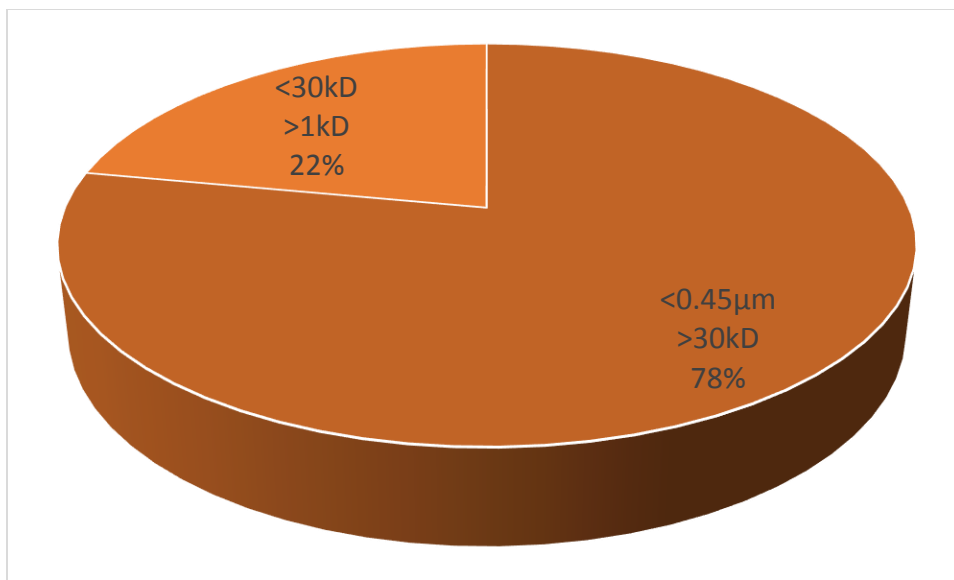
Διάγραμμα 50: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 1 για τα πειράματα batch με απιονισμένο νερό



Διάγραμμα 51: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 1 για τα πειράματα batch με νιτρικά συγκέντρωσης 1400 mg/L



Διάγραμμα 52: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 2 για τα πειράματα batch με απιονισμένο νερό



Διάγραμμα 53: Ποσοστιαία αναλογία κλασμάτων για το έδαφος 2 για τα πειράματα batch με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/L

## 6.10. Διερεύνηση επίδρασης διαλύματος εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης

Ένα σημαντικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο νερό στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου. Πρακτικά είναι η προσομοίωση της χρήσης νερού από γεώτρηση δεδομένου ότι ο υδροφόρος ορίζοντας περιέχει συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Χρησιμοποιήθηκαν 40μg/L εξασθενούς χρωμίου, που είναι το πάνω όριο της φυσικής παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στα οφιολιθικά εδάφη.

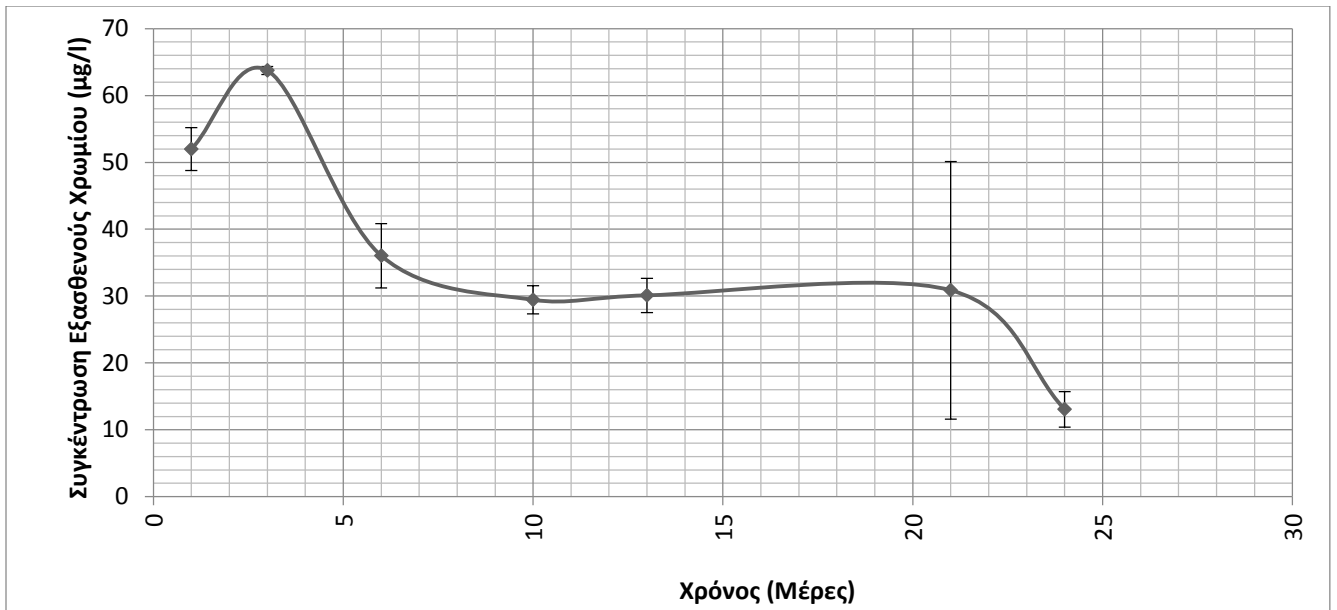
Έγινε εκτενής ανάλυση του σεναρίου αυτού και ξεκινώντας από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας προχωρήσαμε στα πειράματα στήλης. Εκεί, μελετήθηκε με διάφορες περιπτώσεις:

1. Πειράματα μιας στήλης συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών
2. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών
3. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς ροής διάρκειας 6 ημερών

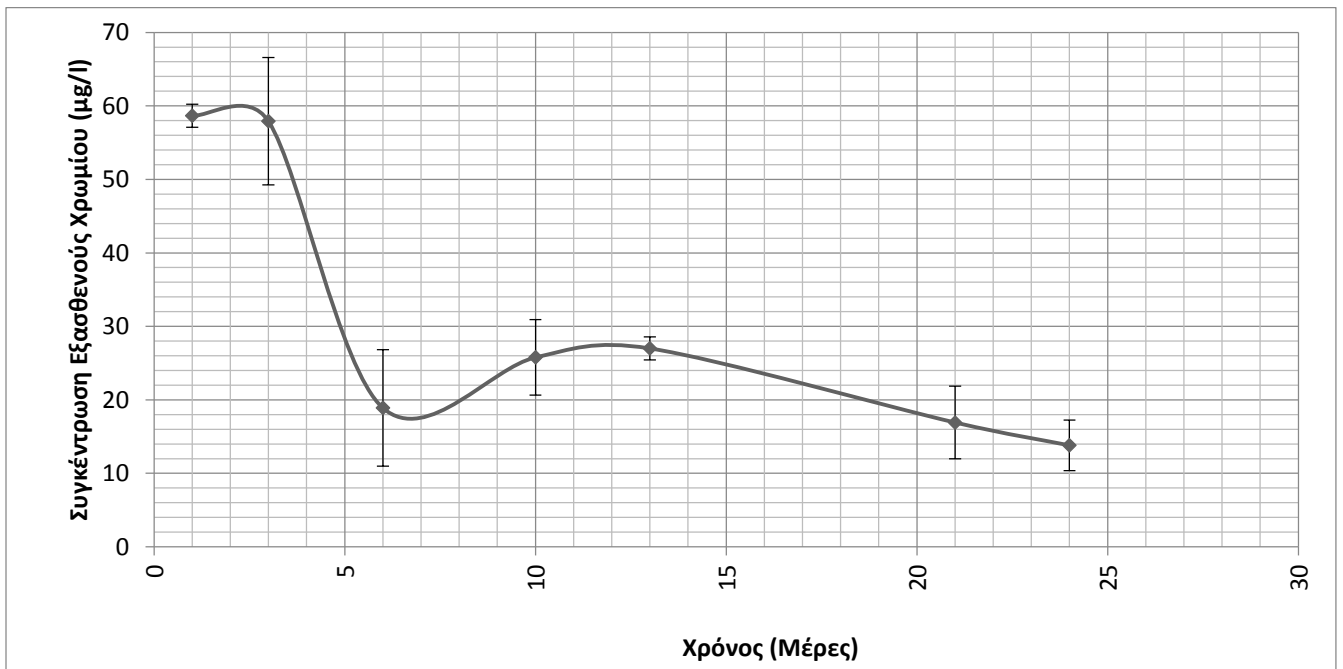
Στα διαγράμματα 54 και 55 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο νερό για τα δυο εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα batch. Οι υπόλοιπες παράμετροι που παρακολουθήθηκαν στα πειράματα batch όπως redox, pH, DO δίνονται στα διαγράμματα 56 - 58.



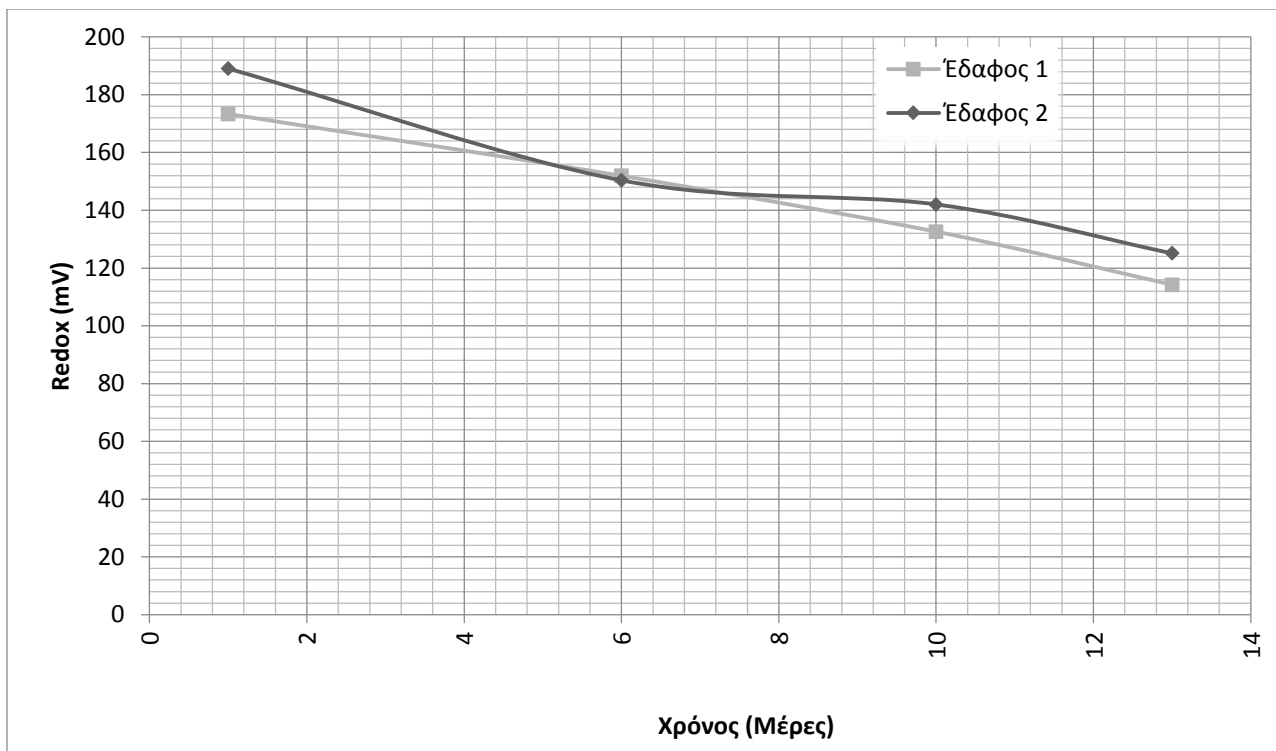
Αντίστοιχα τα αποτελέσματα της μεταβολής της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στο νερό των πειραμάτων μιας στήλης δίνονται στο διάγραμμα 58.



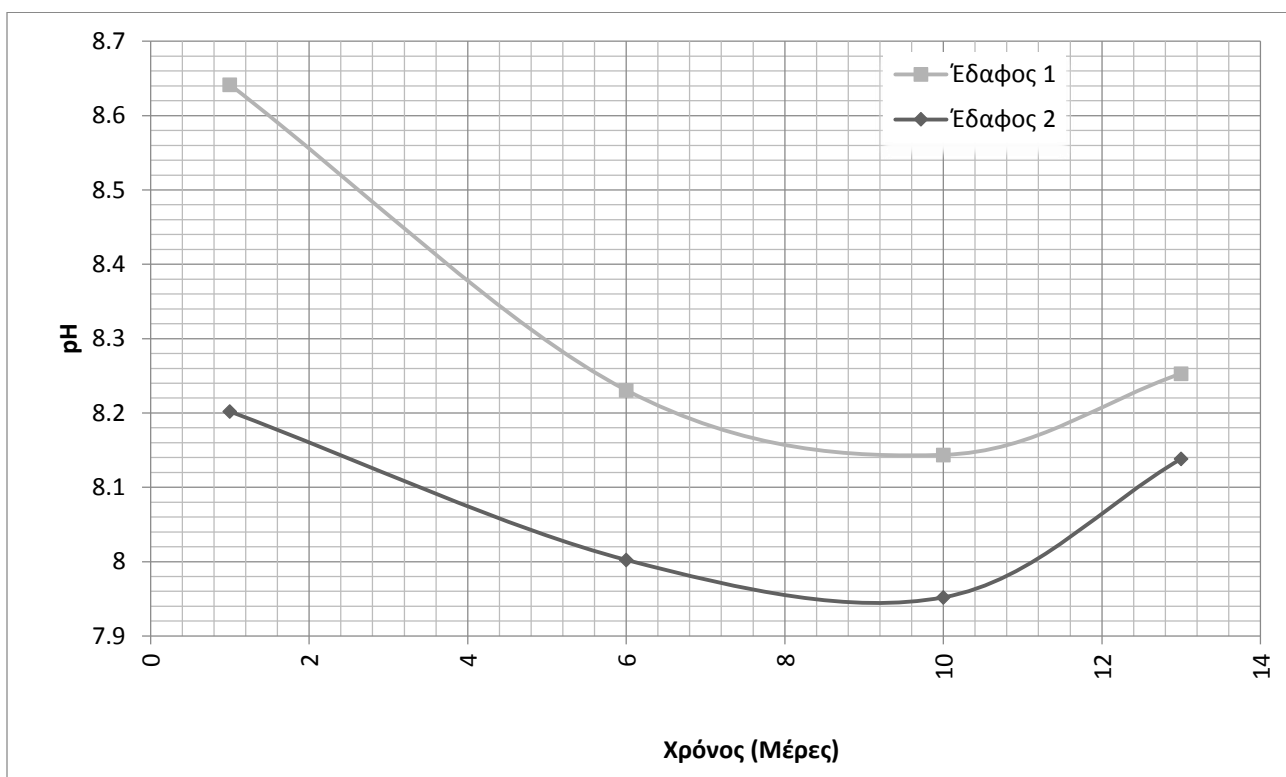
Διάγραμμα 54: Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για το έδαφος 1 στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης  $40\mu\text{g/l}$



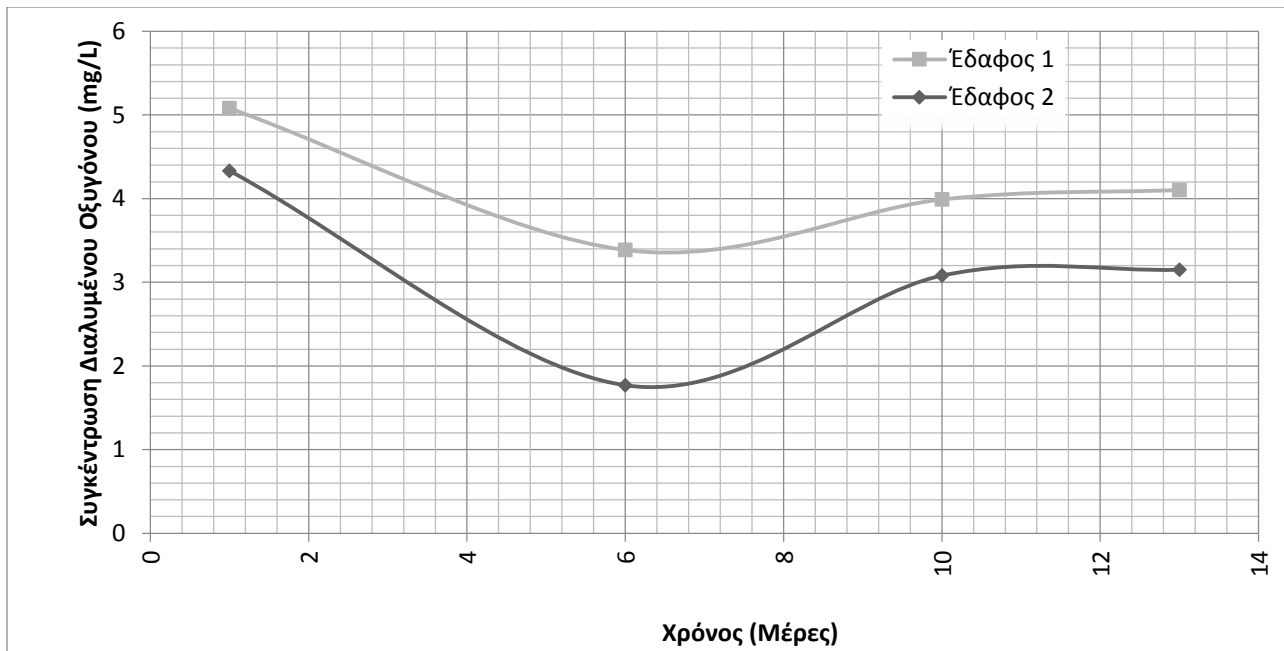
Διάγραμμα 55: Συγκέντρωση Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για το έδαφος 2 στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης  $40\mu\text{g/l}$



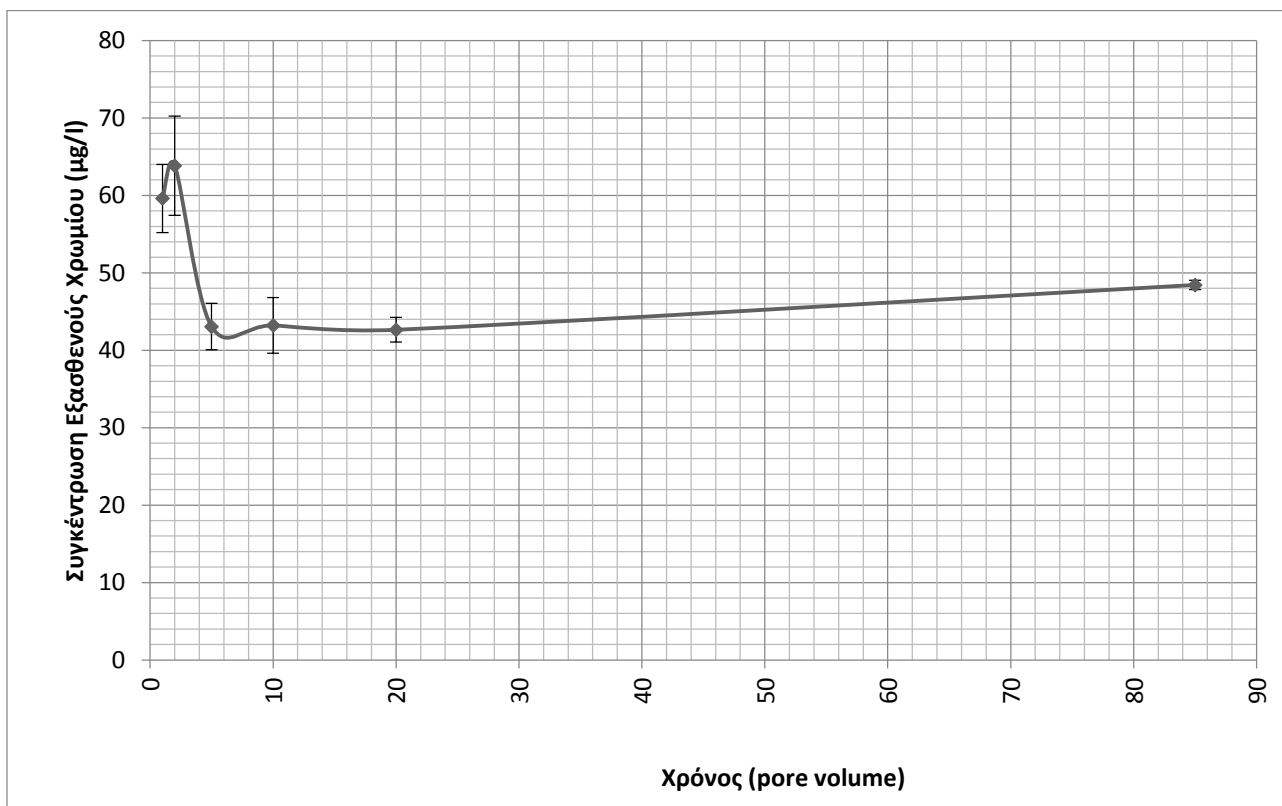
Διάγραμμα 56: Τιμές Redox (mV) στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/l



Διάγραμμα 57: Τιμές pH στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/l



Διάγραμμα 58: Τιμές DO (mg/L) στην περίπτωση εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/l



Διάγραμμα 59: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με διάλυμα νερού με εξασθενές χρώμιο 40 μg/l

Πίνακας 47: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/L

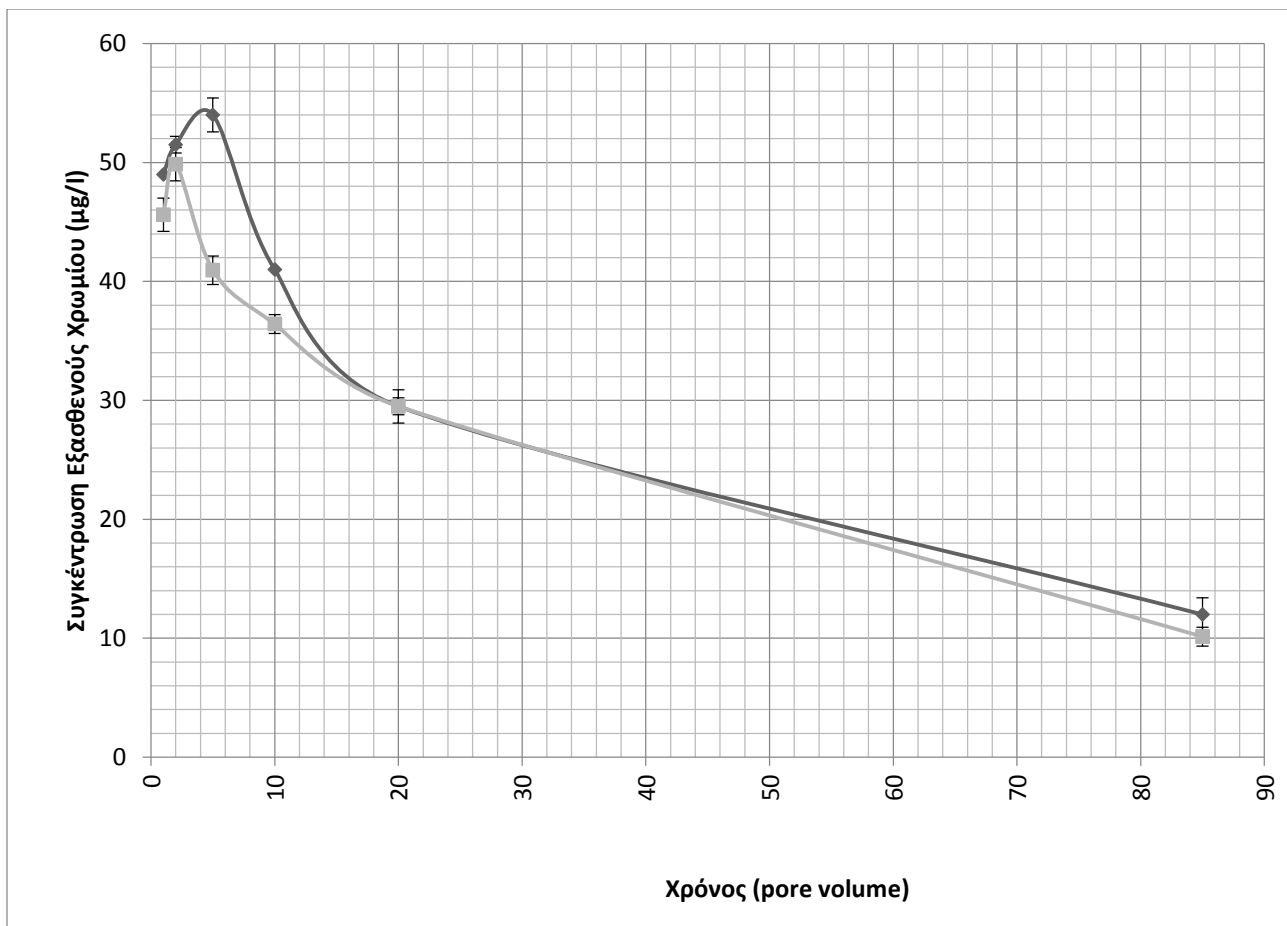
<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>			
	3ο μέχρι 4ο pore vol.	6ο μέχρι 9ο	11ο μέχρι 20ο pore vol.
<b>pH</b>	8.3	8.2	8.2
<b>DO (mg/l)</b>	4.04	3.86	3.87
<b>Redox (mV)</b>	82.5	86.5	112.95
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.959	0.865	0.858

Για την καλύτερη προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών ροής νερού διαμέσου του εδάφους πραγματοποιήθηκαν δυο ειδών πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς ροής διάρκειας 26 ωρών και 6 ημερών, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, αυτή τη φορά προσεγγίζεται το ύψος του επιφανειακού εδάφους. Τοποθετούνται 4 στήλες εν σειρά, δηλαδή το νερό περνά από τη μια στήλη στην άλλη μέχρι να περάσει από  $4 \times 8.5\text{cm} = 34\text{cm}$ .

Το πείραμα διάρκειας 26 ωρών για το συγκεκριμένο σενάριο (ροή απιονισμένου νερού) πραγματοποιήθηκε 2 φορές, ένα κάθε φορά. Όμως, σε κάθε μέτρηση pore volume μετρούνταν 2 δείγματα κάθε φορά. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών δίνονται στο διάγραμμα 60 και στον πίνακα 48.

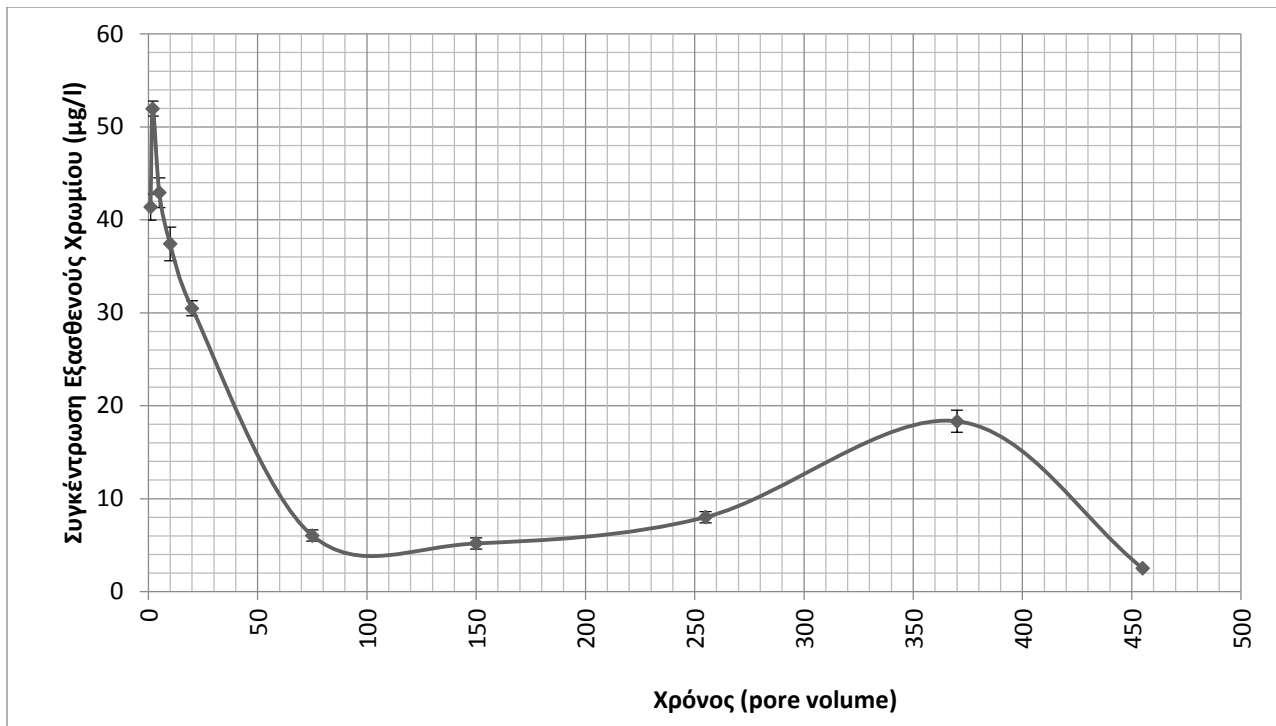
Πίνακας 48: : Μετρήσεις Παραμέτρων για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με διάλυμα νερού με εξασθενές χρώμιο

<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο	21ο μέχρι 94ο pore vol.
<b>pH</b>	8.4	8.3	8.4
<b>DO (mg/l)</b>	3.17	2.95	3.44
<b>Redox (mV)</b>	105	111	111
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	1.00	0.90	0.81
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	25.2	26.4	27.4



Διάγραμμα 60: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με διάλυμα νερό με εξασθενές χρώμιο  $40 \mu\text{g/l}$

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με στήλες διάρκειας 6 ημερών δίνονται στο διάγραμμα 61, όπου περιγράφεται η μεταβολή του εξασθενούς χρωμίου με το χρόνο. Στο διάγραμμα 62 δίνεται αντίστοιχα η μεταβολή του ολικού χρωμίου με το χρόνο.



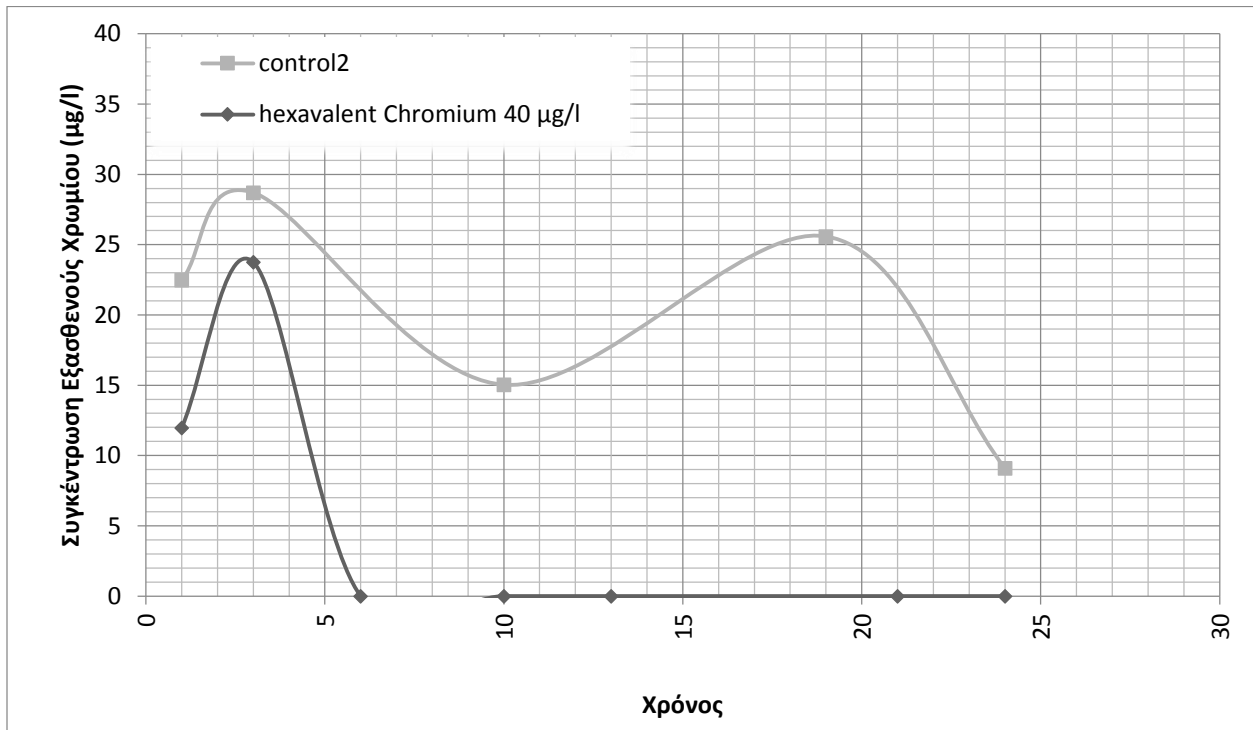
Διάγραμμα 61: Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο  $40 \mu\text{g/l}$



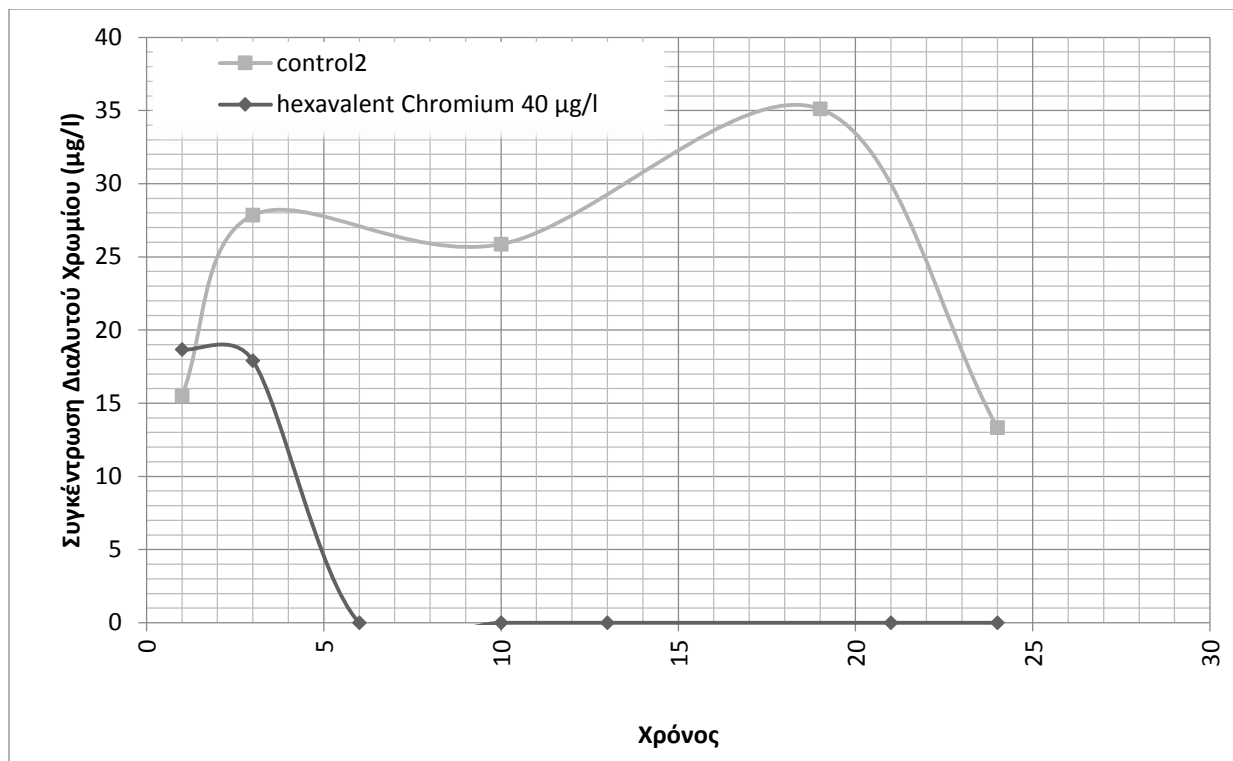
Διάγραμμα 62: Μετρήσεις Ολικού Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση του πειράματος 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο  $40 \mu\text{g/l}$

Χρησιμοποιώντας νερό με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 40μg/l τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το διαθέσιμο εξασθενές χρώμιο που εκλύεται από τα εδάφη είναι το ίδιο πρακτικά και δεν υπάρχει καμιά αλληλεπίδραση. Επιπλέον, μετά από χρονικό διάστημα 15 ημερών πλέον το εξασθενές χρώμιο φτάνει στα ίδια επίπεδα με το control. Συνεπώς, όχι μόνο το διαθέσιμο χρώμιο είναι το ίδιο αλλά στο τέλος γίνεται κάποιας μορφής διεργασία που οδηγεί σε πλέον χαμηλότερες τιμές (γύρω στα 20μg/l) κάτι αρκετά θετικό σε πρακτικό επίπεδο. Φαίνεται πάλι πως πίσω από αυτά «κρύβεται» μιας μορφής προσρόφηση. Βέβαια, αυτή η προσροφητική ικανότητα του εδάφους έχει ημερομηνία λήξης.

Η πιο πάνω παράγραφος θα παρουσιαστεί και διαγραμματικά, δηλαδή θα αφαιρεθεί από τις μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου η τιμή 40 ώστε να παρουσιαστεί αποκλειστικά η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου. Για σκοπούς οπτικής σύγκρισης στα διαγράμματα 62 και 63 υπάρχουν και οι μετρήσεις στα control του β κύκλου πειραμάτων, για τα εδάφη 1 και 2.



Διάγραμμα 63: Διαθέσιμο Εξασθενές χρώμιο για το έδαφος 1



Διάγραμμα 64: Διαθέσιμο Εξασθενές χρώμιο για το έδαφος 2

Συνεχίζοντας, το πλέον σημαντικό συμπέρασμα είναι ίσως αυτό που προκύπτει από το πείραμα μιας στήλης με την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας αφού σε αυτήν την περίπτωση δείχνει να διατηρείται η τιμή του εξασθενούς χρωμίου πάνω από 40μg/l.

Εάν αναλύσουμε σε όρους διαθέσιμου χρωμίου τότε η συμπεριφορά του μοιάζει πάρα πολύ με αυτήν του πειράματος στήλης με απιονισμένο νερό.

Εδώ θεωρήθηκε αναγκαίο να γίνουν πειράματα ξανά αλλά αυτή τη φορά με 4 στήλες εν σειρά με στόχο να προσομοιωθεί το ύψος του εδάφους. Αυτό το πείραμα θεωρείται πως είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα.

Για τα πειράματα με νερό με εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 40μg/l στην περίπτωση των 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά φαίνεται πως ακολουθούν την πορεία των πειραμάτων με απιονισμένο νερό και ενώ στο σύστημα εισάγονται 40μg/l εξασθενούς χρωμίου στη συνέχεια πέφτουν κάτω από αυτήν την τιμή και μάλιστα στο 95<sup>ο</sup> pore volume έχουν πολύ χαμηλή τιμή της τάξης των 10μg/l.

Εδώ το πείραμα επιβεβαιώνει και επαληθεύει τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας.



Εάν λάβουμε υπόψιν το ότι κατά την κλασματοποίηση αποδεικνύεται η ύπαρξη κολλοειδών θα μπορούσαμε να πούμε εδώ ότι ένα πιθανό και ίσως το επικρατέστερο σενάριο είναι ότι το κολλοειδές εξασθενές χρώμιο εγκλωβίζεται στο έδαφος αφού στο αντίστοιχο πείραμα στήλης με μια στήλη τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά. Με άλλα λόγια το έδαφος συμπεριφέρεται σαν ένα φίλτρο.

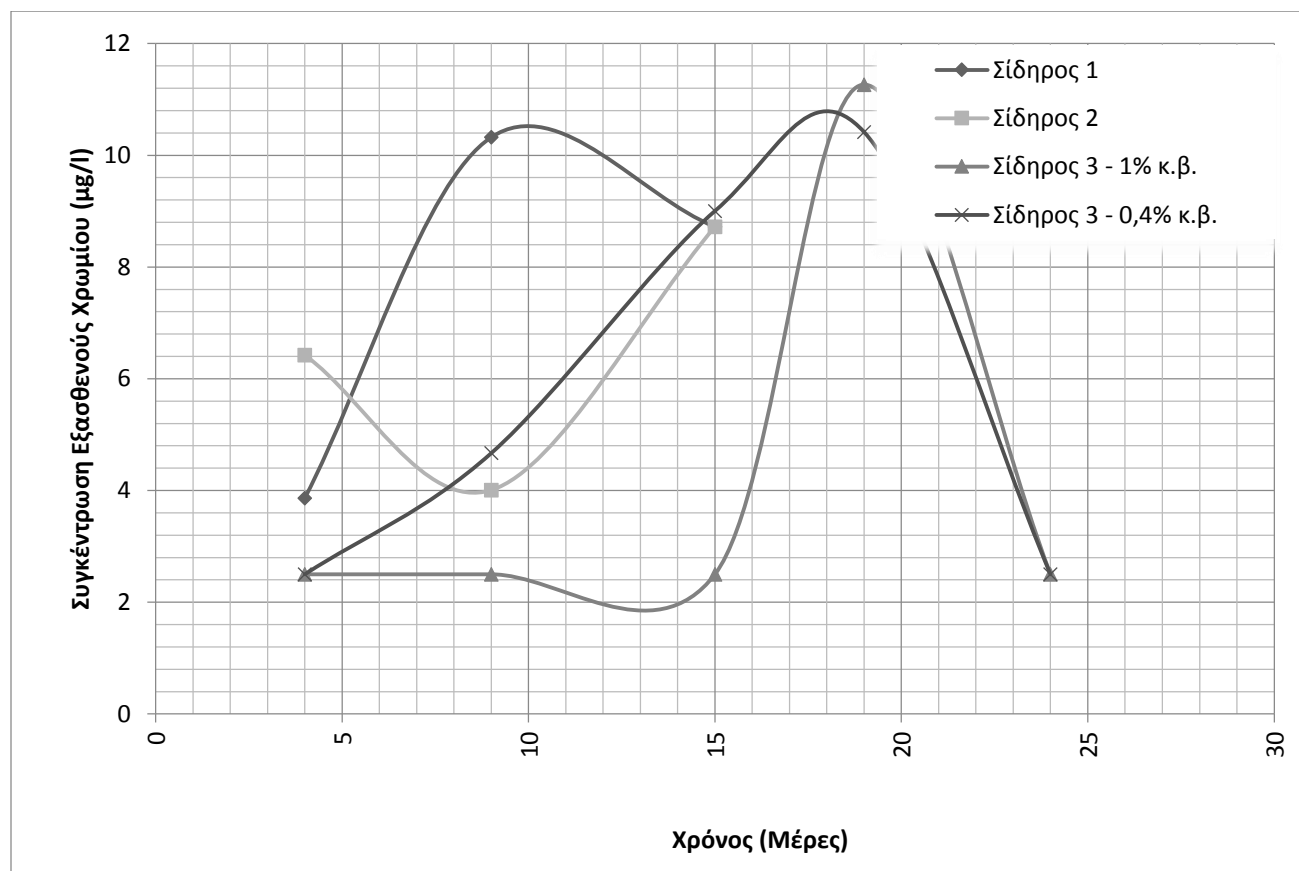
Σημειώνεται ότι τα 40μg/l εξασθενούς χρωμίου που εισάγονται στο σύστημα είναι διαλυτά και έτσι στην αρχή το έδαφος δεν έχει προλάβει να τα μετατρέψει σε κολλοειδή γι' αυτό και εξαρχής παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Τέλος, για το τελευταίο πείραμα αυτής της ενότητας, εν ολίγοις τα συμπεράσματα είναι ίδια με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Δηλαδή μετά από κάποια τιμή pore volume η τιμή του εξασθενούς χρωμίου πέφτει κάτω από 10μg/l.

### 6.11. Διερεύνηση Αναγωγικής δράσης διαφόρων τύπων ριζισμάτων σιδήρου

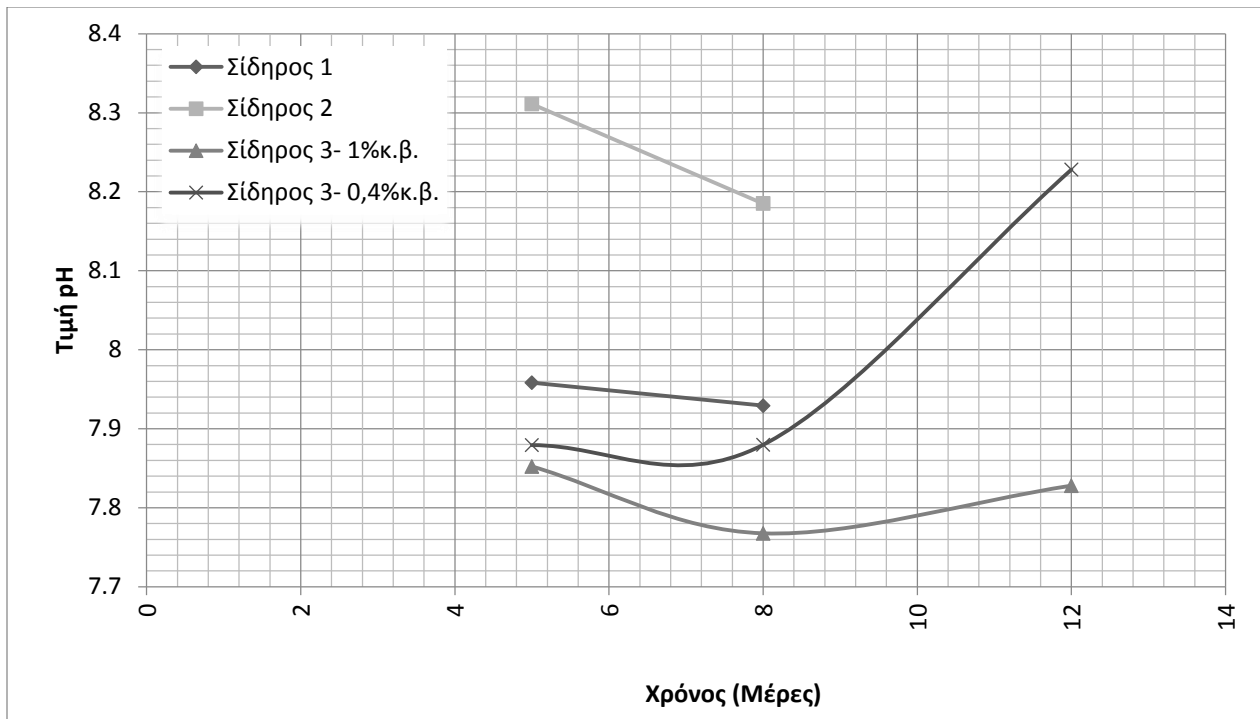
Συνεχίζοντας το τελευταίο είδος πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της αναγωγικής ικανότητας προϊόντων σιδήρου ως προς το εξασθενές χρωμίο. Χρησιμοποιήθηκαν 3 είδη σιδήρου εκ των οποίων ο ένας τοποθετήθηκε σε ποσότητες 1% και 0,4% κατά βάρος. Οι υπόλοιποι χρησιμοποιήθηκαν ως 1% κ.β. μόνο. Τα πειράματα αυτά έγιναν μόνο για το έδαφος 1.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 65. Σημειώνεται ότι τη 15<sup>η</sup> μέρα αλλάζει το απιονισμένο νερό στο σίδηρο 3.

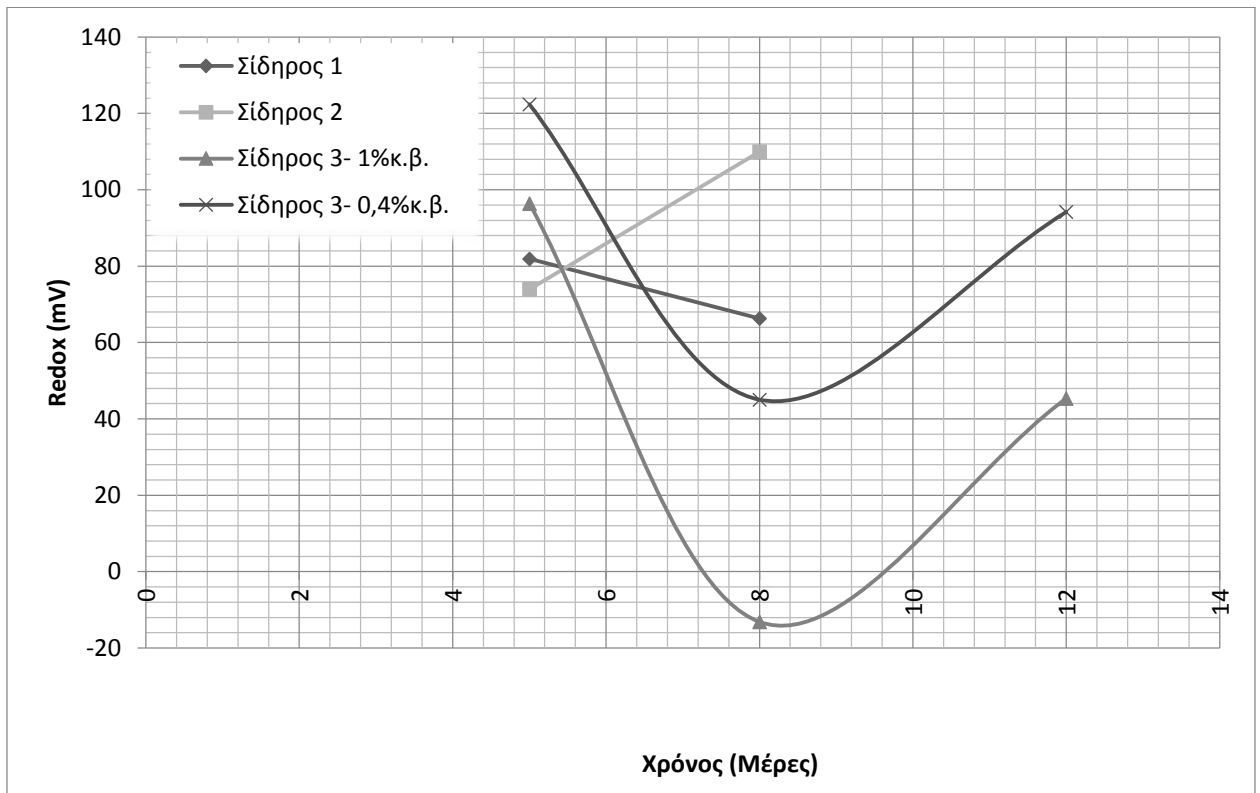


Διάγραμμα 65: Τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για τα διάφορα προϊόντα σιδήρου

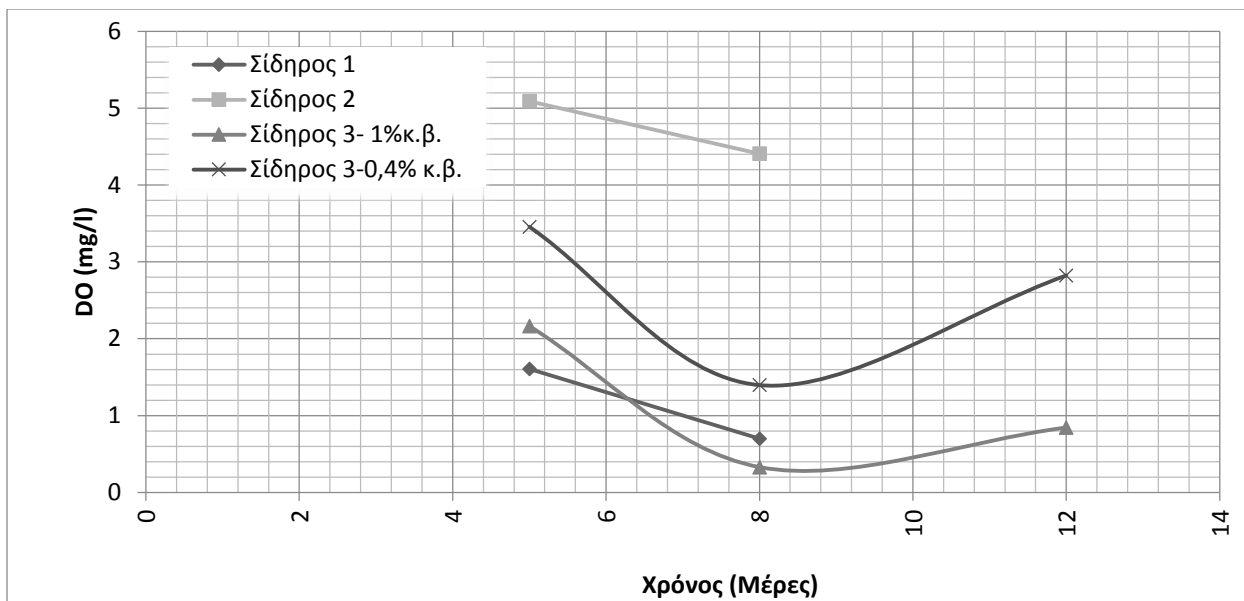
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 66, 67 και 68 η μεταβολή των παραμέτρων pH, redox και DO για τα batch πειράματα.



Διάγραμμα 66: Μετρήσεις pH για τα πειράματα batch με χρήση σίδηρου εμπορίου

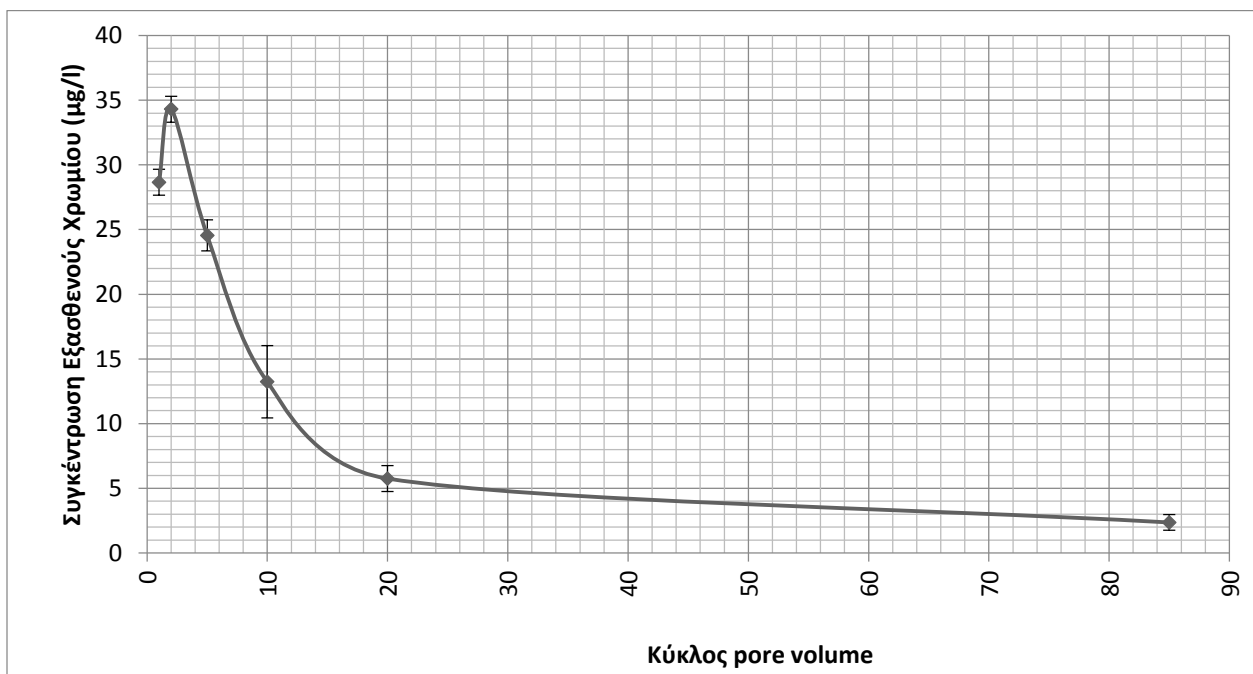


Διάγραμμα 67: Μετρήσεις Redox σε mV για τα πειράματα batch με χρήση σίδηρου εμπορίου



Διάγραμμα 68: Μετρήσεις DO σε mg/l για τα πειράματα batch με χρήση σιδήρου εμπορίου

Εκτός από τα πειράματα Batch εκτελέσθηκαν και πειράματα στήλης με χρήση σιδήρου 3 (1% κ.β.). Η μεταβολή των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στο νερό δίνεται στο διάγραμμα 69.



Διάγραμμα 69: Τιμές εξασθενούς χρωμίου στα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό και χρήση σιδήρου 3 - 1% κ.β.

Πίνακας 49: Μετρήσεις παραμέτρων μεταξύ των κύκλων pore volume Που μετρήθηκαν για την περίπτωση του διαλύματος απιονισμένου νερού με χρήση σιδήρου 3 - 1% κ.β.

	Μετρήσεις παραμέτρων		
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο	21ο μέχρι 84ο
<b>pH</b>	8.0	8.1	8.2
<b>DO (mg/l)</b>	3.2	3.1	2.7
<b>Redox (mV)</b>	90	109	88
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.905	0.85	0.815

Με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι στην αρχή επιτυγχάνεται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι την 4η μέρα πλέον έχει αναχθεί ποσότητα χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο όμως την 9η μέρα αρχίζει να εμφανίζεται ξανά. Φαίνεται πώς ο σίδηρος έχει «δώσει» όσο μπορούσε ενώ το χρώμιο συνεχίζει να απελευθερώνεται από το έδαφος στο διάλυμα.

Επιλέχθηκε ο σίδηρος 3 (ο οποίος και εμφανίζεται ως ο πιο δραστικός) ώστε να πραγματοποιηθεί κάτι σαν «ξέπλυμα» του έδαφος με καινούριο απιονισμένο νερό. Πάλι φαίνεται να μειώνεται το εξασθενές χρώμιο ενώ στη συνέχεια φαίνεται πώς ο σίδηρος εξαντλείται και θα πρέπει να προστεθεί καινούριος για να συνεχίσει να ανάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές.

Ο σίδηρος 3 στο πείραμα στήλης δεν έδωσε ουσιαστικά κανένα αποτέλεσμα ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αφού εν τέλει το προφίλ των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν για το εξασθενές χρώμιο ήταν ίδιο με αυτό του απιονισμένου νερού.

Το συμπέρασμα που εξάγεται σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι το να ξεπλένει κανείς συνεχώς το έδαφος τότε επιτυγχάνει πιο αποτελεσματικά απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου έναντι της χρήσης σιδήρου. Σημειώνεται όμως ότι στα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας έδειξε να έχει αποτέλεσμα. Και εδώ τίθενται κάποια ερωτήματα τα οποία όμως και δεν απαντώνται με πειράματα λόγω περιορισμού του χρόνου.



## 7. Συμπεράσματα και Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

## 7.1. Συμπεράσματα

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται και συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που σχολιάστηκαν αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Σύμφωνα με τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας που πραγματοποιήθηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής > 100mV), παρουσία οξυγόνου (DO>3mg/L) και σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 8) η επαφή του νερού στο έδαφος που περιέχει χρώμιο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0-55 μg/L. Η συγκέντρωση στου εξασθενούς χρωμίου που βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης κυμαίνεται ανάλογα με τις ειδικές συνθήκες του νερού (π.χ. συγκέντρωση ιόντων, διαθεσιμότητα χρωμίου στο έδαφος, κλπ.) μεταξύ 5-20μg/L. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με προηγούμενες έρευνες που έχουν γίνει στα υπόγεια νερά της ΛΑΠ Ασωπού που έχουν δείξει ότι η γεωγενής παρουσία χρωμίου στα υπόγεια νερά δεν υπερβαίνει τα 30-40μg/L ([www.charm-life.gr](http://www.charm-life.gr)).

Ακολούθως, η περιεκτικότητα εδάφους σε χρώμιο δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με το έδαφος. Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας δοκιμάστηκαν δυο εδάφη με σημαντική διαφορά στην περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Το έδαφος 1 σύμφωνα με τις αναλύσεις XRF (Παράρτημα Α) δείχνει ότι το ολικό χρώμιο κυμαίνεται στην ποσότητα 300 ppm ενώ το έδαφος 2 αγγίζει τον αριθμό 1200 ppm. Παρά τη σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα του εδάφους 2 σε χρώμιο η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου σε νερό ήταν περίπου ίσια αν όχι μεγαλύτερη στο έδαφος 1.

Στη συνέχεια, η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων άλλων ιόντων στο νερό φαίνεται να περιορίζει τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε επαφή με το έδαφος όσον αφορά τα πειράματα στήλης. Συστηματικά παρατηρείται ότι μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εντοπίζεται κατά φθίνουσα σειρά σε: απιονισμένο νερό, νερό με συγκέντρωση φωσφορικών (PO<sub>4</sub>-P) ίση με 9,3mg/L, νερό με συγκέντρωση νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) 21mg/L, νερό με συγκέντρωση νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N) 1400mg/L.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων στήλης επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων που έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις άλλων ιόντων περιορίζουν τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Εμφανίζεται και σε αυτά τα πειράματα ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων ελαττώνεται η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η συγκέντρωση ορθοφωσφορικών στο νερό σε συγκεντρώσεις 9,3mg/L δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που έρχεται σε



επαφή με το έδαφος που κυμαίνεται, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, μεταξύ 10-30μg/L και είναι λίγο μικρότερη των συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν στο απιονισμένο νερό που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν για νερό που περιέχει συγκεντρώσεις νιτρικών ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 21mg/L. Η παρουσία νιτρικών δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη διαθεσιμότητα εξασθενούς χρωμίου στο νερό που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος.

Παρουσία πολύ αυξημένων συγκεντρώσεων νιτρικών (1400 mg/L) εμποδίζει κατά σημαντικό ποσοστό την απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου στο νερό που είναι σε επαφή με το έδαφος.

Χρησιμοποιώντας νερό με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 40μg/l τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το διαθέσιμο εξασθενές χρώμιο που εκλύεται από τα εδάφη είναι το ίδιο πρακτικά και δεν υπάρχει καμιά αλληλεπίδραση. Επιπλέον, μετά από χρονικό διάστημα 20 ημερών πλέον το εξασθενές χρώμιο φτάνει στα ίδια επίπεδα με το control. Συνεπώς, όχι μόνο το διαθέσιμο χρώμιο είναι το ίδιο αλλά στο τέλος γίνεται κάποιας μορφής προσρόφηση που οδηγεί σε πλέον χαμηλότερες τιμές (γύρω στα 20μg/l).

Πειράματα που έγιναν με αποστειρωμένα δείγματα καταδεικνύουν ότι στο πλαίσιο του συγκεκριμένου πειραματικού πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε η μικροβιακή ανάπτυξη δεν επηρέασε σημαντικά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται να περιορίζεται με το χρόνο και την επαφή του εδάφους με νερό απαλλαγμένο από εξασθενές χρώμιο. Σύμφωνα με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τακτική αλλαγή του νερού που ερχόταν σε επαφή με το έδαφος η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν συστηματικά μικρότερη από 10 μg/L. Σε πρακτικό επίπεδο το περιβαλλοντικό όφελος είναι σημαντικό καθώς τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η άρδευση με νερό απαλλαγμένο από χρώμιο περιορίζει την διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό.

Η κλασματοποίηση έδειξε ότι τελικώς, υπάρχουν κολλοειδή στερεά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο στο νερό ενώ το πραγματικό διαλυτό μέρος του εξασθενούς χρωμίου ήταν αρκετά μικρό σε ποσοστό. Με άλλα λόγια το μεγαλύτερο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου είναι δεσμευμένο σε κολλοειδή. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν αναλυτικότερα από αυτήν την παρατήρηση είναι ότι όσον αφορά τα διαλύματα με απιονισμένο νερό το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο είναι μεγαλύτερο έναντι του αντίστοιχου των διαλυμάτων με νιτρικά συγκέντρωσης 1400mg/l. Στο συνηθισμένο φάσμα pH του νερού (δηλαδή, 5-9) τα σωματίδια σχεδόν πάντα έχουν ένα αρνητικό επιφανειακό φορτίο. Λόγω του επιφανειακού τους φορτίου, τα σωματίδια

σχηματίζουν αιωρήματα που είναι σταθερά και ανθεκτικά στη συσσωμάτωση. Αυτή η αποσταθεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε λόγω αύξησης της ιοντικής ισχύος, οδηγώντας σε μείωση του δυναμικού ζ και μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης του ηλεκτρικού διπλού στρώματος γύρω από τα σωματίδια, ή λόγω προσρόφησης συμπληρωματικών ιόντων για την εξουδετέρωση του φορτίου των σωματιδίων. Εδώ υπάρχει όντως μεγάλη ιοντική ισχύς συνεπώς ευνοείται η αποσταθεροποίηση που σημαίνει αύξηση των κολλοειδών και μείωση των TDS. Στην κλασματοποίηση όντως παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό κολλοειδών αφού το διαλυτό κομμάτι του εξασθενούς χρωμίου ήταν πρακτικά 0 σε αντίθεση με την περίπτωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό όπου υπήρχε κάποιο μέρος διαλυτού εξασθενούς χρωμίου έναντι του συνόλου.

Στα πειράματα στήλης η συνεχής ροή διαμέσου του εδάφους (δηλαδή η περίπτωση που η παροχή ήταν συνεχόμενη για 26 ώρες) μειώνει σταδιακά τη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου στο νερό και σε λιγότερο από 6 ώρες η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό δεν υπερβαίνει τα 5  $\mu\text{g/L}$ . Κατά συνέπεια στην περίπτωση συνεχούς άρδευσης η διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι περιορισμένη. Αντίστοιχα τα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση διακοπτόμενης άρδευσης όπου μετά από μερικούς κύκλους άρδευσης η διαθέσιμη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο αρδευτικό νερό δεν υπερβαίνει τα 5  $\mu\text{g/L}$ .

Τα πειράματα με στήλες που προσομοιώνουν την επαφή του αρδευτικού νερού με το επιφανειακό στρώμα του εδάφους περίπου 30 cm καταδεικνύουν ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό που είναι σε συνεχή επαφή με το έδαφος δεν υπερβαίνει τα 5-10  $\mu\text{g/L}$  ακόμη και στην περίπτωση που το αρδευτικό νερό περιέχει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 40  $\mu\text{g/L}$ .

Εάν λάβουμε υπόψιν το ότι κατά την κλασματοποίηση αποδεικνύεται η ύπαρξη κολλοειδών θα μπορούσαμε να πούμε εδώ ότι ένα πιθανό και ίσως το επικρατέστερο σενάριο είναι ότι το κολλοειδές εξασθενές χρώμιο εγκλωβίζεται στο έδαφος αφού στο αντίστοιχο πείραμα στήλης με μια στήλη τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά. Σημειώνεται ότι τα 40  $\mu\text{g/L}$  εξασθενούς χρωμίου που εισάγονται στο σύστημα είναι διαλυτά και έτσι στην αρχή το έδαφος δεν έχει προλάβει να τα μετατρέψει σε κολλοειδή γι' αυτό και εξαρχής παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Τέλος, εξετάστηκε η χρήση σιδήρου της αγοράς με στόχο να μειωθεί το εξασθενές χρώμιο και να αναχθεί σε τρισθενές. Τα αποτελέσματα δείχνουν σε μικρό χρονικό διάστημα ο σίδηρος εξαντλείται και θα πρέπει να προστίθεται συνεχώς νέος σίδηρος.

## 7.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Το πρώτο που θα πρέπει να γίνει σε επόμενο στάδιο είναι πρακτικά να γίνει ένας καλός χαρακτηρισμός των εδαφών και να γενικευθεί η έρευνα και σε άλλα είδη εδαφών, όχι μόνο οφιολιθικά. Αυτό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο διότι παρατηρείται έντονα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ότι το έδαφος 1 με μικρότερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου έχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα σε εξασθενές χρώμιο.

Επιπρόσθετα, κάτι που δεν πραγματοποιήθηκε ήταν η περίπτωση πειράματος στήλης με ανακυκλοφορία. Αυτό προσομοιώνει πρακτικά χρήση νερού από γεώτρηση.

Σημαντική επίσης είναι μια έμμεση παράμετρος η οποία διαφαίνεται μεταξύ των πειραμάτων στήλης. Αυτή είναι ουσιαστικά το ύψος της στήλης. Τα πειράματα έδειξαν διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ των περιπτώσεων μιας στήλης και 4 στηλών εν σειρά για το εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40  $\mu\text{g/l}$ . Θα μπορούσαν επομένως να πραγματοποιηθούν πειράματα με διαφορετικούς αριθμούς στηλών ώστε να εντοπιστεί η ποσότητα του εδάφους που χρειάζεται για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο που θα αναγεννηθεί το εξασθενές χρώμιο.

Ένα ακόμη σημείο το οποίο είναι άξιο απορίας είναι σε ποιο σημείο το εξασθενές χρώμιο θα εκλύεται ξανά. Αυτή η υπόθεση εργασίας είναι σωστή δεδομένου ότι το έδαφος δεν είναι παρθενικό. Με άλλα λόγια έχει «δει» ήλιο, βροχή, αρδευτικό νερό. Συνεπώς, αφού στα πειράματα έδειξε συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που στη συνέχεια μειώνονταν, κάποια στιγμή θα ξεκινήσει να εκλύεται ξανά εξασθενές χρώμιο. Αυτό το σημείο μάλλον ενδιαφέρει αρκετά.

Τέλος, σημείο αφετηρίας για μια καινούρια έρευνα είναι να μελετηθούν όλα τα σενάρια στην περίπτωση που υπάρχουν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που οφείλονται σε ανθρωπογενή ρύπανση και όχι σε γεωγενές χρώμιο μόνο.



## 8.Βιβλιογραφία

## 8.1. Ελληνική και Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. James Jacobs and Stephen M. Testa, (2004). "Chromium(VI) Handbook", CRC press 2004
2. Seigneur, C., Constantinou E., 1995. "Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium" Environ Sci. Technol. Vol. 29, 222 – 231
3. Amacher M. C. and Baker D. E., (1982). Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final Report DOE/DP/04515-1, Pennsylvania State Univ., Inst. for Research on Land and Water Resources.
4. EPA, (2000). In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, Technical Resource Guide.
5. IARC, (1990). Chromium and chromium compounds. In Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256.
6. IARC, (2012). Chromium(VI) compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167.
7. Kimbrough David Eugene Cohen, Winer Yoram, Creelman Arthur M., Mabuni Lynn, Clayton (1999). «A Critical Assessment of Chromium in the Environment», Critical Reviews in Environmental Science and Technology.
8. Kotaś J, Stasicka Z. (2000). «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation», Environ Pollut., 107(3):263-83.
9. Bartlett R. and James B., (1979). Behavior of chromium in soils. II1. Oxidation. J. envir. Qual. 8, 3t-35.
10. Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F. M., Frankenberrger W.T., (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. Applied soil ecology, 29, 193-202.
11. Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
12. Δροσόπουλος Ι. Β. 1998. Φυσιολογία Φυτών, Μέρος ΙΙ. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
13. Moraetis D., Nikolaidis N. P., Karatzas G. P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel .L and Palaiogianni-Bellou A., (2012). Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece, Applied Geochemistry, 27, 6, 1170-1178.
14. Nriagu, (1988). "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron" Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.

15. Nriagu J. O., Niebbore E., (1988). «Chromium in the natural and human environment», Wiley Interscience, New York.
16. Schroeder D, C., and Lee G. F., (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut.* 4, 355-365.
17. Seigneur C., and Constantinou E., (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium, *Environmental Science and Technology*, 29, 222-231.
18. Ιωάννης Α. Σιανούδης , Ανδρέας Γ. Καρύδας , Χαράλαμπος Ζαρκάδας. Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF): Προτάσεις για ανάπτυξη εργαστηριακών ασκήσεων και ερευνητικών εφαρμογών.
19. Chrysochoou M., Moon D.H., Fakra S., Marcus M. Dermatas D. and Christodoulatos C. (2009). "Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR", *Global NEST Journal*, 11(3), 318-324.
20. Dermatas D, Chrysochoou M, Moon DH, Grubb DG, Wazne M., (2006). Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (CORP) upon ferrous sulphate treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40:5786–92.
21. Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
22. Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., (2008). Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin, Greece, *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008.
23. Ανδρέου Α., (2010). Διπλωματική Εργασία: «Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθορισμό υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα.
24. ΥΠΕΚΑ, (2001), Δελτίο Τύπου: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το Εξασθενές Χρώμιο στο Νερό.
25. Παναγιώτης Ν Παπανικολάου (2006-2007), « Σημειώσεις πειραματικής υδραυλικής», Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
26. Standard Methods 18th Edition 1992 for the examination of water and wastewater
27. Παπανικολάου Δ, Σιδέρης Χρ., (2014). Γεωλογία, η επιστήμη της γης, 152
28. Πανούση Ε.,(2012). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Χρήση των Ανόργανων Κροκιδωτικών στην επεξεργασία λυμάτων και ιλύος», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
29. Μπακρινιώτη Ζ., (2012). Διπλωματική Εργασία: « Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά

- τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
30. Μπερτόλη Κ., (2013). Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Επεξεργασία Υδάτων για την Απομάρκνωση εξασθενούς και ολικού χρωμίου με ανοξικές-αναερόβιες συνθήκες», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
31. Χίου Ε., (2014). Διπλωματική Εργασία: «Φυσικοχημική Συμπεριφορά Γηγενούς Χρωμίου στο Γεωπεριβάλλον», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
32. Λαγιάδης Ι., (2014). Μεταπτυχιακή Εργασία: «Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
33. Ανδρεαδάκης Α., (2008). «Επεξεργασία Νερού: Βασικές αρχές και διεργασίες», Εκδόσεις Συμμετρία
34. Βασιλείου Ε., (2013). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Διερεύνηση της παρουσίας Βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των μορφών τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών σχηματισμών κεντρικής έμβοιας», Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
35. Παντέλογλου Α., (2007). «Εξασθενές Χρώμιο και υγεία: Τα δεδομένα», Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού Ι.Τ.Α.Π.
36. Ένωση Ελλήνων Χημικών, (2007). «Θέσεις για την επικυδινότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά», Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας.
37. Z. Krejpcio, (2001). «Essentiality of Chromium for Human Nutrition and Health», Department of Human Nutrition and Hygiene, August Cieszkowski Agricultural University
38. Victoria Voitkun, Anatoly Zhitkovich and Max Costa, (1998). «Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells», Department of Environmental Medicine and The Kaplan Comprehensive Cancer Center, New York University.
39. Κ. Κόλλια, Σ. Χαμηλάκης, Π. Βασιλείου, (2006). «ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ Α ΩΣ ΤΟ Ω: Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
40. Hach Company/Hach Lange GmbH, (1989–2014). «Chromium, Hexavalent», DOC316.53.01033, Method 8023.
41. Wayne Boyles, (1997). «The Science of CHEMICAL OXYGEN DEMAND Technical Information Series, Booklet No. 9», Hach Company.



42. Hach Company/Hach Lange GmbH, (1989–2014). « Oxygen Demand, Chemical », DOC316.53.01099, Method 8000.
43. Hach Company/Hach Lange GmbH, (1989–2014). « Iron, Total», DOC316.53.01053, Method 8008.
44. Γιαννακοπούλου Ι., Γκούτσε Μ., Γρίβας Δ., Κυρζίδη Α., Μοραΐτη Σ., (2009-2010). «Η μόλυνση του Ασωπού», Οικονομικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

## 8.2. Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

1. [http://www2.unitar.org/cwm/publications/cbl/prtr/pdf/cat3/eper\\_gr.pdf](http://www2.unitar.org/cwm/publications/cbl/prtr/pdf/cat3/eper_gr.pdf)  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
2. <http://images-of-elements.com/chromium.php> (Προσπελάστηκε: 17/5/2015)
3. <http://library.certh.gr/libfiles/PDF/EU-EKETA-1606-H-ODHGIA-96-61-EC-PP-164-Y-2001.pdf> (Προσπελάστηκε: 5/5/2015)
4. <http://www.sciencephoto.com/media/460725/enlarge> (Προσπελάστηκε: 29/5/2015)
5. <http://www.ekk.aua.gr/seminar/seminar11.pdf> (Προσπελάστηκε: 3/5/2015)
6. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html> (Προσπελάστηκε: 7/5/2015)
7. <http://oikopress.gr/index.php/sustainable-growth/103-a> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
8. <http://chemwiki.ucdavis.edu> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
9. <http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>
10. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
11. <https://en.wikipedia.org/wiki/Plagioclase> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
12. <http://svahtraders.com/iron-ore-products/chromite-ore/> (Προσπελάστηκε 15/5/2015)
13. <http://www.flickr.com/photos/unforth/3302861885/in/photostream/lightbox/>  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
45. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών [http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf\\_theory/chrom.pdf](http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf)  
(Προσπελάστηκε: 7/5/2015)
14. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%90%CF%84%CE%B7%CF%82> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
15. <http://www.davesrockshop.com/oldsite/minerals2.htm> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
16. National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470 <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
17. <http://www.sciencephoto.com/media/460725/view> (Προσπελάστηκε: 17/5/2015)
18. Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιο Αθηνών, (2007). Η Χημική Ένωση του Μήνα, Τμήμα Χημείας,  
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm) (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
19. <http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)

20. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
21. <http://www.monumenta.org/article.php?IssueID=3&lang=gr&CategoryID=3&ArticleID=150> (Προσπελάστηκε: 29/5/2015)
22. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
23. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>  
(Προσπελάστηκε: 8/6/2015)
24. <http://www.food-info.net/gr/min/chromium.htm> (Προσπελάστηκε: 8/6/2015)
25. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής >Γραφείο Τύπου> Δελτίο Τύπου> ΘΕΜΑ: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό (7/2/2011).  
<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=362&sni%5B524%5D=806&language=el-GR>
26. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%90%CF%84%CE%B7%CF%82> (Προσπελάστηκε: 8/6/2015)
27. U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998).  
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm> (Προσπελάστηκε: 8/6/2015)
28. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Chromium Cr(III)  
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
29. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium,  
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
30. IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
31. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%99%CF%83%CF%8C%CF%84%CE%BF%CF%80%CE%B>  
F (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
32. Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007).  
[http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb\\_C/1194947362170](http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170)  
(Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
33. INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988).  
“Environmental Health Criteria 61: Chromium” (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
34. NIOSH (Safety and Health Topic: “Hexavalent Chromium”

- <http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
35. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008).  
"CHROMIUM" CAS # 7440-47-3, U.S. Department of Health and Human Services,  
<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.pdf> (Προσπελάστηκε: 15/5/2015)
36. Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, "Η Χημική Ένωση του Μήνα", Νοέμβριος 2007  
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm) (Προσπελάστηκε: 3/6/2015)
37. <http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm> (Προσπελάστηκε: 29/5/2015)
38. UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), (2007). Part 3: health hazards. In: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). 2<sup>nd</sup> Rev. Ed  
[http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev02/02files\\_e.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html)  
(Προσπελάστηκε: 4/5/2015)
39. Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), (2007). Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, Θέσεις για την Επικινδυνότητα Παρουσίας Cr (VI) στα Υπόγεια Νερά,  
<http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf> (Προσπελάστηκε: 4/5/2015)
40. Health Protection Agency, (2007). Chromium: Toxicological Overview,  
[http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb\\_C/1194947362170](http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170)  
(Προσπελάστηκε: 4/5/2015)  
<http://ods.od.nih.gov/factsheets/Chromium-HealthProfessional/>(Προσπελάστηκε: 4/5/2015)
41. <http://www.webelements.com/chromium/isotopes.html> (Προσπελάστηκε: 4/5/2015)
42. Lovley Derek R., Water Resources Division, United States Geological Survey Reston, Virginia 22092, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC201373/>  
(Προσπελάστηκε: 3/6/2015)

### 8.3. Οργανισμοί – Ινστιτούτα - Προγράμματα

1. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1988). Toxicological Profile for Chloroform. Washington, D.C.:U.S. Public Health Service.
2. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
3. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.
4. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium.
5. EPA (United States Environmental Protection Agency), (2012). Chromium VI: Toxicology.
6. EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons, U.S.
7. EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/021, May, U.S.
8. ILO (International Labour Office), (2012). Chromium
9. IPCS (International Programme on Chemical Safety), (2006). Inorganic chromium (VI) compounds, Draft. Concise International Chemical Assessment Document, WHO, Geneva.
10. INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
11. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
12. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
13. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium"
14. WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

#### 8.4. Νομοθετικά Πλαίσια – Οδηγίες

1. 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
2. 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
3. 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.
4. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium.  
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
5. Hazmat-Alternatives.com.
6. [http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA\\_Cr6PEL.php](http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php)
7. 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.
8. 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.
9. 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
10. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF>

11. 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 (PDF αρχείο 283 KB).
12. 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.
13. Οδηγία 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.  
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31976L0464:EL:PDF>
14. 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.  
<http://www.elinyae.gr/el/lib file upload/749b 10.1275556743250.pdf>
15. 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.
16. <http://www.elinyae.gr/el/lib file upload/749b 10.1275556743250.pdf>





# Παράρτημα Α

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΧRF**

Πίνακας 50: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF για τα 2 εδάφη

Sample ID	έδαφος 1	έδαφος 1	έδαφος1_AVG	έδαφος 2	έδαφος 2	έδαφος 2_AVG
Cl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
K	10556	10497	10526.5	6663	6212	6437.5
Ca	103064	104573	103818.5	214571	210365	212468
Ti	2866	2758	2812	1627	1358	1492.5
V	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Cr	356	437	396.5	1181	1188	1184.5
Mn	605	689	647	868	835	851.5
Fe	29202	30287	29744.5	35448	34846	35147
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	337	339	338	1110	1044	1077
Cu	<LOD	<LOD	<LOD	72	106	89
Zn	59	45	52	87	95	91
As	11	<LOD	11	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Rb	44	44	44	14	13	13.5
Sr	109	109	109	132	123	127.5
Zr	134	106	120	39	49	44
Nb	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Mo	15	12	13.5	11	<LOD	11
Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I	<LOD	1188	1188	<LOD	1467	1467
Ba	173	174	173.5	<LOD	142	142
Hf	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ta	NA	NA	NA	NA	NA	NA
W	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Re	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	NA	NA	NA	NA	NA	NA
P	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
S	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

## Preset Sample Data

Sample Name:	<b>XOMA-1</b>	Dilution Material:	HWC
Description:		Sample Mass (g):	4.0091
Method:	Tq-9217	Dilution Mass (g):	1.0095
Job Number:	2	Dilution Factor:	0.7988
Sample State:	Pressed tablet, 32 mm	Sample rotation:	No
Sample Type:	Pressed tablet	Date of Receipt:	05/04/2015
Sample Status:	A A A X X X	Date of Evaluation:	05/04/2015

## Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	1424	0.417 %	0.081 %
12	Mg	Magnesium	40137	2.669 %	0.036 %
13	Al	Aluminum	212169	3.182 %	0.016 %
14	Si	Silicon	1996947	14.89 %	0.03 %
15	P	Phosphorus	9528	0.01879 %	0.00095 %
16	S	Sulfur	20909	0.01937 %	0.00031 %
17	Cl	Chlorine	7596	0.00532 %	0.00019 %
19	K	Potassium	41218	1.134 %	0.010 %
20	Ca	Calcium	474463	9.151 %	0.019 %
22	Ti	Titanium	26142	0.2781 %	0.0022 %
23	V	Vanadium	774	0.0093 %	0.0014 %
24	Cr	Chromium	3008	0.0566 %	0.0016 %
25	Mn	Manganese	4926	0.0728 %	0.0016 %
26	Fe	Iron	322709	3.316 %	0.008 %
27	Co	Cobalt	1082	0.0049 %	0.0011 %
28	Ni	Nickel	6799	0.03171 %	0.00052 %
29	Cu	Copper	689	0.00264 %	0.00019 %
30	Zn	Zinc	2048	0.00525 %	0.00017 %
31	Ga	Gallium	448	0.00095 %	0.00009 %
32	Ge	Germanium	63	0.00008 %	0.00004 %
33	As	Arsenic	431	0.00057 %	0.00009 %
34	Se	Selenium	3	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	1010	0.00079 %	0.00004 %
37	Rb	Rubidium	6738	0.00408 %	0.00007 %
38	Sr	Strontium	19698	0.01079 %	0.00010 %
39	Y	Yttrium	2743	0.00168 %	0.00008 %
40	Zr	Zirconium	47940	0.5200 %	0.0027 %
41	Nb	Niobium	0	< 0.00058 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0	< 0.0019 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	48	0.00045 %	0.00026 %
48	Cd	Cadmium	0	< 0.00035 %	(0.0) %
49	In	Indium	11	< 0.00018 %	(0.00005) %
50	Sn	Tin	256	< 0.00047 %	(0.0) %
51	Sb	Antimony	142	0.00078 %	0.00024 %
52	Te	Tellurium	123	< 0.00069 %	(0.00024) %
53	I	Iodine	225	0.00247 %	0.00089 %

Sample Name: **XOMA-1** Date of Receipt: 05/04/2015  
 Description: Date of Evaluation: 05/04/2015

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
55	Cs	Cesium	0	< 0.0018 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	1293	0.0229 %	0.0021 %
57	La	Lanthanum	316	< 0.0042 %	(0.0028) %
58	Ce	Cerium	373	< 0.0060 %	(0.0051) %
72	Hf	Hafnium	148	0.00121 %	0.00032 %
73	Ta	Tantalum	15	< 0.0010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	24	< 0.00053 %	(0.00011) %
80	Hg	Mercury	29	0.00007 %	0.00007 %
81	Tl	Thallium	33	< 0.00012 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	766	0.00160 %	0.00011 %
83	Bi	Bismuth	0	< 0.00011 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	431	0.00065 %	0.00007 %
92	U	Uranium	221	< 0.00021 %	(0.00008) %

Sum of concentration 35.83 %

## Preset Sample Data

Sample Name:	<b>XOMA-1</b>	Dilution Material:	HWC
Description:		Sample Mass (g):	4.0091
Method:	Tq-9217	Dilution Mass (g):	1.0095
Job Number:	2	Dilution Factor:	0.7988
Sample State:	Pressed tablet, 32 mm	Sample rotation:	No
Sample Type:	Pressed tablet	Date of Receipt:	05/04/2015
Sample Status:	A A A X X X	Date of Evaluation:	05/04/2015

## Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
11	Na2O		1424	0.56 %	0.11 %
12	MgO		40137	4.426 %	0.060 %
13	Al2O3		212169	6.011 %	0.031 %
14	SiO2		1996947	31.85 %	0.06 %
15	P2O5		8528	0.0431 %	0.0022 %
16	SO3		20909	0.04836 %	0.00076 %
17	Cl	Chlorine	7596	0.00532 %	0.00019 %
19	K2O		41218	1.366 %	0.012 %
20	CaO		474463	12.80 %	0.03 %
22	TiO2		26142	0.4639 %	0.0038 %
23	V2O5		774	0.0165 %	0.0025 %
24	Cr2O3		3008	0.0827 %	0.0024 %
25	MnO		4926	0.0940 %	0.0021 %
26	Fe2O3		322709	4.741 %	0.011 %
27	CoO		1082	0.0062 %	0.0014 %
28	NiO		6799	0.04035 %	0.00066 %
29	CuO		689	0.00331 %	0.00023 %
30	ZnO		2048	0.00654 %	0.00021 %
31	Ga	Gallium	448	0.00095 %	0.00009 %
32	Ge	Germanium	63	0.00008 %	0.00004 %
33	As2O3		431	0.00075 %	0.00011 %
34	Se	Selenium	3	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	1010	0.00079 %	0.00004 %
37	Rb2O		6738	0.00447 %	0.00007 %
38	SrO		19698	0.01276 %	0.00011 %
39	Y	Yttrium	2743	0.00168 %	0.00008 %
40	ZrO2		47940	0.7025 %	0.0037 %
41	Nb2O5		0	< 0.00083 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0	< 0.0019 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	48	0.00045 %	0.00026 %
48	Cd	Cadmium	0	< 0.00035 %	(0.0) %
49	In	Indium	11	< 0.00018 %	(0.00005) %
50	SnO2		256	< 0.00059 %	(0.0) %
51	Sb	Antimony	142	0.00078 %	0.00024 %
52	Te	Tellurium	123	< 0.00069 %	(0.00024) %
53	I	Iodine	225	0.00247 %	0.00089 %

Sample Name: **XOMA-1** Date of Receipt: 05/04/2015  
 Description: Date of Evaluation: 05/04/2015

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
55	Cs	Cesium	0	< 0.0018 %	(0.0) %
56	BaO	Barium	1293	0.0256 %	0.0023 %
57	La	Lanthanum	316	< 0.0042 %	(0.0028) %
58	Ce	Cerium	373	< 0.0060 %	(0.0051) %
72	Hf	Hafnium	148	0.00121 %	0.00032 %
73	Ta2O5		15	< 0.0012 %	(0.0) %
74	WO3		24	< 0.00067 %	(0.00014) %
80	Hg	Mercury	29	0.00007 %	0.00007 %
81	Tl	Thallium	33	< 0.00012 %	(0.0) %
82	PbO		766	0.00172 %	0.00012 %
83	Bi	Bismuth	0	< 0.00011 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	431	0.00065 %	0.00007 %
92	U	Uranium	221	< 0.00021 %	(0.00008) %

Sum of concentration 63.33 %

## Preset Sample Data

Sample Name:	<b>XOMA-2</b>	Dilution Material:	HWC
Description:		Sample Mass (g):	4.0486
Method:	Tq-9217	Dilution Mass (g):	1.0462
Job Number:	2	Dilution Factor:	0.7947
Sample State:	Pressed tablet, 32 mm	Sample rotation:	No
Sample Type:	Pressed tablet	Date of Receipt:	05/04/2015
Sample Status:	A A A X X X	Date of Evaluation:	05/04/2015

## Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration		Abs. Error	
11	Na	Sodium	613	< 0.037	%	(0.0)	%
12	Mg	Magnesium	57379	3.522	%	0.038	%
13	Al	Aluminum	104260	1.360	%	0.010	%
14	Si	Silicon	1295914	8.549	%	0.018	%
15	P	Phosphorus	20765	0.0497	%	0.0014	%
16	S	Sulfur	26047	0.02271	%	0.00033	%
17	Cl	Chlorine	8192	0.00420	%	0.00015	%
19	K	Potassium	23532	0.5624	%	0.0073	%
20	Ca	Calcium	910952	15.60	%	0.02	%
22	Ti	Titanium	14298	0.1627	%	0.0018	%
23	V	Vanadium	555	0.0072	%	0.0011	%
24	Cr	Chromium	7695	0.1580	%	0.0025	%
25	Mn	Manganese	6883	0.1115	%	0.0021	%
26	Fe	Iron	344445	3.807	%	0.009	%
27	Co	Cobalt	1704	0.0101	%	0.0015	%
28	Ni	Nickel	16701	0.08559	%	0.00087	%
29	Cu	Copper	3407	0.01488	%	0.00037	%
30	Zn	Zinc	4148	0.01209	%	0.00025	%
31	Ga	Gallium	192	0.00044	%	0.00009	%
32	Ge	Germanium	37	< 0.00008	%	(0.00004)	%
33	As	Arsenic	224	0.00034	%	0.00009	%
34	Se	Selenium	20	< 0.00005	%	(0.00002)	%
35	Br	Bromine	625	0.00056	%	0.00004	%
37	Rb	Rubidium	2339	0.00156	%	0.00005	%
38	Sr	Strontium	16678	0.01003	%	0.00010	%
39	Y	Yttrium	1181	0.00082	%	0.00007	%
40	Zr	Zirconium	45904	0.5505	%	0.0029	%
41	Nb	Niobium	0	< 0.00056	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0	< 0.0019	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0	< 0.00027	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0	< 0.00032	%	(0.0)	%
49	In	Indium	0	< 0.00021	%	(0.0)	%
50	Sn	Tin	153	< 0.00053	%	(0.0)	%
51	Sb	Antimony	85	< 0.00045	%	(0.00024)	%
52	Te	Tellurium	38	< 0.00073	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	148	0.00144	%	0.00074	%

Sample Name: **XOMA-2** Date of Receipt: 05/04/2015  
 Description: Date of Evaluation: 05/04/2015

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
55	Cs	Cesium	65	< 0.0018 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	624	0.0098 %	0.0017 %
57	La	Lanthanum	107	< 0.0043 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	226	< 0.0060 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	110	0.00080 %	0.00043 %
73	Ta	Tantalum	47	< 0.0020 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	35	< 0.00089 %	(0.00024) %
80	Hg	Mercury	23	0.00005 %	0.00005 %
81	Tl	Thallium	56	0.00006 %	0.00004 %
82	Pb	Lead	600	0.00141 %	0.00011 %
83	Bi	Bismuth	5	< 0.00012 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	192	0.00031 %	0.00007 %
92	U	Uranium	175	< 0.00018 %	(0.0) %

Sum of concentration 34.61 %



## Preset Sample Data

Sample Name:	<b>XOMA-2</b>	Dilution Material:	HWC
Description:		Sample Mass (g):	4.0486
Method:	Tq-9217	Dilution Mass (g):	1.0462
Job Number:	2	Dilution Factor:	0.7947
Sample State:	Pressed tablet, 32 mm	Sample rotation:	No
Sample Type:	Pressed tablet	Date of Receipt:	05/04/2015
Sample Status:	A A A X X X	Date of Evaluation:	05/04/2015

## Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
11	Na2O		613	< 0.050 %	(0.0) %
12	MgO		57379	5.841 %	0.062 %
13	Al2O3		104260	2.569 %	0.019 %
14	SiO2		1295914	18.29 %	0.04 %
15	P2O5		20765	0.1139 %	0.0032 %
16	SO3		26047	0.05669 %	0.00083 %
17	Cl	Chlorine	8192	0.00420 %	0.00015 %
19	K2O		23532	0.6775 %	0.0088 %
20	CaO		910952	21.82 %	0.03 %
22	TiO2		14298	0.2715 %	0.0030 %
23	V2O5		555	0.0128 %	0.0021 %
24	Cr2O3		7695	0.2309 %	0.0036 %
25	MnO		6883	0.1440 %	0.0028 %
26	Fe2O3		344445	5.443 %	0.013 %
27	CoO		1704	0.0129 %	0.0019 %
28	NiO		16701	0.1089 %	0.0011 %
29	CuO		3407	0.01862 %	0.00046 %
30	ZnO		4148	0.01505 %	0.00031 %
31	Ga	Gallium	192	0.00044 %	0.00009 %
32	Ge	Germanium	37	< 0.00008 %	(0.00004) %
33	As2O3		224	0.00045 %	0.00011 %
34	Se	Selenium	20	< 0.00005 %	(0.00002) %
35	Br	Bromine	625	0.00056 %	0.00004 %
37	Rb2O		2339	0.00170 %	0.00005 %
38	SrO		16678	0.01187 %	0.00011 %
39	Y	Yttrium	1181	0.00082 %	0.00007 %
40	ZrO2		45904	0.7436 %	0.0039 %
41	Nb2O5		0	< 0.00080 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0	< 0.0019 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	0	< 0.00027 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0	< 0.00032 %	(0.0) %
49	In	Indium	0	< 0.00021 %	(0.0) %
50	SnO2		153	< 0.00067 %	(0.0) %
51	Sb	Antimony	85	< 0.00045 %	(0.00024) %
52	Te	Tellurium	38	< 0.00073 %	(0.0) %
53	I	Iodine	148	0.00144 %	0.00074 %

Sample Name: **XOMA-2** Date of Receipt: 05/04/2015  
 Description: Date of Evaluation: 05/04/2015

Z	Symbol	Element	No. of Impulses	Concentration	Abs. Error
55	Cs	Cesium	65	< 0.0018 %	(0.0) %
56	BaO	Barium	624	0.0110 %	0.0019 %
57	La	Lanthanum	107	< 0.0043 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	226	< 0.0060 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	110	0.00080 %	0.00043 %
73	Ta2O5		47	< 0.0025 %	(0.0) %
74	WO3		35	< 0.0011 %	(0.00030) %
80	Hg	Mercury	23	0.00005 %	0.00005 %
81	Tl	Thallium	56	0.00006 %	0.00004 %
82	PbO		600	0.00152 %	0.00012 %
83	Bi	Bismuth	5	< 0.00012 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	192	0.00031 %	0.00007 %
92	U	Uranium	175	< 0.00018 %	(0.0) %

Sum of concentration 56.40 %

# Παράρτημα Β

**ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ BATCH**

Πίνακας 51: Δείκτες που χρησιμοποιούνται

<b>Δείκτης 1</b>			
<b>1</b>	Έδαφος 1	Ολικό χρ.	300 ppm
<b>2</b>	Έδαφος 2	Ολικό χρ.	1200 ppm
<b>Δείκτης 2</b>			
<b>c</b>	control		
<b>1</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 21mg/l		
<b>2</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1400mg/l		
<b>3</b>	PO <sub>4</sub> 9.3mg/l		
<b>4</b>	Control 2		
<b>5</b>	Cr(VI) 40μg/l		
<b>6</b>	Αποστείρωση		
<b>7</b>	Control-κλασματοποίηση		
<b>8</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1400mg/l - Κλασματοποίηση		
<b>Δείκτης 3</b>			
<b>1</b>	Triplicate 1		
<b>2</b>	Triplicate 2		
<b>3</b>	Triplicate 3		

Πίνακας 52: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1)

Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε µg/l				4/2/2015		4/3/2015		4/4/2015		4/6/2015	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
1	1	c	1	0.14	35.01	0.35	95.22	0.15	37.84	0.18	46.88
2	1	c	2	0.19	50.56	0.24	65.82	0.21	56.78	0.20	52.54
3	1	c	3	0.04	7.59	0.15	39.25	0.14	37.27	0.16	41.23
4	2	c	1	0.02	3.35	0.08	18.61	0.09	22.86	0.12	31.05
5	2	c	2	0.03	5.89	0.15	38.40	0.09	21.44	0.18	46.60
6	2	c	3	-0.01	0.00	0.16	41.79	0.12	30.49	0.17	44.62
7	1	1	1	-0.02	0.00	0.08	20.31	0.08	19.46	0.09	22.01
8	1	1	2	0.01	0.00	0.17	45.75	0.07	17.48	0.06	13.81
9	1	1	3	-0.03	0.00	0.12	31.05	0.05	9.85	0.10	24.27
10	2	1	1	-0.02	0.00	0.10	25.68	0.06	12.40	0.11	26.81
11	2	1	2	-0.01	0.00	0.08	18.61	0.11	27.38	0.12	29.64
12	2	1	3	-0.04	0.00	0.12	31.05	0.12	31.90	0.18	46.60
13	1	2	1	0.06	13.24	0.01	0.81	-0.01	0.00	0.03	4.48
14	1	2	2	-0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	7.02
15	1	2	3	-0.04	0.00	0.02	1.37	-0.01	0.00	0.02	1.65
16	2	2	1	0.06	14.37	0.03	5.61	0.02	1.37	0.06	14.66
17	2	2	2	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.03	4.20	0.07	15.22
18	2	2	3	-0.03	0.00	0.02	3.07	0.03	4.48	0.05	10.13
19	1	3	1	0.04	8.44	0.25	66.67	0.08	19.46	0.06	13.81
20	1	3	2	0.06	12.68	0.33	90.13	0.13	33.31	0.11	27.10
21	1	3	3	0.06	14.66	0.19	49.14	0.12	31.62	0.12	31.05
22	2	3	1	0.01	0.00	0.09	23.14	0.14	35.86	0.14	35.01
23	2	3	2	-0.01	0.00	0.20	52.54	0.16	42.36	0.19	49.14
24	2	3	3	-0.01	0.00	0.14	36.14	0.15	37.84	0.18	46.32

Πίνακας 53: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (2)

Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε µg/l				4/14/2015		4/15/2015		4/17/2015		4/20/2015	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
1	1	c	1	0.18	48.01			0.07	15.22	0.08	19.18
2	1	c	2	0.21	56.78			0.08	19.46	0.12	30.77
3	1	c	3	0.10	23.99			0.05	9.85	0.10	24.83
4	2	c	1	0.13	33.03			0.13	33.31	0.14	36.71
5	2	c	2	0.13	34.44			0.08	18.90	0.15	38.97
6	2	c	3	0.10	24.83			0.10	23.70	0.10	23.70
7	1	1	1	0.06	13.81			0.04	7.87	0.06	12.96
8	1	1	2	0.06	13.81			0.04	8.16	0.05	9.57
9	1	1	3	0.08	19.46			0.03	6.18	0.08	18.61
10	2	1	1	0.13	33.88			0.13	32.75	0.12	29.64
11	2	1	2	0.12	31.90			0.10	25.68	0.09	21.44
12	2	1	3	0.10	26.25			0.12	31.62	0.14	36.71
13	1	2	1			0.07	16.07	0.02	3.35	0.02	2.78
14	1	2	2			0.05	11.55	0.01	0.00	0.03	6.46
15	1	2	3			0.02	1.94	0.03	4.76	0.03	5.33
16	2	2	1			0.06	13.24	0.05	11.27	0.04	9.00
17	2	2	2			0.05	9.85	0.06	12.40	0.05	11.27
18	2	2	3			0.07	15.79	0.05	10.42	0.06	14.37
19	1	3	1			0.10	24.27	0.07	15.79	0.07	17.20
20	1	3	2			0.09	23.42	0.05	10.42	0.09	20.88
21	1	3	3			0.08	18.61	0.05	9.57	0.11	28.79
22	2	3	1			0.13	33.88	0.10	24.83	0.11	27.38
23	2	3	2			0.08	18.05	0.09	22.57	0.11	28.51
24	2	3	3			0.12	31.34	0.12	31.34	0.16	42.08

Πίνακας 54: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (3)

Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου σε µg/l				4/27/2015		5/5/2015	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
1	1	c	1	0.05	10.98	0.07	16.35
2	1	c	2	0.05	10.70	0.06	14.09
3	1	c	3	0.03	6.46	0.06	13.24
4	2	c	1	0.10	25.68	0.09	23.14
5	2	c	2	0.14	37.27	0.08	18.05
6	2	c	3	0.14	36.14	0.08	18.05
7	1	1	1				
8	1	1	2				
9	1	1	3				
10	2	1	1				
11	2	1	2				
12	2	1	3				
13	1	2	1				
14	1	2	2				
15	1	2	3				
16	2	2	1				
17	2	2	2				
18	2	2	3				
19	1	3	1				
20	1	3	2				
21	1	3	3				
22	2	3	1				
23	2	3	2				
24	2	3	3				

Πίνακας 55: Πρωτογενείς μετρήσεις Redox για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1)

Redox (mV)				4/2/2015	4/4/2015	13/4/2015	17/4/2015	4/20/2015
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3					
1	1	c	1	149.7	94.4	177.9	128.6	107.2
2	1	c	2	138.8	98.5	189.7	147.1	110.1
3	1	c	3	149.8	104.4	199.9	154	117.4
4	2	c	1	154	127.8	179.7	134	120.1
5	2	c	2	154.3	133.3	181.6	19.9	124.2
6	2	c	3	156.7	136.3	184.3	144.8	125.7
7	1	1	1	159.6	141.1	197.2	169.2	125.7
8	1	1	2	162	143.6	208.4	173.2	137.5
9	1	1	3	159	143	215.2	177.7	143.6
10	2	1	1	164.2	145.3	192.2	157.6	149.1
11	2	1	2	164.9	149.3	195.2	169.1	151.5
12	2	1	3	166.4	152.3	197.7	176.1	153.3
13	1	2	1	189.3	179.9	219.5	195.4	175.5
14	1	2	2	191.4	181	224.9	202.6	177.7
15	1	2	3	193.2	182.4	229	209.6	180
16	2	2	1	186.4	179.3	196.8	184.1	163
17	2	2	2	189	173.7	200.1	186.7	165.5
18	2	2	3	193.7	177.7	202.2	188.8	167.1
19	1	3	1	165	145.8	183.3	177.8	143.5
20	1	3	2	167.3	156.9	196.3	190.7	151.7
21	1	3	3	170.4	162	200.2	200.4	158
22	2	3	1	164.9	142.4	145.4	194.5	154.8
23	2	3	2	168.5	148.4	149.3	196	154.7
24	2	3	3	171.6	158.7	153	197	154.8



Πίνακας 56: Πρωτογενείς μετρήσεις pH για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (2)

A/A	pH			4/2/2015	4/4/2015	13/4/2015	17/4/2015	4/20/2015
	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3					
1	1	c	1	8.54	8.572	8.253	8.27	8.17
2	1	c	2	8.62	8.622	8.272	8.23	8.185
3	1	c	3	8.52	8.53	8.236	8.2	8.179
4	2	c	1	8.372	8.228	8.111	7.954	8.047
5	2	c	2	8.34	8.18	8.13	7.933	8.074
6	2	c	3	8.33	8.173	8.129	7.906	8.069
7	1	1	1	8.384	8.221	8.169	8.15	8.163
8	1	1	2	8.392	8.212	8.183	8.143	8.141
9	1	1	3	8.393	8.24	8.177	8.141	8.148
10	2	1	1	8.367	8.15	8.092	8.01	8.042
11	2	1	2	8.357	8.092	8.095	8.002	8.016
12	2	1	3	8.309	8.042	8.069	8.035	8.026
13	1	2	1	8.043	7.724	8.009	7.957	7.807
14	1	2	2	8.085	7.783	8.021	8.017	7.874
15	1	2	3	8.093	7.831	8.014	8.001	7.906
16	2	2	1	8.101	7.831	8.088	7.97	7.985
17	2	2	2	8.065	7.859	8.031	8.013	7.983
18	2	2	3	8.053	7.805	8.046	8.033	7.995
19	1	3	1	8.192	7.795	8.168	8.176	8.157
20	1	3	2	8.202	8.492	8.159	8.146	8.139
21	1	3	3	8.197	8.336	8.15	8.138	8.136
22	2	3	1	8.14	8.289	8.029	7.926	8.045
23	2	3	2	8.086	8.086	7.996	7.885	8.065
24	2	3	3	7.974	8.043	8.017	7.863	8.066

Πίνακας 57: Πρωτογενείς μετρήσεις Διαλυμένου Οξυγόνου για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων (1)

DO (mg/l)				4/2/2015	4/4/2015	4/13/2015	4/17/2015	4/20/2015
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3					
1	1	C	1	6.24	4.48	5.89	4.66	4.41
2	1	C	2	6.34	4.32	5.8	4.63	4.34
3	1	C	3	6.04	4.41	5.76	4.55	4.49
4	2	C	1	6.04	3.82	4.48	2.23	1.57
5	2	C	2	6.12	3.29	4.73	2.3	1.63
6	2	C	3	6.13	3.35	4.05	2.22	1.29
7	1	1	1	6.32	4.86	5.99	5.4	5.03
8	1	1	2	6.4	4.87	6.01	5.38	5.05
9	1	1	3	6.3	4.91	6.02	5.29	5.08
10	2	1	1	5.84	3.03	5.26	3.96	3.08
11	2	1	2	5.97	2.77	5.16	3.77	3.29
12	2	1	3	5.91	1.98	5.2	3.86	3.27
13	1	2	1	6.31	5.29	6.09	5.63	5.42
14	1	2	2	6.36	5.32	6.14	5.73	5.45
15	1	2	3	6.42	5.33	6.11	5.66	5.43
16	2	2	1	5.87	4.22	5.65	4.82	4.65
17	2	2	2	5.96	4.35	5.61	4.87	4.7
18	2	2	3	5.85	4.18	5.64	4.9	4.72
19	1	3	1	6.39	4.25	5.8	4.92	4.73
20	1	3	2	6.38	4.1	5.67	4.98	4.67
21	1	3	3	6.48	4.21	5.83	4.77	4.56
22	2	3	1	5.94	2.24	4.6	3.19	2.15
23	2	3	2	6.08	1.95	4.4	3	1.92
24	2	3	3	5.79	1.9	3.83	2.61	1.69

Πίνακας 58: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(1)

Αντικατάσταση διαλύματος με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/l			αλλαγή 1η											
					μέρα 1η		μέρα 4		μέρα 7		μέρα 11		μέρα 15	
			4/23/2015		4/24/2015		4/27/2015		4/30/2015		5/4/2015		5/8/2015	
Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) μg/l	ABS	Cr(VI) μg/l	ABS	Cr(VI) μg/l	ABS	Cr(VI) μg/l	ABS	Cr(VI) μg/l	ABS	Cr(VI) μg/l
1	1	1	0.03	4.76	0.02	3.07	0.05	9.85	0.06	12.96	0.01	0.24	0.07	16.07
1	1	2	0.03	4.20	0.00	0.00	0.04	7.02	0.06	14.09	0.02	1.37	0.05	12.11
1	1	3	0.03	4.48	-0.01	0.00	0.02	3.07	0.06	12.96	0.04	8.44	0.05	9.57
2	1	1	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	3.07	0.05	12.11	0.02	3.63	0.06	14.09
2	1	2	0.01	0.00	0.02	2.50	0.03	4.20	0.05	10.98	0.03	6.46	0.06	14.94
2	1	3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	14.09	0.07	16.07	0.05	10.98	0.07	15.22

Πίνακας 59: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(2)

Αντικατάσταση διαλύματος με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/l					Αλλαγή 2η		αλλαγή 3η	
					μέρα 10η		μέρα 11	
					18/5/2015		6/1/2015-11η μέρα	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	
7	1	1	1	0.03	5.05	0.04	8.44	
8	1	1	2	0.05	10.70	0.05	9.57	
9	1	1	3	0.04	7.02	0.04	8.16	
10	2	1	1	0.02	1.94	0.03	5.61	
11	2	1	2	0.02	3.35	0.04	6.74	
12	2	1	3	0.02	1.09	0.03	5.05	

Πίνακας 60: Πρωτογενείς των παραμέτρων pH, DO, Redox για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(1)

Αντικατάσταση διαλύματος με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/l			αλλαγή 1η								
			μέρα 7			μέρα 11			μέρα 15		
			4/30/2015			5/4/2015			5/8/2015		
Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	PH	REDox (mV)	DO (mg/l)	PH	REDox (mV)	DO (mg/l)	PH	REDox (mV)	DO (mg/l)
1	1	1	8.02	121.90	4.14	8.06	154.00	4.10	8.08	109.10	4.06
1	1	2	8.09	128.00	4.62	8.12	171.00	4.42	8.15	112.10	4.34
1	1	3	8.07	132.70	4.25	8.15	175.60	4.25	8.19	115.90	4.26
2	1	1	7.99	136.40	3.26	8.05	173.40	3.49	8.17	126.90	3.87
2	1	2	7.90	139.20	3.19	7.94	174.30	3.05	8.15	132.80	3.76
2	1	3	7.91	139.80	2.65	7.94	172.70	2.86	8.09	135.00	3.74

Πίνακας 61: Πρωτογενείς των παραμέτρων pH, DO, Redox για τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας με νερό νιτρικών 21 mg/l(2)

Αντικατάσταση διαλύματος με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 21mg/l			αλλαγή 3η			
			μέρα 11			
			6/1/2015-11η μέρα			
Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	pH	REDOx (mV)	DO (mg/l)	αγωγιμότητα mS/cm
1	1	1	8.33	106.40	4.44	1.11
1	1	2	8.36	113.70	4.23	1.17
1	1	3	8.41	118.40	4.27	1.12
2	1	1	8.44	147.20	3.61	1.21
2	1	2	8.54	150.70	3.77	1.19

Πίνακας 62: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1)

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου σε µg/l				4/29/2015		30/4/2015		5/1/2015		5/4/2015		5/5/2015	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
1	1	4	1	0.11	27.66			0.12	31.34				
2	1	4	2	0.07	17.20			0.11	26.81				
3	1	4	3	0.09	22.57			0.11	27.94				
4	2	4	1	0.09	23.42			0.12	31.90				
5	2	4	2	0.05	10.42			0.10	25.68				
6	2	4	3	0.06	12.68			0.10	25.96				
7	1	5	1	0.20	54.23			0.24	64.41	0.16	41.51		
8	1	5	2	0.20	53.38			0.24	63.56	0.13	34.16		
9	1	5	3	0.18	48.30			0.24	63.28	0.13	32.47		
10	2	5	1	0.22	58.76			0.23	61.58	0.06	13.24		
11	2	5	2	0.22	60.17			0.18	48.01	0.11	27.94		
12	2	5	3	0.21	57.06			0.24	64.13	0.07	15.51		
13	1	6	1			0.13	32.18						
14	1	6	2			0.12	30.20						
15	1	6	3									0.14	35.29
16	1	6	4									0.09	23.14
17	2	6	1			0.20	53.10						
18	2	6	2			0.19	49.14						
19	2	6	3									0.18	48.58
20	2	6	4									0.19	51.12

Πίνακας 63: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (2)

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου σε µg/l				5/8/2015		5/4/2015		13/5/2015		5/16/2015		5/18/2015		5/21/2015	
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
1	1	4	1	0.05	10.98					0.08	19.75			0.04	6.74
2	1	4	2	0.06	14.09					0.11	27.66			0.04	8.72
3	1	4	3	0.08	20.03					0.12	29.36			0.05	11.83
4	2	4	1	0.10	23.99					0.14	36.42			0.07	15.22
5	2	4	2	0.10	25.40					0.15	38.97			0.05	12.11
6	2	4	3	0.11	28.23					0.12	29.92			0.06	12.68
7	1	5	1	0.12	29.36	0.11	28.23					0.08	20.31	0.05	10.98
8	1	5	2	0.11	27.38	0.11	29.07					0.20	53.10	0.07	16.07
9	1	5	3	0.12	31.62	0.13	33.03					0.08	19.18	0.05	12.11
10	2	5	1	0.12	30.49	0.10	26.25					0.09	22.57	0.07	17.48
11	2	5	2	0.11	26.53	0.10	25.96					0.06	14.66	0.05	10.70
12	2	5	3	0.08	20.31	0.11	28.79					0.06	13.53	0.06	13.24
13	1	6	1												
14	1	6	2												
15	1	6	3					0.20	51.97						
16	1	6	4					0.13	32.75						
17	2	6	1												
18	2	6	2												
19	2	6	3					0.15	38.97						
20	2	6	4					0.16	40.95						



Πίνακας 64: Πρωτογενείς μετρήσεις Redox για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1)

Redox (mV)				4/29/2015	5/4/2015	5/5/2015	5/8/2015	5/11/2015	13/5/2015
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3						
1	1	4	1	102.10			129.00		
2	1	4	2	108.40			136.00		
3	1	4	3	105.60			136.90		
4	2	4	1	121.50			149.40		
5	2	4	2	132.00			149.90		
6	2	4	3	128.40			150.30		
7	1	5	1	156.50	147.80		125.30	110.80	
8	1	5	2	180.00	152.10		134.00	114.60	
9	1	5	3	183.50	155.90		138.50	117.30	
10	2	5	1	180.10	144.40		141.60	122.10	
11	2	5	2	190.90	151.60		136.70	125.50	
12	2	5	3	196.20	155.10		147.80	127.70	
13	1	6	1						
14	1	6	2						
15	1	6	3			58.20			113.40
16	1	6	4			76.80			106.20
17	2	6	1						
18	2	6	2						
19	2	6	3			77.10			131.60
20	2	6	4			80.10			136.90

Πίνακας 65: Πρωτογενείς μετρήσεις PH για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1)

A/A	pH			4/29/2015	5/4/2015	5/5/2015	5/8/2015	5/11/2015	13/5/2015
	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3						
1	1	4	1	8.82			8.22		
2	1	4	2	8.84			8.23		
3	1	4	3	8.95			8.23		
4	2	4	1	8.74			7.98		
5	2	4	2	8.68			7.95		
6	2	4	3	8.84			7.90		
7	1	5	1	8.80	8.23		8.11	8.24	
8	1	5	2	8.60	8.21		8.15	8.25	
9	1	5	3	8.53	8.25		8.17	8.27	
10	2	5	1	8.28	8.02		7.98	8.14	
11	2	5	2	8.18	8.00		7.94	8.15	
12	2	5	3	8.15	7.98		7.93	8.13	
13	1	6	1						
14	1	6	2						
15	1	6	3			8.79			7.40
16	1	6	4			8.75			7.47
17	2	6	1						
18	2	6	2						
19	2	6	3			8.78			7.13
20	2	6	4			8.71			6.94

Πίνακας 66: Πρωτογενείς μετρήσεις DO για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (1)

DO (mg/l)				4/29/2015	5/4/2015	5/5/2015	5/8/2015	5/11/2015	13/5/2015
A/A	Δεικτης 1	Δεικτης 2	Δεικτης 3						
1	1	4	1	5.19			3.75		
2	1	4	2	5.26			3.61		
3	1	4	3	5.08			4.03		
4	2	4	1	4.73			2.70		
5	2	4	2	4.82			2.47		
6	2	4	3	4.65			2.16		
7	1	5	1	5.13	3.32		3.97	4.14	
8	1	5	2	5.07	3.38		4.06	4.10	
9	1	5	3	5.04	3.46		3.94	4.07	
10	2	5	1	4.45	2.00		3.48	3.21	
11	2	5	2	4.15	1.75		3.06	3.08	
12	2	5	3	4.40	1.56		2.70	3.16	
13	1	6	1						
14	1	6	2						
15	1	6	3			3.16			1.94
16	1	6	4			3.80			0.85
17	2	6	1						
18	2	6	2						
19	2	6	3			4.12			1.48
20	2	6	4			3.69			1.31

Πίνακας 67: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων (3)

Αποστείρωση με 1400mg/L νιτρικά				
	μέρα 2η		μέρα 7η	
	ABS	Cr(VI) µg/l	ABS	Cr(VI) µg/l
<b>έδαφος 1</b>				
<b>1</b>	0.07	16.35	0.03	4.20
<b>2</b>	0.06	14.37	0.03	5.33
<b>έδαφος 2</b>				
<b>1</b>	0.05	10.13	0.02	2.50
<b>2</b>	0.04	8.44	0.02	2.22

Πίνακας 68: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τον δεύτερο κύκλο πειραμάτων

Αποστείρωση με 1400mg/L νιτρικά								
	μέρα 2η				μέρα 7η			
	pH	Redox (mV)	DO (mg/l)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	pH	Redox (mV)	DO (mg/l)	Αγωγιμότητα (mS/cm)
<b>έδαφος 1</b>								
<b>1</b>	7.83	92.10	3.53	10.74	7.52	150.10	2.12	10.80
<b>2</b>	7.88	96.60	4.13	10.75	7.98	143.90	3.74	10.72
<b>έδαφος 2</b>								
<b>1</b>	7.55	113.10	3.67	10.85	8.24	134.50	4.21	10.92
<b>2</b>	8.16	108.10	3.71	10.97	8.34	131.60	4.40	11.09

Πίνακας 69: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων (1)

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου σε µg/l			4η μέρα		9η μέρα		15η μέρα	
Σίδηρος			Carbazide		HACH		HACH	
			ABS	µg/L	ABS	µg/L	ABS	µg/L
<b>Daramend</b>		1%						
<b>1</b>	<b>1</b>		0.03	6.59	0.07	15.22	0.06	14.66
<b>1</b>	<b>2</b>		0.01	0.31	0.04	9.00	0.03	6.18
<b>1</b>	<b>3</b>		0.01	0.00	0.04	6.74	0.03	5.33
<b>Σίδηρος 2</b>		1%						
<b>2</b>	<b>1</b>		0.05	14.27	0.03	4.20	0.04	9.00
<b>2</b>	<b>2</b>		0.02	2.41	0.04	7.02	0.03	5.05
<b>2</b>	<b>3</b>		0.01	1.36	0.03	3.92	0.05	12.11
<b>EHC</b>		1%						
<b>3</b>	<b>1</b>		0.00	0.00	0.02	3.63	0.02	2.22
<b>3</b>	<b>2</b>		0.00	0.00	0.02	2.22	0.02	3.07
<b>3</b>	<b>3</b>		-0.01	0.00	0.02	3.07	0.02	2.22
<b>EHC</b>		0.40%						
<b>4</b>	<b>1</b>		0.01	0.00	0.03	4.76	0.04	8.44
<b>4</b>	<b>2</b>		0.01	0.31	0.03	5.05	0.05	10.70
<b>4</b>	<b>3</b>		0.01	0.66	0.03	6.46	0.04	7.87

Πίνακας 70: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων (2)

Αλλαγή απεσταγμένου νερού							
				4η μέρα		9η μέρα	
Σίδηρος				Carbazide		HACH	
				ABS	μg/L	ABS	μg/L
<b>EHC</b>		1%					
<b>3</b>	<b>1</b>			0.07	16.35	0.02	2.78
<b>3</b>	<b>2</b>			0.04	9.00	0.01	0.52
<b>3</b>	<b>3</b>			0.04	8.44	0.00	0.00
<b>EHC</b>		0.40%					
<b>4</b>	<b>1</b>			0.05	10.13	0.02	2.22
<b>4</b>	<b>2</b>			0.05	12.11	0.02	1.09
<b>4</b>	<b>3</b>			0.04	9.00	0.02	3.63

Πίνακας 71: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για την κλασματοποίηση (1)

Κλασματοποίηση			Μέρα 1η 19/06/2015						
			0.45μm		30kDa		1kDa		
control	Έδαφος 1		ABS	Cr(6+) μg/l	ABS	Cr(6+) μg/l	ABS	Cr(6+) μg/l	
1	7	1	0.07	15.22	0.06	13.53	0.03	5.61	
1	7	2	0.07	16.07	0.06	13.81	0.03	5.05	
control	Έδαφος 2								
2	7	1	0.03	6.46					
2	7	2	0.02	2.78					
Νιτρικά	Έδαφος 1								
1	8	1	0.05	9.85	0.04	8.44	0.00	0.00	
1	8	2	0.05	11.27	0.05	11.27	0.02	1.94	
Νιτρικά	Έδαφος 2								
2	8	1	0.03	4.48					
2	8	2	0.02	2.22					

Πίνακας 72: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για την κλασματοποίηση (2)

Κλασματοποίηση			Μέρα 4η 23/06/2015					
			0.45μm		30kDa		1kDa	
control	Έδαφος 1		ABS	Cr(6+) μg/l	ABS	Cr(6+) μg/l	ABS	Cr(6+) μg/l
1	7	1						
1	7	2						
control	Έδαφος 2							
2	7	1	0.05	12.11	0.03	5.61	0.02	1.94
2	7	2	0.06	13.24	0.03	6.18	0.01	0.52
Νιτρικά	Έδαφος 1							
1	8	1						
1	8	2						
Νιτρικά	Έδαφος 2							
2	8	1	0.04	9.00	0.02	2.22	0.00	0.00
2	8	2	0.05	10.70	0.02	3.35	0.01	0.00



Πίνακας 73: Μετρήσεις νιτρικών ιόντων σε mg/L

Νιτρικά (mg/L)			2/4/2015		4/4/2015		14/4/2015		4/20/2015	
Δείκτης 1	Δείκτης 2	Δείκτης 3								
1	c	1							0.942	0.942
1	c	2								
1	c	3			0.513	0.513	0.893	0.893		
2	c	1								
2	c	2								
2	c	3			0.343	0.343	0.402	0.402	0.39	0.39
1	1	1	αραίωση 1:2							
1	1	2	10.4	20.8					8.64	17.28
1	1	3			8.83	17.66	9.45	18.9		
2	1	1	αραίωση 1:2				3.58	10.74		
2	1	2	9.89	19.78			4.82	9.64	3.01	6.02
2	1	3			8.41	16.82	4.45	8.9		
1	2	1	7.7	1540			3.04	608		
1	2	2	αραίωση 1:200						6.99	1398
1	2	3			6.98	1396	3.34	668		
2	2	1								
2	2	2	7.25	1450					7.01	1402
2	2	3	αραιωση 1:200		9.11	1822	6.48	1296		

Πίνακας 74: Μετρήσεις συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων σε mg/l

<b>Φωσφορικά Ιόντα</b>				<b>4/2/2015</b>	<b>4/24/2015</b>
<b>A/A</b>	<b>Δείκτης 1</b>	<b>Δείκτης 2</b>	<b>Δείκτης 3</b>	<b>mg/l</b>	<b>mg/l</b>
1	1	c	1		
2	1	c	2	0.466	
3	1	c	3		
4	2	c	1		
5	2	c	2	0.29	
6	2	c	3		
7	1	1	1		
8	1	1	2		
9	1	1	3		
10	2	1	1		
11	2	1	2		
12	2	1	3		
13	1	2	1		
14	1	2	2		
15	1	2	3		
16	2	2	1		
17	2	2	2		
18	2	2	3		
19	1	3	1		
20	1	3	2	6.83	
21	1	3	3		4.31
22	2	3	1		
23	2	3	2	7.16	4.94
24	2	3	3		

Πίνακας 75: Μετρήσεις Συγκέντρωσης χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου σε mg/l (1)

Α/Α	COD			4/2/2015	20/4/2015
	Δείκτης 1	Δείκτης 2	Δείκτης 3	mg/l	
1	1	c	1		35.9
2	1	c	2	51	
3	1	c	3	69.8	
4	2	c	1	29.1	
5	2	c	2		
6	2	c	3	30.7	39.6
7	1	1	1	22.2	
8	1	1	2	24.1	22.3
9	1	1	3		
10	2	1	1	20.8	
11	2	1	2	27.4	36.8
12	2	1	3		
13	1	2	1	24.3	
14	1	2	2	30.1	
15	1	2	3		24.6
16	2	2	1	31.1	24.4
17	2	2	2		
18	2	2	3		
19	1	3	1	38.9	
20	1	3	2		
21	1	3	3	27.2	39.7
22	2	3	1	28.3	44.5
23	2	3	2		
24	2	3	3	38.6	

Πίνακας 76: Μετρήσεις Συγκέντρωσης χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου σε mg/l (2)

<b>COD</b>	<b>Δείκτης 1</b>	<b>Δείκτης 2</b>	<b>Δείκτης 3</b>	<b>mg/l</b>
<b>1</b>	1	4	1	33.8
<b>2</b>	1	4	2	38.1
<b>3</b>	1	4	3	
<b>4</b>	2	4	1	48.3
<b>5</b>	2	4	2	45.5
<b>6</b>	2	4	3	
<b>7</b>	1	5	1	32
<b>8</b>	1	5	2	28.8
<b>9</b>	1	5	3	
<b>10</b>	2	5	1	49.4
<b>11</b>	2	5	2	47.9
<b>12</b>	2	5	3	

Πίνακας 77: Μετρήσεις Ολικών Αιωρούμενων Στερεών

			Gr	gr	gr/50ml				
Δείκτης 1	Δείκτης 2	Δείκτης 3	Βάρος Αρχικό	Βάρος Τελικό	Βάρος αιωρούμενων σε 50ml διαλύματος	Συγκέντρωση σε mg/l			
1	1	1	0.0889	0.0901	0.0012	24			Λίγα νιτρικά
2	1	1	0.0903	0.0907	0.0004	8			
1	2	1	0.0893	0.0942	0.0049	98			Πολλά νιτρικά
2	2	1	0.0896	0.0924	0.0028	56			
1	3	1	0.089	0.0895	0.0005	10			Φωσφορικά
2	3	1	0.0885	0.0888	0.0003	6			
							Μέσος όρος (mg/l)		
1	c	1	0.0926	0.0929	0.0003	6			
1	c	2	0.0909	0.0913	0.0004	8	5.333333		control χρώμα 1
1	c	3	0.0908	0.0909	1E-04	2			
2	c	1	0.0915	0.0918	0.0003	6			
2	c	2	0.0913	0.0914	1E-04	2	4		control χρώμα 2
2	c	3	0.0911	0.0913	0.0002	4			



# Παράρτημα Γ

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ BATCH**

## Γ.1. Α κύκλος Πειραμάτων

Πίνακας 78: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για τα batch πειράματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων

Μέση τιμή συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα triplicates σε $\mu\text{g/l}$							
Αριθμός μέρας	0	1	2	4	12	15	18
<b>Control</b>							
έδαφος 1	31.05278	52.53646	43.96183	46.88286	42.92534	14.84579	24.92805
έδαφος 2	3.63142	32.93731	24.92805	40.75813	30.7701	25.30495	8.754843
<b>Νιτρικά 21 <math>\text{mg/l}</math></b>							
έδαφος 1	2.5	32.37195	15.59961	20.02826	15.69383	7.401887	13.71507
έδαφος 2	2.5	25.1165	23.89155	34.35071	30.67587	30.01629	8.025665
<b>Νιτρικά 1400<math>\text{mg/l}</math></b>							
έδαφος 1	6.081313	2.5	2.5	4.008327	10.03953	2.5	4.76284
έδαφος 2	6.45822	3.537193	2.5	13.33817	12.96126	11.35941	3.542414
<b>Φωσφορικά 9,3 <math>\text{mg/l}</math></b>							
έδαφος 1	11.92477	57.90738	28.13175	23.98578	22.10125	11.92477	22.2897
έδαφος 2	2.5	37.27174	38.68514	43.4907	27.75485	26.24722	9.982204



Πίνακας 79: Τυπικές αποκλίσεις συγκεντρώσεων χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για τα batch πειράματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων

<b>Τυπική Απόκλιση συγκέντρωσης χρωμίου στα triplicates σε <math>\mu\text{g/l}</math></b>							
<b>Μέρα</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>18</b>
<b>Control</b>							
<b>έδαφος 1</b>	21.75534	18.78918	11.10156	5.6536	16.97728	4.816633	5.795515
<b>έδαφος2</b>	1.959677	12.51903	4.866148	8.463107	5.189315	7.340614	14.25563
<b>Νιτρικά 21 <math>\text{mg/l}</math></b>							
<b>έδαφος 1</b>	0	12.7718	5.075136	5.503192	3.264107	1.070209	4.56975
<b>έδαφος 2</b>	0	6.238204	10.20915	10.70209	3.960884	3.79606	12.84104
<b>Νιτρικά 1400<math>\text{mg/l}</math></b>							
<b>έδαφος 1</b>	6.203017	0	0	2.612498	6.909959	0	2.039599
<b>έδαφος 2</b>	6.855838	1.796472	0	2.788855	2.978219	0.99274	5.515779
<b>Φωσφορικά 9,3 <math>\text{mg/l}</math></b>							
<b>έδαφος 1</b>	3.17727	12.39287	7.555193	9.0325	3.048928	3.372472	5.922804
<b>έδαφος 2</b>	0	14.73194	3.332748	7.47901	8.500791	4.549304	15.60192

## Γ.2. Β κύκλος Πειραμάτων

Πίνακας 80: Μέσες τιμές μετρήσεων συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου (σε  $\mu\text{g/l}$ ) στον 2<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων batch

Μέσες τιμές μέτρησης εξασθενούς Χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$							
Μέρα	1	3	10	19	24		
<b>Control</b>							
έδαφος 1	22.47815	28.69711	15.03425	25.58763	9.097967		
έδαφος 2	15.50538	27.84907	25.87031	35.10453	13.33817		
Μέρα	1	3	6	10	13	21	24
<b>Cr(VI) 40<math>\mu\text{g/l}</math></b>							
έδαφος 1	51.9711	63.74943	36.04679	29.45093	30.11051	30.86433	13.05549
έδαφος 2	58.66119	57.90738	18.89754	25.77609	27.00103	16.91878	13.8093
Μέρα	2	7					
<b>Αποστείρωση</b>							
έδαφος 1	31.19412	29.21536					
έδαφος 2	51.12306	49.851					

Πίνακας 81: Τυπικές Αποκλίσεις μετρήσεων συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου (σε  $\mu\text{g/l}$ ) στον 2<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων batch

Τυπική Απόκλιση τιμών εξασθενούς χρωμίου σε $\mu\text{g/l}$							
μέρα	1	3	10	19	24		
<b>Control</b>							
έδαφος 1	5.2302166	2.353781	4.595905	5.129948	2.564974		
έδαφος 2	6.9472599	3.511761	2.159004	4.664934	1.656354		
μέρα	1	3	6	10	13	21	24
<b>Cr(VI) 40<math>\mu\text{g/l}</math></b>							
έδαφος 1	3.2106276	0.588445	4.808331	2.12167	2.564974	19.26653	2.671787
έδαφος 2	1.5568800	8.662193	7.91504	5.129948	1.55688	4.928694	3.427313
μέρα	2	7					
<b>Αποστείρωση</b>							
έδαφος 1	1.3991946	8.595053					
έδαφος 2	2.7983892	1.798965					

Πίνακας 82: Μέσες τιμές εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος

Μέρα	0	1	2	4	12	15	18	21	22	26	29	33	37	47	60	72
Μέρα (Αλλαγή)	0	1	2	4	12	15	18	0	1	4	7	11	15	10	11	11
έδαφος 1	2.5	32.37	15.60	20.03	15.69	7.40	13.72	2.5	2.5	6.46	13.34	4.48	12.58	7.59	8.72	2.5
έδαφος 2	2.5	25.12	23.89	34.35	30.68	30.02	8.026	2.5	2.5	6.36	13.06	6.65	14.75	2.5	5.80	2.5

Πίνακας 83: Τυπικές αποκλίσεις εξασθενούς χρωμίου για τα batch πειράματα νιτρικών 21 mg/l με συνεχή αλλαγή του διαλύματος

Μέρα	0	1	2	4	12	15	18	21	22	26	29	33	37	47	60	72
Μέρα (Αλλαγή)	0	1	2	4	12	15	18	0	1	4	7	11	15	10	11	11
έδαφος 1	0.00	12.77	5.08	5.50	3.26	1.07	4.57	0.00	0.00	3.71	0.65	3.43	3.28	2.87	0.75	0
έδαφος 2	0.00	6.24	10.21	10.70	3.96	3.80	12.84	0.00	0.00	6.69	2.67	4.24	0.59	0.00	0.86	0

### Γ.3. Γ κύκλος Πειραμάτων

Πίνακας 84: Μέση τιμή εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για τις διάφορες περιπτώσεις σιδήρου

<b>Μέση Τιμή Εξασθενούς Χρωμίου σε <math>\mu\text{g/l}</math></b>					
<b>Αριθμός μέρας</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>19</b>	<b>24</b>
<b>Σίδηρος 1</b>	3.86457	10.32291	8.72106		
<b>Σίδηρος 2</b>	6.42339	4.008327	8.72106		
<b>Σίδηρος 3 -1%</b>	2.5	2.5	2.5	11.26518	2.5
<b>Σίδηρος 3 -0,4%</b>	2.5	4.668613	9.00374	10.41714	2.5

Πίνακας 85: Τυπική Απόκλιση εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για τις διάφορες περιπτώσεις σιδήρου

<b>Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς Χρωμίου σε <math>\mu\text{g/l}</math></b>					
<b>Αριθμός Μέρας</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>19</b>	<b>24</b>
<b>Σίδηρος 1</b>	2.363505	4.391407	5.158426		
<b>Σίδηρος 2</b>	6.795511	2.612498	3.54197		
<b>Σίδηρος 3- 1%</b>	0	0	0	4.415603	0
<b>Σίδηρος 3- 0,4%</b>	0	2.006636	1.495802	1.573896	0



# Παράρτημα Δ

**ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ**

Πίνακας 86: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

Έδαφος 1		Ημερομηνία		Ημερομηνία
Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία		6/1/2015		6/4/2015
Duplicates				
Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε	Απεσταγμένο νερό			
Βάρος χώματος	50 γρ.			
Pore volume	16 ml			
Ύψος χώματος στη στήλη	8.5 cm			
Παροχή νερού	0.94 ml/min			
	<b>Επανάληψη 1η</b>			
Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Duplicate 1		Duplicate 2	
	ABS	μg/l	ABS	μg/l
1	0.094	23.42042	0.073	17.48414
2	0.131	33.87958	0.121	31.05278
5	0.065	15.2227	0.079	19.18022
10	0.057	12.96126	0.058	13.24394
20	0.025	3.9155	0.033	6.17694
	<b>Επανάληψη 2η</b>			
Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Duplicate 1		Duplicate 2	
	ABS	μg/l	ABS	μg/l
1	0.095	23.7031	0.072	17.20146
2	0.105	26.5299	0.093	23.13774
5	0.061	14.09198	0.079	19.18022
10	0.069	16.35342	0.078	18.89754
20	0.033	6.17694	0.03	5.3289
95	0.025	3.9155	0.059	13.52662



Πίνακας 87: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

	<b>Μετρήσεις παραμέτρων</b>			
	11ο μέχρι 19ο pore vol.		21ο μέχρι 100ο	
	1η	2η	1η	2η
<b>pH</b>	8.162	8.203	8.192	8.198
<b>DO</b>	3.92	3.94	3.85	3.84
<b>Redox</b>	167.7	171.5	130.3	124.6
<b>cond.</b>	0.896	0.878	0.848	0.837

Πίνακας 88: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

Έδαφος 1		Ημερομηνία			
Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία		6/5/2015			
Duplicates					
Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε	Χρώμιο 40μg/l				
Βάρος Χώματος	50 γρ.				
Pore volume	16 ml				
Ύψος χώματος στη στήλη	8.5 cm				
Παροχή νερού	0.94 ml/min				
		<b>Επανάληψη 1η</b>			
Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Duplicate 1		Duplicate 2		
	ABS	μg/l	ABS	μg/l	
1	0.233	62.71294	0.211	56.49398	
2	0.253	68.36654	0.221	59.32078	
5	0.171	45.18678	0.156	40.94658	
10	0.173	45.75214	0.155	40.6639	
20	0.166	43.77338	0.158	41.51194	
85	0.181	48.01358	0.184	48.86162	

Πίνακας 89: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με διάλυμα χρωμίου συγκέντρωσης 40μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

<b>Μετρήσεις παραμέτρων</b>						
	3ο μέχρι 4ο pore vol.		6ο μέχρι 9ο pore vol.		11ο μέχρι 20ο pore vol.	
	1η	2η	1η	2η	1η	2η
<b>pH</b>	8.252	8.333	8.184	8.239	8.138	8.178
<b>DO</b>	3.92	4.16	3.72	3.99	3.81	3.92
<b>Redox</b>	83.2	81.8	80.6	92.4	111.3	114.6
<b>cond.</b>	1.004	0.914	0.868	0.862	0.861	0.854

Πίνακας 90: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με διάλυμα νιτρικών συγκέντρωσης 21μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

Έδαφος 1			Ημερομηνία				
Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία			6/7/2015				
Duplicates							
Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε	Νιτρικά 21 mg/l						
Βάρος Χώματος	50 γρ.						
Pore volume	16 ml						
Ύψος χώματος στη στήλη	8.5 cm						
Παροχή νερού	0.94 ml/min						
	<b>Επανάληψη 1η</b>						
Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Duplicate 1			Duplicate 2			
	ABS	μg/l	ABS	μg/l			
1	0.067	15.78806	0.074	17.76682			
2	0.091	22.57238	0.096	23.98578			
5	0.084	20.59362	0.069	16.35342			
10	0.048	10.41714	0.036	7.02498			
20	0.036	7.02498	0.029	5.04622			
85	0.029	5.04622	0.029	5.04622			
	<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>						
	2ο μέχρι 5ο pore vol.		6ο μέχρι 9ο		11ο μέχρι 19ο pore vol.		
	1η	2η	1η	2η	1η	2η	
pH	8.347	8.412	8.096	8.184	8.339	8.413	
DO	3.97	4.09	3.84	3.91	4.09	4.35	
Redox	86.2	90.3	111.6	113.6	113.4	116.7	
cond.	1.037	1.014	1.021	1.009	1.1012	0.986	

Πίνακας 91: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό νιτρικών συγκέντρωσης 1400μg/l μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

<b>Έδαφος 1</b>		<b>Ημερομηνία</b>				
<b>Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία</b>		7/6/2015				
<b>Duplicates</b>						
<b>Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε</b>	Nιτρικά 1400mg/l					
<b>Βάρος Χώματος</b>	50 γρ.					
<b>Pore volume</b>	16 ml					
<b>Ύψος χώματος στη στήλη</b>	8.5 cm					
<b>Παροχή νερού</b>	0.94 ml/min					
	<b>Επανάληψη 1η</b>					
<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου</b>	Duplicate 1		Duplicate 2			
	ABS	μg/l	ABS	μg/l		
<b>1</b>	0.093	23.13774	0.072	17.20146		
<b>2</b>	0.059	13.52662	0.057	12.96126		
<b>5</b>	0.023	3.35014	0.029	5.04622		
<b>10</b>	-0.002	0	-0.005	0		
<b>20</b>	-0.001	0	-0.001	0		
<b>95</b>	0.02	2.5021	0.013	0.52334		
	<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>					
	5ο μέχρι 9ο pore vol.		11ο μέχρι 19ο pore vol.		21ο μέχρι 94ο pore vol.	
	1η	2η	1η	2η	1η	2η
<b>pH</b>	7.7	7.728	8.004	7.967		
<b>DO</b>	3.68	3.87	4.21	3.78		
<b>Redox</b>	104.2	132.3	114.6	116.3		
<b>cond.</b>	8.83	8.97	9.16	10.24		

Πίνακας 92: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών

<b>Έδαφος 1</b>									
<b>Διακοπτόμενη ροή χωρίς ανακυκλοφορία</b>									
<b>Duplicates</b>									
<b>Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε</b>	Απεσταγμένο νερό								
<b>Βάρος Χώματος</b>	50 γρ.								
<b>pore volume</b>	16 ml								
<b>ύψος χώματος στη στήλη</b>	8.5 cm								
<b>παροχή νερού</b>	0.94 ml/min								
	<b>Επανάληψη 1</b>								
	<b>μέρα 1η- 8/6/2015</b>				<b>μέρα 2η- 9/6/2015</b>				
<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου</b>	Duplicate 1		Duplicate 2		Duplicate 1		Duplicate 2		
	ABS	μg/l	ABS	μg/l	ABS	μg/l	ABS	μg/l	
<b>1</b>	0.093	23.13774	0.07	16.6361	0.069	16.35342	0.079	19.18022	
<b>2</b>	0.105	26.5299	0.094	23.42042	0.057	12.96126	0.071	16.91878	
<b>5</b>	0.054	12.11322	0.05	10.9825	0.041	8.43838	0.057	12.96126	
	<b>μέρα 3η-10/6/2015</b>				<b>μέρα 4η-11/6/2015</b>				
	Duplicate 1		Duplicate 2		Duplicate 1		Duplicate 2		
	ABS	μg/l	ABS	μg/l	ABS	μg/l	ABS	μg/l	
<b>1</b>	0.079	19.18022	0.113	28.79134	0.048	10.41714	0.043	9.00374	
<b>2</b>	0.068	16.07074	0.071	16.91878	0.037	7.30766	0.034	6.45962	
<b>5</b>	0.071	16.91878	0.073	17.48414	0.003	0	0.019	2.21942	
	<b>μέρα 5η-12/6/2015</b>				<b>μέρα 8η-15/6/2015</b>				
	Duplicate 1		Duplicate 2		Duplicate 1		Duplicate 2		
	ABS	μg/l	ABS	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	
<b>1</b>	0.04	8.1557	0.047	10.13446	5	4			
<b>2</b>	0.029	5.04622	0.031	5.61158	2	3			
<b>5</b>	-0.002	0	0.001	0	-1	-1			

Πίνακας 93: Πρωτογενείς μετρήσεις παραμέτρων για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό μιας στήλης διακοπτόμενης ροής διάρκειας 8 ημερών

	Μετρήσεις παραμέτρων					
	μέρα 1η		μέρα 2η		μέρα 3η	
	Duplicate 1	Duplicate 2	Duplicate 1	Duplicate 2	Duplicate 1	Duplicate 2
<b>pH</b>	8.3	8.334			8.195	8.308
<b>DO</b>	4.18	4.2			3.76	3.81
<b>Redox</b>	107.4	118.6			85.2	87.4
<b>cond.</b>					1.13	1.05
	μέρα 4η		μέρα 5η		μέρα 8η	
	Duplicate 1	Duplicate 2	Duplicate 1	Duplicate 2	Duplicate 1	Duplicate 2
<b>pH</b>	8.232	8.255	8.165	8.265	8.478	8.607
<b>DO</b>	3.96	3.97	3.96	3.97	3.93	3.88
<b>Redox</b>	96.3	106.7	88.1	90.6	115.4	118.2
<b>cond.</b>	0.92	0.85	0.825	0.792	0.698	0.758

Πίνακας 94: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με χλωριούχο νάτριο μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών

<b>Έδαφος 1</b>		<b>Ημερομηνία</b>					
<b>Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία</b>		6/18/2015					
<b>Duplicates</b>							
<b>Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε</b>	Διαλ. χλωριουχου νατρίου						
<b>Βάρος Χώματος</b>	50 γρ.						
<b>Pore volume</b>	16 ml						
<b>Ύψος χώματος στη στήλη</b>	8.5 cm						
<b>Παροχή νερού</b>	0.94 ml/min						
	<b>Επανάληψη 1η</b>						
<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου</b>	Duplicate 1			Duplicate 2			
	ABS	μg/l	μg/l	ABS	μg/l		
<b>1</b>	0.073	17.48414	17.48414	0.088	21.72434		
<b>2</b>	0.069	16.35342	16.35342	0.064	14.94002		
<b>5</b>	0.059	13.52662	13.52662	0.06	13.8093		
<b>10</b>	0.048	10.41714	10.41714	0.041	8.43838		
<b>20</b>	0.061	14.09198	14.09198	0.052	11.54786		
<b>95</b>	0.028	4.76354	4.76354	0.023	3.35014		
	<b>Μετρήσεις παραμέτρων</b>						
	6ο μέχρι 9ο pore vol.			10ο μέχρι 20ο pore vol.		11ο μέχρι 94ο. pore vol.	
	1η	2η	2η	1η	2η	1η	2η
<b>pH</b>	8.083	8.121	8.121	8.191	8.29	8.507	8.575
<b>DO</b>	3.45	3.32	3.32	3.31	3.65	3.89	3.95
<b>Redox</b>	89.6	90.9	90.9	93.4	101.1	114.1	109.8
<b>cond.</b>	13.8	12.3	12.3	13.55	13.76	15.26	14.94
<b>Θερμοκρασία</b>	25.2	25.2	25.2	26.3	26.3	24.8	24.8



Πίνακας 95: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό και σίδηρο EHC 4<sup>uv</sup> μιας στήλης διάρκειας 26 ωρών.

<b>Έδαφος 1 plus Fe EHC 1%</b>		<b>Ημερομηνία</b>					
<b>Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία</b>		<b>6/17/2015</b>					
<b>4 στήλες εν σειρά</b>							
<b>Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε</b>	Απεσταγμένο νερό						
<b>Βάρος Χώματος</b>	50 γρ.						
<b>Pore volume</b>	16 ml						
<b>Ύψος χώματος στη στήλη</b>	8.5 cm						
<b>Παροχή νερού</b>	0.94 ml/min						
	<b>Επανάληψη 1η</b>						
<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου</b>	Duplicate 1			Duplicate 2			
	ABS	μg/l	μg/l	ABS	μg/l		
<b>1</b>	0.115	29.3567	0.11	27.9433			
<b>2</b>	0.13	33.5969	0.135	35.0103			
<b>5</b>	0.095	23.7031	0.101	25.39918			
<b>10</b>	0.065	15.2227	0.051	11.26518			
<b>20</b>	0.034	6.45962	0.029	5.04622			
<b>95</b>	0.018	1.93674	0.021	2.78478			
	<b>Μετρήσεις παραμέτρων</b>						
	6ο μέχρι 9ο pore vol.		10ο μέχρι 20ο		11ο μέχρι 20ο pore vol.		
	1η	2η	1η	2η	1η	2η	
<b>pH</b>	8.004	8.009	8.1	8.096	8.216	8.227	
<b>DO</b>	3.19	3.21	3.1	3.15	2.79	2.51	
<b>Redox</b>	87.6	92.5	105.1	113.2	85.6	91.1	
<b>cond.</b>	0.92	0.89	0.849	0.851	0.818	0.812	
<b>θερμοκρασία</b>	28.6	28.6	27.5	27.5	25.9	25.9	

Πίνακας 96: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 1<sup>η</sup>)

<b>Έδαφος 1</b>		<b>Ημερομηνία</b>				
<b>Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία</b>		6/15/2015				
<b>4 στήλες σε σειρά</b>						
<b>Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε</b>	Απεσταγμένο νερό					
<b>Βάρος Χώματος</b>	50 γρ.					
<b>Pore volume</b>	16 ml					
<b>Ύψος χώματος στη στήλη</b>	8.5 cm					
<b>Παροχή νερού</b>	0.714 ml/min					
	<b>Επανάληψη 1η</b>					
<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου</b>						
	ABS	μg/l	ABS	μg/l		
<b>1</b>		30		28		
<b>2</b>		23		25		
<b>5</b>		19		19		
<b>10</b>		26		25		
<b>20</b>		20		18		
<b>75</b>		10		8		
	<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>					
	5ο μέχρι 9ο pore vol.		11ο μέχρι 19ο pore vol.		21ο μέχρι 94ο pore vol.	
<b>pH</b>	8.501		8.361		8.496	
<b>DO</b>	3.67		3.43		3.76	
<b>Redox</b>	114.1		103.4		105.6	
<b>cond.</b>	0.94		0.847		0.902	
<b>θερμοκρασία</b>			27.5		26.7	

Πίνακας 97: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με απιονισμένο νερό 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 2<sup>η</sup>)

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Επανάληψη 2η					
	ABS	μg/l	ABS	μg/l		
<b>1</b>	0.115	29.3567	0.112	28.50866		
<b>2</b>	0.125	32.1835	0.12	30.7701		
<b>5</b>	0.082	20.02826	0.096	23.98578		
<b>10</b>	0.075	18.0495	0.071	16.91878		
<b>20</b>	0.061	14.09198	0.057	12.96126		
<b>85</b>	0.042	8.72106	0.034	6.45962		
	Μετρήσεις παραμέτρων					
	5ο μέχρι 9ο pore vol.		11ο μέχρι 19ο pore vol.		21ο μέχρι 94ο pore vol.	
<b>pH</b>	8.34		8.337		8.323	
<b>DO</b>	3.03		3.46		3.07	
<b>Redox</b>	99.3		101.2		101.6	
<b>cond.</b>	1.402		1.056		0.944	
<b>Θερμοκρασια</b>			25.3		23.8	

Πίνακας 98: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 1<sup>η</sup>)

Έδαφος 1				Ημερομηνία
Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία				6/16/2015
4 στήλες σε σειρά				
Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε	Χρώμιο 40μg/l			
Βάρος Χώματος	50 γρ.			
Pore volume	16 ml			
Ύψος χώματος στη στήλη	8.5 cm			
Παροχή νερού	0.714 ml/min			
	<b>Επανάληψη 1η</b>			
Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου				
		μg/l		μg/l
<b>1</b>		49		49
<b>2</b>		51		52
<b>5</b>		53		55
<b>10</b>		41		41
<b>20</b>		30		29
<b>85</b>		11		13
	<b>Μετρήσεις Παραμέτρων</b>			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.	11ο μέχρι 19ο pore vol.	21ο μέχρι 94ο pore vol.	
<b>pH</b>	8.4	8.34	8.426	
<b>DO</b>	3.27	3.01	3.32	
<b>Redox</b>	122.6	124.7	113.2	
<b>cond.</b>	0.906	0.871	0.82	
<b>Θερμοκρ</b>		27.5	28.3	

Πίνακας 99: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 26 ωρών (επανάληψη 2<sup>η</sup>)

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου	Επανάληψη 2η			
	ABS		μg/l	
	ABS	μg/l	ABS	μg/l
<b>1</b>	0.176	46.60018	0.169	44.62142
<b>2</b>	0.191	50.84038	0.184	48.86162
<b>5</b>	0.153	40.09854	0.159	41.79462
<b>10</b>	0.142	36.98906	0.138	35.85834
<b>20</b>	0.112	28.50866	0.119	30.48742
<b>85</b>	0.045	9.5691	0.049	10.69982
	Μετρήσεις παραμέτρων			
	5ο μέχρι 9ο pore vol.		11ο μέχρι 19ο	
				21ο μέχρι 94ο pore vol.
<b>pH</b>	8.452	8.356		8.417
<b>DO</b>	3.06	2.89		3.44
<b>Redox</b>	88.7	97.8		110.7
<b>cond.</b>	1.113	0.944		0.79
<b>θερμοκρασία</b>	25.2	25.3		26.4

Πίνακας 100: Πρωτογενείς μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου για τα πειράματα στήλης με νερό με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 40μg/l 4<sup>ων</sup> στηλών εν σειρά διάρκειας 8 ημερών

Έδαφος 1		Ημερομηνία				
Συνεχής ροή χωρίς ανακυκλοφορία		6/23/2015				
4 στήλες σε σειρά						
Διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε	ΧΡΩΜΙΟ 40μg/l					
Βάρος Χώματος	50 γρ.					
pore volume	16 ml					
ύψος χώματος στη στήλη	8.5 cm					
παροχή νερού	0.714 ml/min					
		Επανάληψη 1η				
μέτρηση εξασθενούς χρωμίου					ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ	
	ABS	μg/l	ABS	μg/l	μg/l	
1	0.161	42.35998	0.154	40.38122	45	
2	0.193	51.40574	0.197	52.53646	53	
5	0.167	44.05606	0.159	41.79462	44	
10	0.148	38.68514	0.139	36.14102	39	
20	0.121	31.05278	0.117	29.92206	36	
75	0.034	6.45962	0.031	5.61158	14	
150	0.031	5.61158	0.028	4.76354	12	
255	0.038	7.59034	0.041	8.43838	13	
370	0.079	19.18022	0.073	17.48414	21	
455	0.019	2.21942	0.016	1.37138	8	

# Παράρτημα Ε

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ**

## Ε.1. Πειράματα Συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών

Πίνακας 101: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την πρώτη επανάληψη

επανάληψη 1η/ μέτρηση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	20.45228	4.197584
2	32.46618	1.998849
5	17.20146	2.798389
10	13.1026	0.199885
20	5.04622	1.59908

Πίνακας 102: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την δεύτερη επανάληψη

Επανάληψη 2η/ Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	20.45228	4.597354
2	24.83382	2.398619
5	16.6361	3.597929
10	17.62548	1.798965
20	5.75292	0.599655
95	4.76354	1.19931

Πίνακας 103: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου  $40\mu\text{g/l}$

Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	59.60346	4.397469
2	63.84366	6.396318
5	43.06668	2.998274
10	43.20802	3.597929
20	42.64266	1.59908
85	48.4376	0.599655



Πίνακας 104: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση διαλύματος νιτρικών ιόντων 21  $\text{mg/l}$

<b>Μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>		
<b>Αριθμός pore Volume</b>	<b>Μέση Τιμή</b>	<b>Τυπική Απόκλιση</b>
<b>1</b>	16.77744	1.399195
<b>2</b>	23.27908	0.999425
<b>5</b>	18.47352	2.998274
<b>10</b>	8.72106	2.398619
<b>20</b>	6.0356	1.399195
<b>85</b>	5.04622	0

Πίνακας 105: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση διαλύματος νιτρικών ιόντων 21  $\text{mg/l}$

<b>μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>		
<b>Αριθμός pore Volume</b>	<b>Μέση Τιμή</b>	<b>Τυπική Απόκλιση</b>
<b>1</b>	20.1696	4.197584
<b>2</b>	13.24394	0.39977
<b>5</b>	3.77311	1.800449
<b>10</b>	2.5	0
<b>20</b>	2.5	0
<b>95</b>	2.5	0

Πίνακας 106: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση διαλύματος απιονισμένου νερού και χρήση σιδήρου 1% κ.β.

<b>Μέτρηση Εξασθενούς χρωμίου (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>		
<b>Αριθμός pore Volume</b>	<b>Μέση Τιμή</b>	<b>Τυπική Απόκλιση</b>
<b>1</b>	28.65	0.999425
<b>2</b>	34.3036	0.999425
<b>5</b>	24.55114	1.19931
<b>10</b>	13.24394	2.798389
<b>20</b>	5.75292	0.999425
<b>85</b>	2.36076	0.599655

Πίνακας 107: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση διαλύματος χλωριούχου νατρίου

μέτρηση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	19.60424	2.998274
2	15.64672	0.999425
5	13.66796	0.199885
10	9.42776	1.399195
20	12.81992	1.798965
85	4.05684	0.999425

## Ε.2. Πειράματα με μια στήλη Διακοπτόμενης Ροής διάρκειας 8 ημερών

Πίνακας 108: Μέση Τιμή μετρήσεων Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση του πειράματος με μία στήλη διακοπτόμενης ροής Διάρκειας 8 ημερών

Μέση Τιμή Εξασθενούς Χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )						
Αριθμός Pore Volume	Αριθμός Μέρας					
	1	2	3	4	5	8
1	19.88692	17.76682	23.98578	9.71044	9.14508	3.75
2	24.97516	14.94002	16.49476	6.88364	5.3289	2.5
5	11.54786	10.69982	17.20146	2.5	2.5	2.5

Πίνακας 109: Τυπική Απόκλιση μετρήσεων Εξασθενούς Χρωμίου σε  $\mu\text{g/l}$  για την περίπτωση του πειράματος με μία στήλη διακοπτόμενης ροής Διάρκειας 8 ημερών

Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς Χρωμίου ( $\mu\text{g/l}$ )						
Αριθμός Pore Volume	Αριθμός Μέρας					
	1	2	3	4	5	8
1	4.597354	1.998849	6.796088	0.999425	1.399195	1.767767
2	2.198734	2.798389	0.599655	0.599655	0.39977	0
5	0.79954	3.198159	0.39977	0	0	0

Ε.3. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 26 ωρών  
**Επανάληψη 1<sup>η</sup>**

Πίνακας 110: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την πρώτη επανάληψη

μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (μg/l)		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	29	1.414214
2	24	1.414214
5	19	0
10	25.5	0.707107
20	19	1.414214
85	9	1.414214

**Επανάληψη 2<sup>η</sup>**

Πίνακας 111: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με απιονισμένο νερό για την δεύτερη επανάληψη

μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (μg/l)		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	28.93268	0.599655
2	31.4768	0.999425
5	22.00702	2.798389
10	17.48414	0.79954
20	13.52662	0.79954
85	7.59034	1.59908

### Επανάληψη 1<sup>η</sup>

Πίνακας 112: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο για την πρώτη επανάληψη

μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (μg/l)		
Αριθμός pore Volume	Μέση τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	49	0
2	51.5	0.707107
5	54	1.414214
10	41	0
20	29.5	0.707107
85	12	1.414214

### Επανάληψη 2<sup>η</sup>

Πίνακας 113: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο για την δεύτερη επανάληψη

μέτρηση εξασθενούς χρωμίου (μg/l)		
Αριθμός pore Volume	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	45.6108	1.399195
2	49.851	1.399195
5	40.94658	1.19931
10	36.4237	0.79954
20	29.49804	1.399195
85	10.13446	0.79954

#### Ε.4. Πειράματα με 4 στήλες εν σειρά συνεχούς Ροής διάρκειας 6 ημερών

Πίνακας 114: Μέση τιμή και Τυπική Απόκλιση Εξασθενούς χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο

<b>Μέτρηση Εξασθενούς χρωμίου (μg/l)</b>		
<b>Αριθμός pore Volume</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Τυπική Απόκλιση</b>
<b>1</b>	41.3706	1.399195
<b>2</b>	51.9711	0.79954
<b>5</b>	42.92534	1.59908
<b>10</b>	37.41308	1.798965
<b>20</b>	30.48742	0.79954
<b>75</b>	6.0356	0.599655
<b>150</b>	5.18756	0.599655
<b>255</b>	8.01436	0.599655
<b>370</b>	18.33218	1.19931
<b>455</b>	2.5	0

Πίνακας 115: Μετρήσεις Ολικού χρωμίου για το πείραμα των 4 στηλών εν σειρά με νερό με εξασθενές χρώμιο

<b>Αριθμός pore volume</b>	<b>ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ</b>	
	<b>μg/l</b>	
<b>1</b>	45	
<b>2</b>	53	
<b>5</b>	44	
<b>10</b>	39	
<b>20</b>	36	
<b>75</b>	14	
<b>150</b>	12	
<b>255</b>	13	
<b>370</b>	21	
<b>455</b>	8	