ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ [Cr(VI)] ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΩΡΩΠΟΥ»

Ονοματεπώνυμο: Δημήτρουλα Ελένη

Εξεταστική επιτροπή:

Νικόλαος Π.Νικολαΐδης (επιβλέπων καθηγητής)

Βασίλειος Γκέκας

Δανιήλ Μωραΐτης

ΧΑΝΙΑ 2009

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση του θέματος αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Μωραΐτη Δανιήλ για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε, για την συνεχή επίβλεψη της πορείας των πειραματικών διαδικασιών και τη συγγραφή της εργασίας καθώς και για την ψυχική υποστήριξη που έλαβα καθ' όλη τη διάρκεια που συνεργαστήκαμε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ανδρουλάκη Άννα, η οποία είναι υπεύθυνη του εργαστηρίου στο οποίο εξελίσσονταν τα πειράματα, για τον πολύτιμο χρόνο της και για τη συνεχή βοήθεια που μου παρείχε για την διεκπεραίωση των πειραμάτων. Επιπλέον θέλω να ευχαριστώ τον κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο, Μωραΐτη Δανιήλ και Γκέκα Βασίλειο που αποτέλεσαν τα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον Αδερφό μου και τους Γονείς μου για την υποστήριξη που μου παρείχαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου, αφού χωρίς την αμέριστη ηθική και οικονομική στήριξη τους τίποτα δε θα είχα καταφέρει.

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν αναλύσεις δειγμάτων από επιφανειακά εδάφη του Ωρωπού με στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου που εκροφάται, καθώς και την κινητικότητά του και την συγκέντρωση χρωμίου που εκροφόταν ανάλογα με τις συνθήκες pH που επικρατούσαν στα εδάφη.

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν μελετήθηκε η εκρόφηση χρωμίου από τα εδάφη με απώτερο στόχο την κατανόηση της γηγενούς προσφοράς χρωμίου στον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής. Ένας άλλος λόγος για τον οποίο μελετήθηκε η κινητικότητα του χρωμίου ήταν για την εκτίμηση του χρόνου στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία, άρα και η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που μπορεί να εκροφηθεί στο νερό και να αποτελέσει παράγοντα τοξικότητας για τους οργανισμούς που θα έλθουν σε επαφή. Με βάση αυτό παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του χρωμίου που εκροφάται από το έδαφος στο νερό σταθεροποιείται τελικά κατά την πέμπτη ημέρα. Στη συνέχεια με τη διενέργεια πειραμάτων ισορροπίας εκτιμήθηκε η εξάρτηση της μέγιστης ποσότητας χρωμίου που εκροφάται συναρτήσει του pH. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα του πειράματος σε διαφορετικές τιμές του pH έδειξαν ότι σε μεγάλες τιμές pH η συγκέντρωση του χρωμίου που εκχυλίζεται από το έδαφος είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή που εκχυλίζεται σε χαμηλές τιμές pH. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και πειράματα σταθεροποίησης του χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου με σκοπό να εξετασθεί εάν μέσω της ανάμιξης σιδήρου – εδάφους θα ήταν δυνατό να συγκρατηθούν ποσότητες εξασθενούς χρωμίου που περιείχαν τα υπό εξέταση εδάφη, ώστε αυτές να μην μεταφέρονται στη συνέχεια μέσω υπόγειων και επιφανειακών απορροών στα νερά των υπόγειων υδροφορέων. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι αυτή η

μέθοδος ήταν ικανή να σταθεροποίησει το χρώμιο στο έδαφος μειώνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά του.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 10

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 16

2.1 Φυσικές, φαρμακευτικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου 16
2.2 Χρήσεις Χρωμίου 21
2.2.1 Χρήσεις του μεταλλικού χρωμίου 22
2.2.2 Βιομηχανικές χρήσεις του εξασθενούς χρωμίου 22
2.3 Παρουσία χρωμίου στο περιβάλλον 24
2.4 Νομοθετικές σταθερές 35
2.5 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον 37
2.6 Μέθοδοι αποκατάστασης ρύπανσης χρωμίου 43
2.7 Περιγραφή της περιοχής έρευνας και πρόσφατες μελέτες 45

3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 50

3.1 Μετρήσεις – όργανα 51
3.2 Κινητικότητα χρωμίου – κινητικό πείραμα Εκρόφησης – τύπου Batch (πειράματα διαλείποντος έργου) 57
3.3 Πείραμα σταθεροποίησης χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου (πείραμα στηλών) 66
3.4 Καμπύλη εκρόφησης χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH – Πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption) 73

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 76

4.1 Κινητικότητα χρωμίου – κινητικό πείραμα Εκρόφησης – τύπου Batch (πειράματα διαλείποντος έργου) 76
4.2 Καμπύλη εκρόφησης χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH – Πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption) 84
4.3 Πείραμα σταθεροποίησης χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου 89

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 99

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 103

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 110

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Cr (VI) 17

Πίνακας 2.2: Αντιδράσεις χημείας χρωμίου για παραγωγή χρωμικών αλάτων 18

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά χρωμίτη..... 26

Πίνακας 2.4: Περιορισμός στη χρήση 6 κυρίως χημικών..... 36

Πίνακας 2.5: Οι συνηθέστερες μορφές χρωμίου..... 38

Πίνακας 2.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χημικής ανάλυσης εδαφών 49

Πίνακας 3.1: Εργαστηριακά όργανα 51

Πίνακας 3.2: Εργαστηριακά όργανα..... 52

Πίνακας 3.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS 57

Πίνακας 3.4 : Χημεία Νερού του Υπόγειου Υδροφορέα..... 58

Πίνακας 3.5: Χρονικά Διαστήματα Παρατήρησης Κινητικότητας Χρωμίου 59

Πίνακας 3.6: Συστατικά διαλύματος spike..... 62

Πίνακας 3.7: Μάζα εδαφών – ρινισμάτων σιδήρου 69

Πίνακας 3.8: Συστατικά συνθετικής βροχής..... 70

Πίνακας 3.9: Παρουσίαση μαζών εδαφών..... 75

Πίνακας 4.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS για τα εδάφη με κωδικούς Ω8 και Ω15..... 76

Πίνακας 4.2: Μετασχηματισμένος πίνακας τιμών του άξονα y του σχήματος 4.1 80

Πίνακας 4.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS για το έδαφος Ω8 (5days) 82

Πίνακας 4.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS σε διάφορες τιμές pH 84

Πίνακας 4.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων από φωτομέτρηση των δειγμάτων στα 540nm 89

Πίνακας 4.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS από εκχύλιση στηλών με νερό συνθετικής βροχής 91

Πίνακας 4.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS από εκχύλιση στηλών με νερό του υπόγειου υδροφορέα που περιέχει επιπλέον 150ppb Cr(VI) 95

Πίνακας Ι: Παρεμποδίσεις της μεθόδου 1,5 – Diphenylcarbohydrazide 105

Πίνακας ΙΙ: Τιμές με βάση τις οποίες προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του Cr (VI) 106

Περιεχόμενα χαρτών – σχημάτων

Σχήμα 2.1: Τυπικά παραδείγματα ενώσεων εξασθενούς χρωμίου **20**

Σχήμα 2.2: Φωτογραφίες χρωμίου **24**

Σχήμα 2.3: Χρωμίτης($FeCr_2O_4$) **25**

Σχήμα 2.4: Κροκοΐτης ($PbCrO_4$) **27**

Σχήμα 2.5: Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον **30**

Σχήμα 2.6: Διάγραμμα σταθερότητας χρωμίου pH – Eh **33**

Χάρτης 2.1: Σημεία δειγματοληψίας εδαφών (μωβ κύκλοι) και εμφανίσεις πετρωμάτων **45**

Χάρτης 2.2: Γεωλογία περιοχής εκβολών Ασωπού ποταμού **46**

Χάρτης 2.3: Καμπύλες ισοκατανομής περιεκτικότητας σε χρώμιο στα εδάφη του Ωρωπού(η έγχρωμη στήλη στα δεξιά της εικόνας απεικονίζει την περιεκτικότητα ολικού χρωμίου σε mg/L) **48**

Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής του ICP-MS [46] **55**

Σχήμα 3.2: Φωτογραφία εξαρτημάτων του ICP-MS [46] **56**

Σχήμα 3.3: Φάσμα απορρόφησης του ICP-MS [46] **56**

Σχήμα 3.4: Σκεύη που χρησιμοποιούνται στη διήθηση υπό κενό **61**

Σχήμα 3.5: Πλαστικό Φιαλίδιο **61**

Σχήμα 3.6: Ρητίνη ιοντοανταλλαγής Amberlite IR-120 ..... **63**

Σχήμα 3.7: Εργαστηριακά tips (εφαρμόζονται σε μικρο-πιπέτες) **64**

Σχήμα 3.8: Απεικόνιση της εργαστηριακής στήλης **67**

Σχήμα 3.9: Εργαστηριακός υαλοβάμβακας **67**

Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση κινητικότητας χρωμίου στα εδάφη Ω8 και Ω15..... **77**

Σχήμα 4.2: Γραφική απεικόνιση κινητικότητας χρωμίου στα εδάφη Ω8 και Ω15 με μαθηματικό μετασχηματισμό y'=lny..... **81**

Σχήμα 4.3: Γραφική παράσταση μεταβολής του ολικού χρωμίου με κάθε αλλαγή του pH..... **85**

Σχήμα 4.4: Γράφημα του σημείου με μηδενικό φορτίο για το συγκεκριμένο μετάλλευμα..... **86**

Σχήμα 4.5: Συγκριτικό διάγραμμα σταθεροποίησης χρωμίου με και χωρίς προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου από εκχύλιση με νερό βροχής **92**

Σχήμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα σταθεροποίησης χρωμίου με και χωρίς προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου από εκχύλιση με νερό υπόγειου υδροφορέα συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 150ppb..... **96**

Σχήμα Ι: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Cr (VI) **107**

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο το οποίο συναντάται στη φύση σε διάφορες μορφές. Συγκεκριμένα το τρισθενές χρώμιο αποτελεί βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί την ινσουλίνη και βοηθά στον μεταβολισμό της γλυκόζης, των λιπών και των πρωτεϊνών [1,2]. Σε αντίθεση όμως με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικό και καρκινογόνο [3, 4, 5]. Μελέτες και στατιστικά αποτελέσματα απέδειξαν αυξημένο κίνδυνο εκδήλωσης καρκίνου μετά από έκθεση σε Cr(VI) μέσω εισπνοής [4, 6,7] κατατάσσοντας το Cr(VI) στον αέρα (με τη μορφή αερολύματος ή στερεών αιωρούμενων σωματιδίων) στην κατηγορία επικινδυνότητας 1 [8] ή A1 [7], (δηλαδή στην κατηγορία των ενώσεων που προκαλούν καρκίνο βάσει επιδημιολογικών δεδομένων).

Το εξασθενές χρώμιο έχει αποδειχθεί, λοιπόν, ως ισχυρά τοξικό για οργανισμούς που έρχονται σε επαφή με αυτό μέσω εισπνοής, αλλά οι έρευνες ως προς τις επιδράσεις που μπορεί να προκαλέσει μέσω πόσης διχάζονται αφού δεν υπάρχουν ακόμη επαρκή πειραματικά αποτελέσματα που να αποδεικνύουν ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει βλάβες στους οργανισμούς που θα εκτεθούν σε αυτό μέσω πόσης. Συγκεκριμένα πολλές ιατρικές μελέτες δείχνουν ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις Cr(VI) τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά για τις επιπτώσεις που προκάλεσε το Cr(VI) στους οργανισμούς. Το ερώτημα όμως που γεννάται είναι το κατά πόσο τα πειραματόζωα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίαζαν παραπλήσιο μεταβολικό σύστημα με αυτό του ανθρώπου. Από την άλλη πλευρά το χρώμιο ανάγεται ή οξειδώνεται εύκολα από τη μία του κατάσταση στην άλλη αν επικρατούν κατάλληλες συνθήκες στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα σε χαμηλά pH το χρώμιο βρίσκεται στη τρισθενή του μορφή. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψιν ότι το pH του ανθρώπινου στομάχου είναι μεταξύ του 1-2 προκύπτει το

συμπέρασμα ότι στον ανθρώπινο οργανισμό οι ποσότητες του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται σε τρισθενές χρώμιο, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν δυσμενή αποτελέσματα για την υγεία των ανθρώπων.

Το πρώτο θέμα που απασχόλησε την κοινή γνώμη και έγινε αντικείμενο έρευνας για τους επιστήμονες, ως προς την βλαπτικότητα του εξασθενούς χρωμίου μέσω πόσης, ήταν αυτό που είχε σχέση με την εταιρεία PG&E (υπόθεση Erin Brockovich) [9].

Στα υπόγεια νερά του Hinkley (περιοχή της Καλιφόρνιας) είχε ανιχνευθεί συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 580 μg/L, με την πολιτεία να έθετε ως ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο τα 50μg/L. Οι κάτοικοι αυτής της περιοχής υπέστησαν σε εξετάσεις τα αποτελέσματα των οποίων έδειξαν ότι οι περισσότεροι από αυτούς παρουσίαζαν προβλήματα όπως ηπατικά, αναπνευστικά, καρκίνους σε διάφορα ζωτικά όργανα κ. α. [9]

Αυτή η υπόθεση δίχασε τους ειδικούς ως προς τη τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου μέσω πόσης και όχι μέσω εισπνοής που αποτελεί και τον αποδεδειγμένο παράγοντα τοξικότητας του Cr(VI) για τον ανθρώπινο οργανισμό [9].

Η ρύπανση των εδαφών και των υπογείων υδάτων από χρώμιο μπορεί να οφείλεται εκτός από ανθρωπογενείς παράγοντες και σε γηγενείς παράγοντες.

Η γηγενής ρύπανση των εδαφών και των υδάτων από χρώμιο οφείλεται κυρίως σε πετρώματα που περιέχουν ορυκτά όπως για παράδειγμα τον χρωμίτη του οποίου η εξωτερική επιφάνεια είναι δυνατόν όταν ξεπλυθεί με νερό να εκροφήσει σε αυτό ποσότητες τρισθενούς χρωμίου. Το Cr(III) ανάλογα με τις γεωχημικές συνθήκες του εδάφους (pH, Eh) μπορεί είτε να παραμείνει ως τρισθενές χρώμιο το οποίο δεν αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία, είτε να οξειδωθεί σε εξασθενές χρώμιο εάν οι συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη το επιτρέπουν.

Οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης των εδαφών από χρώμιο οφείλονται κυρίως σε βιομηχανική δραστηριότητα (όπως βυρσοδεψία, τσιμεντοβιομηχανία, κλωστοϋφαντουργία, χρωστικές που χρησιμοποιούνται στη φωτογραφία, συντηρητικά ξύλου κ.α.).

Στην Ελλάδα όπως και σε άλλες μεσογειακές χώρες (π.χ. Ιταλία) εμφανίζονται και τα δύο είδη ρύπανσης (γηγενή και ανθρωπογενή). Η γηγενής ρύπανση οφείλεται κυρίως στα υπερβασικά πετρώματα που υπάρχουν σ' αυτές τις χώρες. Σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα όπως είναι και στη περίπτωση της περιοχής μελέτης στην οποία αναφέρεται η παρούσα διπλωματική εργασία, στον Ωρωπό, μπορεί να ανιχνευθεί και η συνεργιστική δράση αυτών των δύο πηγών ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις χρωμίου που ανιχνεύονται στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ωρωπού πιθανόν να προέρχονται είτε στη διάχυση των ρύπων που περιέχονται στα νερά του ποταμού Ασωπού ο οποίος βρίσκεται κοντά στην περιοχή μελέτης και στον οποίο έχει διαπιστωθεί πρόβλημα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου λόγω βιομηχανικής του, επιβάρυνσης, είτε σε πετρώματα και εδάφη της περιοχής όπου έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου [10].

Ο Δήμος Ωρωπού υπάγεται διοικητικά στη Νομαρχία Ανατολικής Αττικής. Είναι όρμος και παραθεριστικό συγκρότημα της Βορειοανατολικής Αττικής, στις ακτές του ευβοϊκού κόλπου και επικοινωνεί με το συγκοινωνιακό δίκτυο μέσω της Εθνικής Οδού Αθηνών - Λαμίας και του σιδηροδρομικού δικτύου Θεσσαλονίκης - Αθηνών. Απέχει 54km από την Αθήνα και έχει πληθυσμό 7.869 κατοίκους. Αποτελείται από τις κοινότητες Ωρωπού, Σκάλας, Μαρκοπούλου, Συκάμινο, και Νέα Παλάτια και περιλαμβάνει 14 οικισμούς: Κάμπος, Πλατάνια, Νέα Εκάλη, Νέα Πολιτεία, Αγρίλεζα, καμάρι, Κατηφόρι, Πευκιάς, Αγία Αικατερίνη, Άγιος Αθανάσιος, Πόντιοι, Αγία Βαρβάρα, Μπάφι και Νέο Λιβύσσιο. Γειτονικά χωριά είναι το

Μιλέσιον, Μαρκόπουλο, η Σκάλα, το Συκάμινο, τα Νέα Παλάτια και ο Άγιος Κωνσταντίνος [10].

Η οικονομία της περιοχής στηρίζεται στον πρωτογενή τομέα, στον τουρισμό και στην κτηνοτροφία. Οι ανάγκες ύδρευσης της περιοχής καλύπτονται από την γεώτρηση της Μαυροτσουβάλας, ενώ της άρδευσης από ιδιωτικές γεωτρήσεις [10].

Στην περιοχή του Ωρωπού δεν επικρατεί έντονη βιομηχανική δραστηριότητα παρόλα αυτά λύματα εισέρχονται μέσω του ποταμού Ασωπού που πιθανόν να περιέχουν ποσότητες χρωμίου. Επίσης εξετάζεται το ενδεχόμενο η παρουσία του χρωμίου να οφείλεται σε γηγενείς παράγοντες όπως την λιθολογία των εδαφών και πετρωμάτων της περιοχής. Εάν η παρουσία του χρωμίου οφείλεται στην σύσταση των εδαφών τότε αυτά μπορεί να εκχυλίζουν χρώμιο με τη δράση της βροχής [10].

Από χημικές αναλύσεις που έγιναν στα νερά ύδρευσης του Ωρωπού βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα χρωμίου στο νερό ύδρευσης ανέρχεται στα 0,5 - 2,0ppb (μg/L) ολικού χρωμίου, με ανώτατα όρια συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό, βάσει Ελληνικής νομοθεσίας, τα 50ppb (μg/L). Παρόλο που τα επίπεδα χρωμίου είναι εντός των ορίων που προβλέπει η Ελληνική νομοθεσία, οι κάτοικοι της περιοχής ανησυχούν για τις πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να προκληθούν στην υγεία τους από τις συγκεντρώσεις χρωμίου που ανιχνεύονται στο πόσιμο νερό της περιοχής. Επίσης μεγάλη σύγχυση προκαλείται από την παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε ορισμένες γεωτρήσεις της περιοχής σε επίπεδα πάνω από 50 μg/L (έως και 190 μg/L). Οι υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στον υπόγειο υδροφορέα πιθανόν να σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που έχουν ανιχνευθεί επιφανειακά στον ποταμό Ασωπό. Παρόλα αυτά από χημικές αναλύσεις που έγιναν σε εδάφη της περιοχής παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου και σε πολλά εδάφη της

περιοχής γεγονός που μπορεί να σχετίζεται και με την ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου σε πολλές γεωτρήσεις της περιοχής. Συνοπτικά αναφέρεται ότι το υπόγειο νερό χρησιμοποιείται μόνο για άρδευση αγροτικών περιοχών και όχι για πόση [10]. Η μελέτη των εδαφών σχετικά με την προσρόφηση και εκρόφηση χρωμίου είναι σημαντική ώστε να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί με τους οποίους αλληλεπιδρά το υπόγειο νερό με τα ιζήματα της περιοχής αλλά και την τύχη του Cr(VI) που διοχετεύεται στο έδαφος μέσω της άρδευσης.

Η γεωλογία της περιοχής αποτελείται κυρίως από Νεογενή ιζήματα (ψαμμίτες, μάργες, ασβεστόλιθοι) και τεταρτογενή (αλλούβια). Επίσης παρουσιάζονται ασβεστόλιθοι του Μ. Τριαδικού-Μ. Λιάσιο καθώς και μικρές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων (Σερπεντίνη) πάνω από τους ασβεστολίθους. Τα περισσότερα εδάφη (καθώς και οι γεωργικές καλλιέργειες) έχουν αναπτυχθεί πάνω σε Νεογενή ιζήματα. Επίσης οι περισσότερες γεωτρήσεις της περιοχής έχουν διανοιχτεί είτε σε αλλούβια ιζήματα του τερτογενούς είτε σε Νεογενή ιζήματα. Συγκεκριμένα οι γεωτρήσεις που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έχουν διανοιχτεί σε Νεογενή ιζήματα [11]. Έτσι η δειγματοληψία των εδαφών για τη μελέτη των ιδιοτήτων εκρόφησης και προσρόφησης σε εδάφη της περιοχής έγινε κυρίως από τα Νεογενή ιζήματα. Επίσης μελετήθηκε και δείγμα εδάφους που βρισκόταν in situ πάνω από τα υπερβασικά πετρώματα.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των διεργασιών εκρόφησης (μεταφορά χρωμίου από το έδαφος στον υπόγειο υδροφορέα) – προσρόφησης (μεταφορά χρωμίου από τον υπόγειο υδροφορέα στο έδαφος) του χρωμίου σε εδάφη της περιοχής του Ωρωπού, με απώτερο στόχο την κατανόηση της φυσικής προσφοράς χρωμίου στον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής.

Περαιτέρω γίνονται δοκιμές πειραματικών διαδικασιών κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε ανάμιξη διαφόρων τύπων εδαφών της περιοχής του Ωρωπού με ρινίσματα σιδήρου. Αυτό έγινε με σκοπό να εξετασθεί η σταθεροποίηση του χρωμίου στο έδαφος και η μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς του στα φυτά.

Άλλος ένας στόχος της παρούσας εργασίας, ύστερα από τον προσδιορισμό των τρόπων εκρόφησης – προσρόφησης του χρωμίου, είναι να προταθούν τρόποι σταθεροποίησης του χρωμίου στα εδάφη.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Φυσικές, φαρμακευτικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε από τον Louis-Nicholas Vauquelin το 1797 και είναι ένα σκληρό, λαμπερό μέταλλο το οποίο όταν γυαλίζεται έχει μεταλλική λάμψη. Είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, άοσμο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσαλιού, το οποίο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξείδωσης από (-II) έως (+VI). Για τον λόγο αυτό στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων όπως έπιπλα, μπαταρίες, μεταλλικά αξεσουάρ κ.ά. Φυσικά σε αυτήν τη μορφή είναι τελείως ακίνδυνο. Συνήθως όμως οι ενώσεις του είναι τοξικές [12].

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το χρώμιο συνεργάζεται με την ινσουλίνη στην αντιμετώπιση του διαβήτη και υποστηρίζει τη δράση ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει, επίσης τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. Τέλος ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη, υποστηρίζοντας έτσι τις λειτουργίες της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Πηγές φυσικού χρωμίου είναι η μαγιά μπύρας, το σιτάρι, το θυμάρι, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα κρέατα καθώς και τα δημητριακά. Η ημερήσια δόση χρωμίου κυμαίνεται από 80 – 100mg [13].

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα χαρακτηριστικά του *Cr* (VI) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά *Cr* (VI) [14]

ΕΜΦΑΝΙΣΗ	• Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά από κίτρινο έως βαθύ ερυθρό χρώμα. • Τα διχρωμικά άλατα έχουν συνήθως πορτοκαλί χρώμα. • Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα έγχρωμων κατιόντων.
ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ	Τα χρωμικά άλατα των μετάλλων είναι δυσδιάλυτα στο νερό με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, του μαγνησίου καθώς και του ασβεστίου.
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ	Σε υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται σε οξείδια των μετάλλων και Cr_2O_3, με έκλυση οξυγόνου.
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑ	Οι ενώσεις του *Cr*(VI) χαρακτηρίζονται ως: • Ισχυρά τοξικές, • καρκινογόνες, • μεταλλαξιογόνες, • βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή, • οξειδωτικές και επικίνδυνες για το περιβάλλον.

Πίνακας 2.2: Αντιδράσεις χημείας χρωμίου για παραγωγή χρωμικών αλάτων [14]

$Cr^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Cr(OH_4)]^-$ Ιώδες Πρασινωπό	(I)
$2[Cr(OH)_4]^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$ Πρασινωπό Κίτρινο	(II)
$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow 2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ Κίτρινο Πορτοκαλί	(III)
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{Θέρμανση}} Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$ ΠορτοκαλίΣτερεό ΠρασινωπόΣτερεό	(IV)
$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 4H_2O_2 \rightarrow 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$ Πορτοκάλι Βαθύκυανό	(V)
$4CrO(O_2)_2 + 12H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 6H_2O + 7O_2$	(VI)
$Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 4Cl^- \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$	(VII)

Επεξήγηση των παραπάνω αντιδράσεων:

- Αντιδράσεις I, II:

Τα άλατα του σχετικά ισχυρού χρωμικού οξέος (τύπος: H_2CrO_4 με $pka_1 = 1$ και $pka_2 = 6,5$), παρασκευάζονται με οξείδωση Cr (III) σε αλκαλικό περιβάλλον με ήπια οξειδωτικά μέσα. Έτσι σε αλκαλικά διαλύματα το Cr (III) δίνει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται σε χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

- Αντίδραση ΙΙΙ:

Με σύντηξη χρωμίτη και υπεροξειδίου του νατρίου (Na_2O_2) παρασκευάζονται βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα. Έτσι τα κίτρινα χρωμικά ιόντα μετατρέπονται αντιστρεπτά, με οξύνιση, σε πορτοκαλί διχρωμικά ιόντα.

- Αντίδραση IV:

Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (γνωστή ως χημικό ηφαίστειο).

Η ισορροπία των χρωμικών – διχρωμικών ιόντων είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr (VI), το οποίο ως διχρωμικό ιόν σε όξινα διαλύματα είναι σχετικά ισχυρό οξειδωτικό και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες κατά τις οποίες το Cr (VI) ανάγεται σε Cr (III).

- Αντίδραση V:

Χαρακτηριστική σε όξινα διαλύματα είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου, κατά την οποία παράγεται μία έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου [$CrO(O_2)_2$].

- Αντίδραση VI:

Το $CrO(O_2)_2$ διασπάται με μεγάλη ταχύτητα σε υδατικά διαλύματα, αλλά είναι πιθανό να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες που είναι πιο σταθεροί. Για την ποιοτική ανίχνευση των διχρωμικών ιόντων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα χρησιμοποιείται η αντίδραση σχηματισμού του $CrO(O_2)_2$. Μία άλλη ένωση του Cr (VI) είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) το οποίο δίνει χρωμικό οξύ όταν διαλύεται στο νερό. Το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) είναι μία εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, αφού αν έλθει σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί την ανάφλεξή τους.

- Αντίδραση VII:

Το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) λόγω της πτητικότητας του είναι μία άλλη ενδιαφέρουσα ένωση του Cr (VI). Τα χαρακτηριστικά του:

— Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό

— Ως προς την εμφάνισή του μοιάζει με το υγρό βρώμιο

— Έχει πυκνότητα 1,91gr/ml

— Έχει σημείο βρασμού τους 117 °C

— Παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μείγμα NaCl και $K_2Cr_2O_7$.

— Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl.

Η αντίδραση VII χρησιμοποιείται για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων, στους παραγόμενους κόκκινους ατμούς, σε στερεή κατάσταση. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται λόγω του ότι υπάρχει η πιθανότητα εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου. Σε μια τέτοια περίπτωση γίνεται απ' ευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr (VI) στους πνεύμονες το οποίο είναι γνωστό ότι αποτελεί τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr (VI) στον οργανισμό [14].

				
Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)	Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$)	Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3)	Χλωριούχο χρώμιο(III) ($CrCl_3$)	Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)

Σχήμα 2.1: Τυπικά παραδείγματα ενώσεων εξασθενούς χρωμίου [14]

2.2 Χρήσεις Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο μεγάλης βιομηχανικής σημασίας καθώς χρησιμοποιείται ως συστατικό για την κατασκευή πολλών προϊόντων. Οι βασικότερες χρήσεις του χρωμίου [12, 15] είναι σε:

- Καταλύτες
- Μπαταρίες
- Βυρσοδεψία
- Τσιμεντοβιομηχανία
- Κλωστοϋφαντουργία
- Υλικά ηλεκτροσυγκόλλησης
- Πυρίμαχα υλικά
- Αντιοξειδωτικά
- Γεωτρητικά μηχανήματα
- Κεραμικά
- Δεσμευτές αερίων
- Μυκητοκτόνα
- Κράματα και
- Στερεωτικά βαφών

2.2.1 Χρήσεις του μεταλλικού χρωμίου

Τα μεγαλύτερα ποσά χρωμίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Με ελάχιστο ποσοστό προσθήκης χρωμίου το 13% και με μέγιστο το 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον εν συγκρίσει με τον κοινό χάλυβα. Αυτό συμβαίνει γιατί το χρώμιο έχει την ικανότητα να σχηματίζει μία αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3, η οποία είναι απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα ενώ ταυτόχρονα είναι εξαιρετικά λεπτή ώστε να μην υπάρχει καμιά αλλοίωση στο χρώμα του κράματος [16].

2.2.2 Βιομηχανικές χρήσεις του εξασθενούς χρωμίου

Το Cr (VI) βρίσκει πολλές βιομηχανικές χρήσεις [17]. Συγκεκριμένα:

- Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr (VI) ως επιστρώσεις για την προστασία μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση [18, 19].

Στη συγκεκριμένη διεργασία, μέσω χημικών ή ηλεκτροχημικών διαδικασιών τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται σε αδρανή επίστρωση.

Είναι πολλά τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης [20].

Η υψηλή τους, όμως, τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή τους αντικατάσταση.

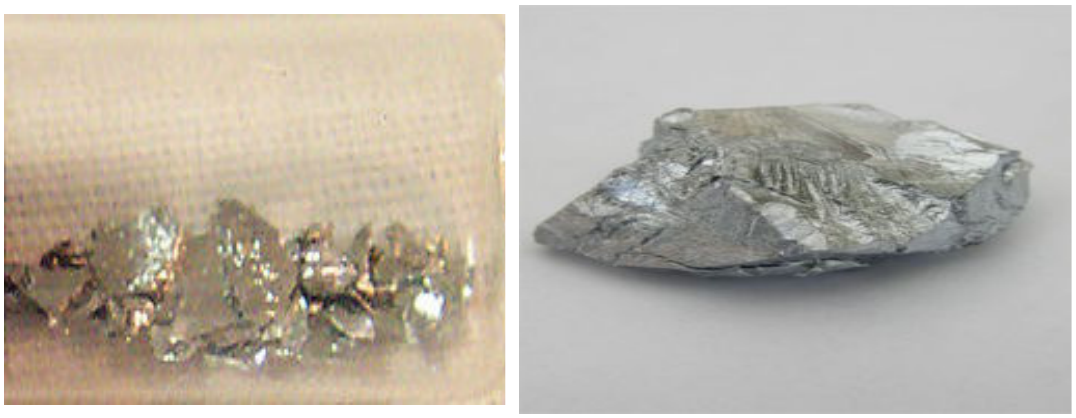
Η παθητικοποίηση των μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, καδμίου, ψευδαργύρου, αργύρου, χαλκού, κασσίτερου, μαγνησίου και κραμάτων τους

γίνεται μέσω διεργασίας επίστρωσης με χρωμικά. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό στρόντιο το χρωμικό ασβέστιο, ο χρωμικός ψευδάργυρος καθώς και το τριοξείδιο του χρωμίου [21].

- Ενώσεις Cr(VI) χρησιμοποιούνται και ως συντηρητικά ξύλου. Στις ΗΠΑ το 1996 το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μείγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού [21]. Τα χρωμικά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές και στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος (γνωστός και ως κίτρινο του χρωμίου) είναι μια κίτρινη χρωστική, η οποία χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του ελαστικού και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του, η χρήση του έχει αρχίσει να περιορίζεται.
- Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος, χρώματα και μελάνια. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται και στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη). Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα [21].

2.3 Παρουσία χρωμίου στο περιβάλλον

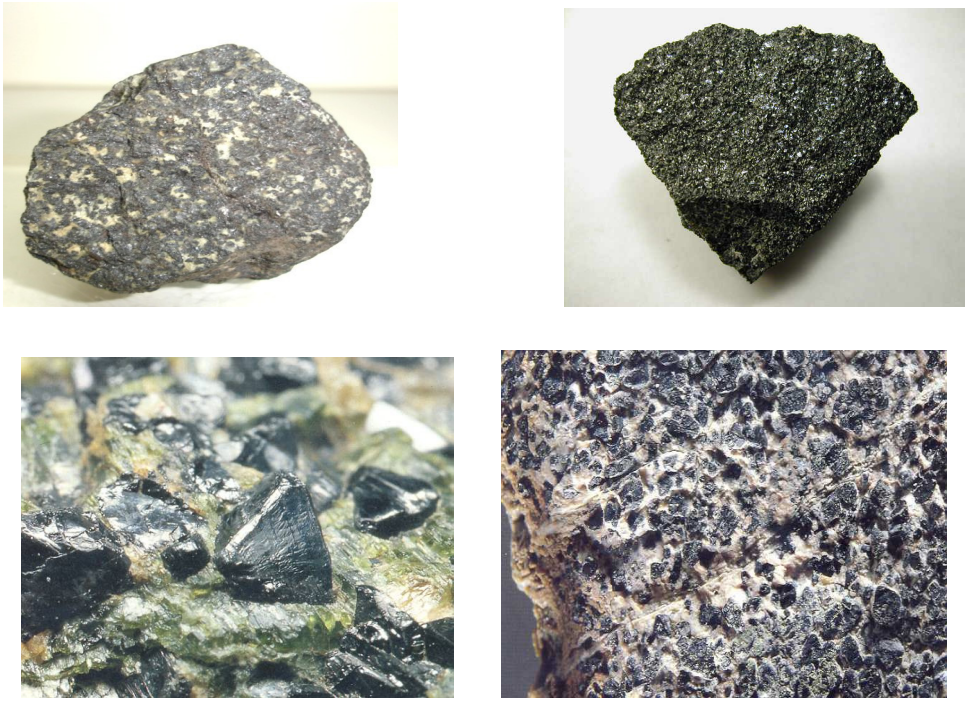
Το χρώμιο είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο (μέταλλο) που βρίσκεται στη φύση, δηλαδή μέσα στα εδάφη, στα νερά στον αέρα και σε πετρώματα. Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομικό βάρος 51,996, θερμοκρασία τήξης 1903 C° και θερμοκρασία βρασμού 2642 C°. Συμβολίζεται με Cr [22].



Χρώμιο Κρύσταλλος χρωμίου

Σχήμα 2.2: Φωτογραφίες χρωμίου

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (ορυκτό τρισθενούς χρωμίου).



Σχήμα 2.3: Χρωμίτης($FeCr_2O_4$) [45]

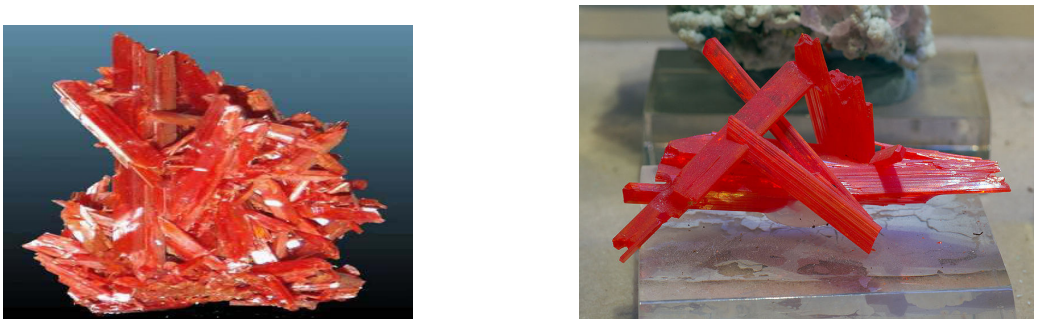
Το όνομα του χρωμίτη προέρχεται από το συστατικό του, το χρώμιο, το οποίο ονομάστηκε έτσι επειδή προσδίδει χρώμα σε πολλά συστατικά, όταν ανευρίσκεται ως πρόσμιξη. Ο χρωμίτης βρίσκεται σε συμπλέγματα υπερβασικών εκρηξιγενών πετρωμάτων μαζί με σερπεντίνη, πυροξένους και ολιβίνη.

Τα χαρακτηριστικά του χρωμίτη φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά χρωμίτη [23, 24, 25]

ΓΕΝΙΚΑ	
Κατηγορία	Οξείδια (ομάδα σπινελλίου)
Χημικός τύπος	$FeCr_2O_4$
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
Πυκνότητα	4,5 - 4,8 gr/cm^3
Χρώμα	Σιδηρομέλαν, καστανομέλαν, πρασινομέλαν
Σύστημα κρυστάλλωσης	Κυβικό
Κρύσταλλοι	Σε οκτάεδρα, σπάνιοι
Υφή	Συσσωματώματα συμπαγή, στιφρά ή κοκκώδη
Σκληρότητα (κλίμακα Mohs)	5,5
Σχισμός	Δεν εμφανίζεται. Αποχωρισμός κατά {111}
Θραύση	Κογχοειδής ή ανώμαλη
Λάμψη	Μεταλλική έως θαμπή
Γραμμή κόνεως	Σκούρο καστανό
Πλεοχρωισμός	Όχι
Διαφάνεια	Αδιαφανής
Παρατηρήσεις	Ασθενώς παραμαγνητικός

Ένα άλλο σπάνιο ορυκτό στο οποίο το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή του μορφή είναι το μετάλλευμα χρωμικού μολύβδου ή αλλιώς κροκοΐτης, το οποίο είναι ένα πορτοκαλο- κόκκινο μέταλλο και απεικονίζεται παρακάτω.



Σχήμα 2.4: Κροκοΐτης ($PbCrO_4$)

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στον φλοιό της Γης τα 100ppm. Τα κανονικά επίπεδα του χρωμίου:

- Σε μη ρυπασμένα επιφανειακά νερά κυμαίνονται μεταξύ του

1- 10μg/L

- Στο πόσιμο νερό είναι από 0,4 – 8μg/L
- Στον αέρα παρουσιάζονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,1μg/m^3
- Σε εδάφη μπορεί να ανιχνεύονται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες, δηλαδή από 2 – 60mg/kg
- Στα περισσότερα πετρώματα κυμαίνονται μεταξύ των

5 – 1800mg/kg

- Στα φυτά είναι πολύ χαμηλά και φτάνουν έως τα 0,19mg/kg ενώ δεν έχει αποδειχθεί ακόμη το κατά πόσο το χρώμιο αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο γι' αυτά [17].

Παρουσία χρωμίου σε πόσιμο νερό άνω των 10μg/L, μπορεί εκτός από ανθρώπινες δραστηριότητες να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από την παρουσία πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο. Στις περιπτώσεις ανθρωπογενούς ρύπανσης το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 85-90% του συνολικού. Παρουσία όμως αναγωγικών συνθηκών το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές. Στα φυσικά όμως ύδατα η παρουσία

αναγωγικών συνθηκών δεν είναι συχνή με αποτέλεσμα οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου να είναι σταθερές.

Η αύξηση των επιπέδων του Cr(III) στον αέρα είναι αποτέλεσμα κυρίως της καύσης γαιανθράκων και ορυκτελαίων καθώς και της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα. Οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του Cr(VI), αυξάνουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στον αέρα. Υγρά απόβλητα που πιθανόν διαφύγουν από βιομηχανίες επιμεταλλώσεων αυξάνουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στα επιφανειακά ή και υπόγεια ύδατα. Η βυρσοδεψεία, η κλωστοϋφαντουργία καθώς και βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων είναι δυνατόν να ρυπάνουν τα ύδατα τόσο με Cr(VI) όσο και με Cr(III). Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνουν κυρίως από την εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο, υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο και ενώσεις χρωμίου καθώς και από την εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Λόγω λοιπόν της μεγάλης τοξικότητας του Cr(VI), απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο πρέπει πριν τη διάθεσή τους σε οποιονδήποτε φυσικό αποδέκτη να υφίστανται κατεργασία μετατροπής του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και στη συνέχεια την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. Επίσης οι ενώσεις του Cr(III) πρέπει και αυτές να μετατραπούν σε ένυδρο οξείδιο του Cr(III) πριν τη διάθεση τους στο περιβάλλον.

Σαν χημικό στοιχείο το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές, ως:

- **Μεταλλικό ή στοιχειακό χρώμιο**: είναι αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, πτητικό και δεν συναντάται στη φύση. Παρουσιάζει σημαντική αντοχή στην διάβρωση, την οξείδωση καθώς έχει και μεγάλη μηχανική αντοχή. Γι' αυτό τον λόγο, όπως αναφέρεται αναλυτικότερα και παραπάνω, χρησιμοποιείται ως συστατικό στην κραμάτωση του ανοξείδωτου χάλυβα και ως επικάλυψη (επιχρωμίωση).
- ***Cr* (III)**: Αποτελεί την πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου. Στην φύση συναντάται ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης και
- ***Cr* (VI)**: Αποτελεί την δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι συνήθως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Επίσης θεωρείται ως καρκινογόνο και γενικά μπορεί να προκαλέσει βλάβες στην ανθρώπινη υγεία σε μακροχρόνιες εκθέσεις κυρίως του αναπνευστικού συστήματος [15].

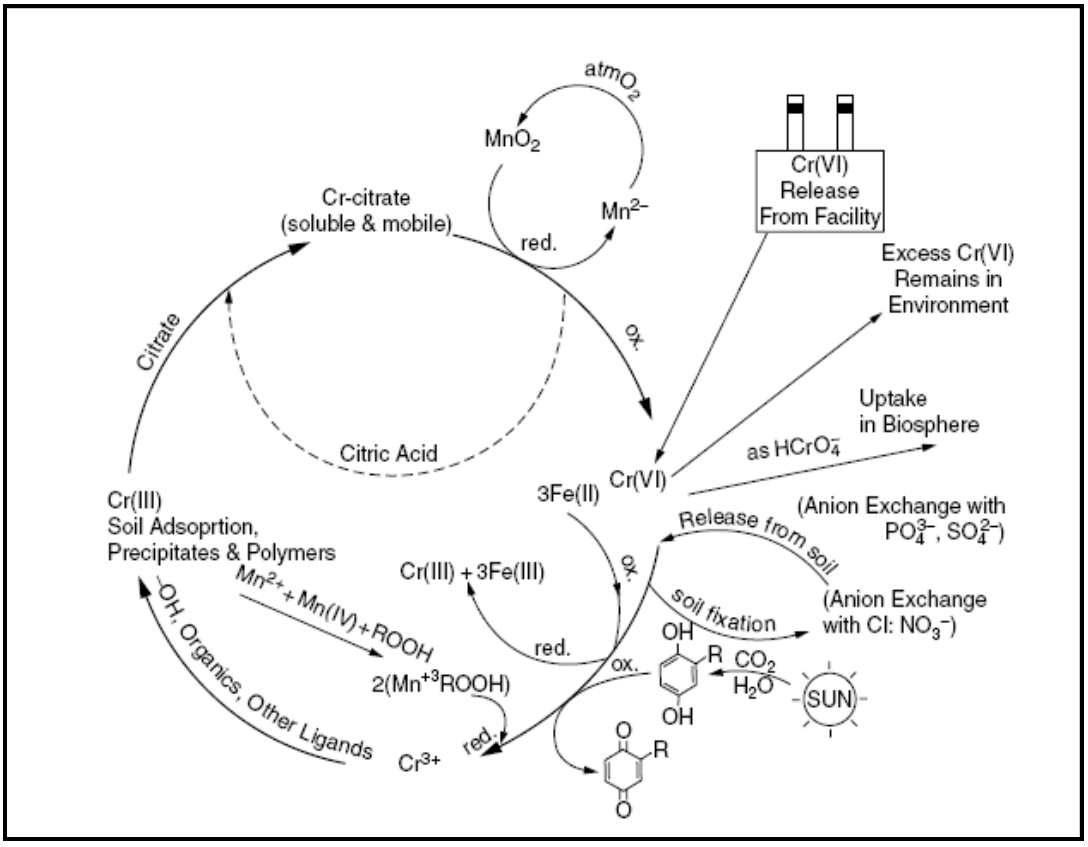
Τα παγκόσμια αποθέματα χρωμίου υπολογίζονται σε 11 δισεκατομμύρια τόνους, πράγμα που σημαίνει μεταλλευτική επάρκεια για αρκετές εκατοντάδες χρόνια.

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται αρχικά στην τρισθενή του μορφή, *Cr* (III). Το εξασθενές χρώμιο που συναντάται στο περιβάλλον προέρχεται, είτε από διαδικασίες οξείδωσης του *Cr* (III) στο φυσικό περιβάλλον είτε από ανθρωπογενείς διαδικασίες [17].

Οι διάφορες βιομηχανίες απελευθερώνουν στο έδαφος, στο νερό και στον αέρα πλήθος ενώσεων εξασθενούς χρωμίου, το οποίο εμφανίζει σταθερότητα στα καθαρά νερά και στον αέρα. Αν όμως αυτό έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο έδαφος, στο νερό ή και σε ζωντανούς οργανισμούς τότε ανάγεται πολύ γρήγορα σε *Cr* (III) [17].

Σε περίπτωση που βιομηχανίες διαθέσουν ανεπεξέργαστα απόβλητα, τα οποία περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, σε υδάτινους αποδέκτες, τότε τα επίπεδα του Cr (VI) στα νερά του αποδέκτη καθώς και πιθανόν στα υπόγεια νερά μπορεί να φτάσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις (δεκάδων μg/L).

Παρακάτω παρουσιάζονται ο κύκλος του χρωμίου καθώς και το διάγραμμα σταθερότητας του χρωμίου pH – Eh.



Σχήμα 2.5: Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον [26, 27]

Οι φυσικές πηγές χρωμίου προέρχονται συνήθως από αποσάθρωση ορυκτών όπως του χρωμίτη είτε άλλων ορυκτών όπως πυρόξενους, αμφίβολους ή και σερπεντίνες (σαν τρισθενές χρώμιο). Επιπλέον το τρισθενές χρώμιο μπορεί να είναι προσροφημένο σε οξείδια σιδήρου, οξείδια

μαγγανίου ή και σε αργιλικά ορυκτά. Τέλος το χρώμιο μπορεί να είναι προσροφημένο σαν Cr(VI) πάνω σε αργιλικά ορυκτά. Οι περισσότερες φυσικές πηγές χρωμίου απελευθερώνουν στο περιβάλλον Cr(III) το οποίο δύναται να μετατραπεί σε Cr(VI).

Αντίθετα οι βιομηχανικές πηγές απελευθερώνουν στο περιβάλλον Cr(VI). Μέρος του Cr(VI) απομακρύνεται μέσω της δράσης της βιόσφαιρας σαν $HCrO_4^-$ ενώ η περίσσεια ποσότητά του παραμένει στο περιβάλλον. Κατόπιν της παραπάνω αντίδρασης συμβαίνουν ταυτόχρονα άλλοι τρεις επιμέρους κύκλοι που συμβάλλουν στον ολικό κύκλο του χρωμίου. Αυτοί είναι:

- Το Cr(VI) μπορεί μέσω της ιοντοανταλλαγής με τα νιτρικά (NO_3^-) καθώς και το χλώριο (Cl^-), (PO_4^{2-}), (SO_4^{2-}) να εκχυλιστεί από τα εδάφη στο νερό. Ο όρος ιοντοανταλλαγή ουσιαστικά περιγράφει την αντικατάσταση ενός ιόντος με κάποιο άλλο μεταξύ διαλύματος (υπόγεια νερά) και στερεού (κόκκοι εδάφους). Κατά την ίδια διαδικασία τα φωσφορικά (PO_4^{2-}) και τα θειϊκά (SO_4^{2-}) μπορούν να αντικαταστήσουν μέσω ιοανταλλαγής το Cr(VI).
- Το Cr(VI) όταν έρθει σε επαφή με δισθενές σίδηρο Fe(II) συμβαίνουν δύο αντιδράσεις:

$$3Fe\,(II) \xrightarrow{\text{ΟΞΕΙΔΩΣΗ}} 3Fe\,(III) \quad \text{και ταυτόχρονα}$$
$$Cr\,(VI) \xrightarrow{\text{ΑΝΑΓΩΓΗ}} Cr\,(III)$$

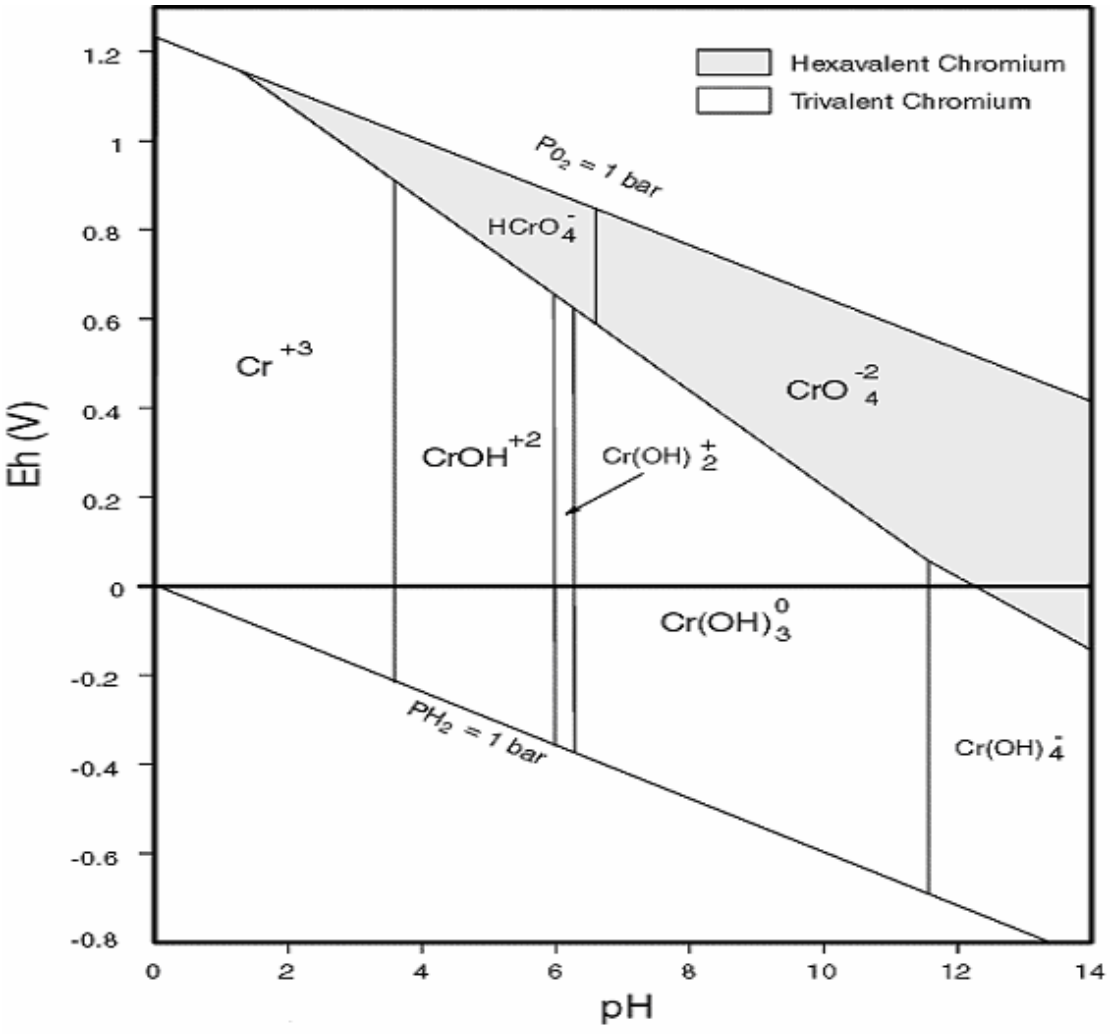
- Η οργανική ύλη με την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας προκαλεί το ίδιο αποτέλεσμα όπως και ο σίδηρος. Δηλαδή ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III).

Στη συνέχεια φαίνεται πως αν το Cr(III) βρεθεί κοντά σε ρίζες υδροξυλίου (OH^-) δημιουργεί υδροξείδια του χρωμίου όπως $Cr(OH)^-_4$, $CrOH^{+2}$. Επιπλέον το Cr(III) μπορεί να ενωθεί με οργανικές ενώσεις, (π. χ

κιτρικό οξύ) και να δημιουργήσει σύμπλοκα. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις το Cr(III) βρίσκεται εν διαλύσει στο νερό.

Τέλος από τον κύκλο του χρωμίου φαίνεται ότι το Cr(III) είναι πιθανό να οξειδωθεί σε Cr(VI) αν βρεθεί σε εδάφη που περιέχουν μαγγάνιο. Αυτό οφείλεται σε οξειδωτικά συστατικά τα οποία μπορεί να υπάρχουν στα εδάφη (π. χ διοξείδιο μαγγανίου MnO_2). Την ίδια όμως στιγμή και το ίδιο το μαγγάνιο ανάγεται από διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) σε μονοξείδιο του μαγγανίου (MnO).

Το χρώμιο αλλάζει καταστάσεις σθένους ανάλογα με το pH και τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται.



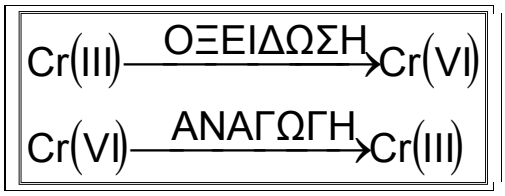
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα σταθερότητας χρωμίου pH – Eh [28]

Σχήμα pH- Eh όπου:

- pH τιμές που αντιπροσωπεύουν είτε όξινο (τιμές 0 - 7), είτε ουδέτερο (τιμή 7), είτε βασικό - αλκαλικό περιβάλλον (τιμές 7-14) και
- Eh είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το οποίο δείχνει την δυνατότητα του περιβάλλοντος να λαμβάνει ή να προσφέρει ηλεκτρόνια

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι το χρώμιο μπορεί να μεταβαίνει από την μία του κατάσταση σε μία άλλη (π.χ. από Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα) ανάλογα με το pH που θα υπάρχει στο υπό μελέτη περιβάλλον.

Συγκεκριμένα το χρώμιο μεταβάλλεται ως εξής:



Εξ ορισμού οξείδωση μιας ουσίας συμβαίνει όταν αυτή χάνει ή προσφέρει ηλεκτρόνια ενώ αναγωγή μιας ουσίας συμβαίνει όταν αυτή αποκτάει ή δέχεται ηλεκτρόνια.

Με βάση αυτόν τον ορισμό γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το τρισθενές χρώμιο για να μεταβεί σε εξασθενές (αφού οξειδώνεται) χάνει τρία ηλεκτρόνια κατά την οξείδωσή του. Ενώ κατά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) το εξασθενές είναι αυτό που δέχεται ηλεκτρόνια κατά την αναγωγή του.

Επίσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνει το pH τόσο λιγότερα οξυγόνα χρειάζεται το Cr(III) για να οξειδωθεί σε Cr(VI). Παρατηρώντας λοιπόν το παραπάνω σχήμα γίνεται φανερό ότι σε χαμηλές τιμές pH το δυναμικό οξειδοαναγωγής παίρνει μεγαλύτερες τιμές απ' αυτές που παίρνει σε υψηλότερα pH για να μεταβεί (οξειδωθεί) από Cr(III) σε Cr(VI).

Το pH του ανθρώπινου στομάχου είναι μεταξύ του 1 - 2. Βάσει λοιπόν του διαγράμματος σταθερότητας χρωμίου pH – Eh παρατηρείται ότι στο συγκεκριμένο εύρος pH ο ίδιος ο ανθρώπινος οργανισμός έχει την ικανότητα να μετατρέπει ποσότητες εξασθενούς χρωμίου που φτάνουν στο στομάχι, σε τρισθενές χρώμιο. Αυτό συνεπάγεται ότι στον ανθρώπινο οργανισμό δεν μπορεί το εξασθενές χρώμιο να προκαλέσει βλάβες μέσω πόσης, αφού μόλις αυτό φτάσει στο ανθρώπινο στομάχι ανάγεται σε τρισθενές ωφέλιμο χρώμιο για τον οργανισμό.

2.4 Νομοθετικές σταθερές

Από χημικές αναλύσεις που έγιναν στο νερό ύδρευσης της περιοχής του Ωρωπού βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα χρωμίου ανέρχεται στα 0,5 - 2,0ppb (μg/L) ολικού χρωμίου.

Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 – ΦΕΚ-892 Β'/11-7-01 σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ) τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης **ολικού χρωμίου** στο πόσιμο νερό είναι τα 50ppb. Δεν υπάρχει όμως ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκεκριμένα για το Cr(VI). Παρόλα αυτά αν κάποιος θεωρήσει όλο το ολικό χρώμιο σαν Cr(VI) τότε στην περίπτωση του Ωρωπού το χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από τα νομοθετικά.

Για τον ελληνικό χώρο η ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζει τις εκπομπές ολικού χρωμίου βιομηχανικών αποβλήτων για υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις από 0,6 – 3μg/L ανάλογα με την φύση του αποδέκτη [29]. Οι εκπομπές, για το Cr(VI), στα υγρά απόβλητα κυμαίνονται από 0,3 – 1μg/L, ενώ για τα εδάφη δεν έχει θεσπιστεί ακόμη όριο ασφαλείας [29].

Στις ΗΠΑ, η EPA θέσπισε ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο υπόγειο καθώς και στο πόσιμο νερό τα 100μg/L, θεωρώντας ότι αυτή η συγκέντρωση στο νερό δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία [30].

Λόγω του ότι η πιο επικίνδυνη και σημαντική έκθεση σε Cr(VI) είναι μέσω της εισπνοής σε αέρα επιβαρυμένο με χρώμιο (επειδή το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογενές στην περίπτωση που εισέλθει στον οργανισμό μέσω εισπνοής από την ατμόσφαιρα), σε εργασιακούς χώρους, στις ΗΠΑ έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης. Συγκεκριμένα για εργασιακούς χώρους όπου πραγματοποιούνται συγκολλήσεις μετάλλων τα επιτρεπτά όρια

έκθεσης για 8ωρο για 5θήμερη ενασχόληση είναι 1 – 5μg/m^3, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και αρκετές ακόμη ρυθμίσεις κατά περίπτωση [9, 31, 32].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση αναγνωρίζοντας την αρνητική δράση του Cr (VI), για την ανθρώπινη υγεία και παρατηρώντας ότι όλες οι ενώσεις που αναφέρονται παραπάνω είναι εξαιρετικά τοξικές εξέδωσε μία Οδηγία (Οδηγία Περιορισμού Επικινδύνων Ουσιών) με την οποία ήταν αναγκασμένα όλα τα κράτη – μέλη της να εναρμονίσουν τους εσωτερικούς τους νόμους με αυτήν. Αυτή, λοιπόν, έθετε περιορισμούς ως προς τη βιομηχανική χρήση των 6 πιο επικίνδυνων χημικών. Αυτά είναι:

Πίνακας 2.4: Περιορισμός στη χρήση 6 κυρίως χημικών

Pb	Μόλυβδος
Cd	Κάδμιο
Hg	Υδράργυρος
Cr (VI)	Εξασθενές χρώμιο
PBB's	Πολυβρωμιωμένα διφαινύλια
PBDE's	Πολυβρωμιωμένες διφαινυλαιθέρες

Η μόνη εξαίρεση που προβλέπει η οδηγία αφορά στη χρήση του Cr (VI) ως αντιδιαβρωτικό του ανθρακούχου χάλυβα των συστημάτων ψύξης που λειτουργούν με απορρόφηση θερμότητας (βιομηχανικά ψυγεία με συμπιεστές που λειτουργούν με θερμική και όχι ηλεκτρική ενέργεια).

Μετά την εφαρμογή, λοιπόν, αυτής της Οδηγίας η βιομηχανία στράφηκε σε εναλλακτικές επιστρώσεις όπως αυτές με Zn, Ni, Cr (III) κ.λ.π, οι οποίες δεν είναι τόσο αποτελεσματικές αλλά είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον.

Τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού καθώς και των επιφανειακών υδάτων που θέτει η Π.Ο.Υ. (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας), η Ε.Ε. καθώς και η Ελληνική νομοθεσία ύστερα από εναρμόνιση της με την κοινοτική, για το χρώμιο είναι αυτά που αναφέρονται ακολούθως. Για το ολικό χρώμιο τα όρια ποιότητας που υπάρχουν είναι τα 0,05ppm (mg/L).

2.5 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον

Οι πιο πιθανές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από μακρόχρονη έκθεσή του σε χρώμιο εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες:

- Την ποσότητα χρωμίου
- Τη χρονική περίοδο έκθεσης του ατόμου
- Τη χημική μορφή του χρωμίου
- Τον τρόπο απορρόφησης από τον οργανισμό (μέσω εισπνοής, απορρόφησης από το δέρμα, τροφής ή πόσης)
- Την ηλικία του ατόμου
- Το βάρος
- Το φύλο
- Την γενική εικόνα υγείας του ατόμου κ.α

Πίνακας 2.5: Οι συνηθέστερες μορφές χρωμίου

ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**
Cr(II) δισθενές χρώμιο	Ασταθές παρουσία οξυγόνου Ισχυρό αναγωγικό
Cr(III) τρισθενές χρώμιο	Οι σταθερότερες ενώσεις χρωμίου
Cr(VI) εξασθενές χρώμιο	Χρωμικά και διχρωμικά άλατα: Σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά και Σταθερές ενώσεις

Το Cr(III) είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό (βλέπε φαρμακευτικές ιδιότητες χρωμίου ΚΕΦ. 2.3). Οι περισσότεροι άνθρωποι υπό φυσιολογικές συνθήκες πίνουν ή τρώνε καθημερινά μικρά ποσά χρωμίου. Το μεγαλύτερο μέρος των ποσών χρωμίου που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της τροφής αποβάλλεται από το ανθρώπινο σώμα εντός μερικών ημερών και έτσι ένα μονάχα μικρό ποσοστό γύρω στο 0,4 – 2,1 % θα περάσει και τελικά θα εισαχθεί στην κυκλοφορία του αίματος.

Τροφές πλούσιες σε απλά σάκχαρα, εμποδίζουν την απορρόφηση χρωμίου από τον οργανισμό, ενώ η βιταμίνη C βοηθά στην απορρόφηση χρωμίου. Έλλειψη τρισθενούς χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα [17]. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας [33]. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο [34].

Το Cr(III) όταν υπάρχει στα τρόφιμα έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με άλλες ενώσεις και μ' αυτό τον τρόπο διευκολύνεται τελικά η εισαγωγή του

στην κυκλοφορία του αίματος από τα έντερα καθώς και από το στομάχι. Η βασικότερη διαταραχή που προκαλείται από ανεπάρκεια χρωμίου στον οργανισμό είναι η μείωση της δράσης της ινσουλίνης που κυκλοφορεί στον οργανισμό. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει αποδειχθεί ότι οφειλόταν σε υπερβολική πρόσληψη Cr(III) από συμπληρώματα διατροφής ή τρόφιμα [10].

Αντιθέτως οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνες, βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή, επικίνδυνες για το περιβάλλον, οξειδωτικές καθώς και ισχυρά τοξικές (βλέπε υπόλοιπα χαρακτηριστικά Cr(VI) στον πίνακα 2.1). Γι' αυτό τον λόγο η υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ κατατάσσει το Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες των ουσιών που έχουν σχηματιστεί με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ, ταξινομώντας το στην Α ομάδα επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου.

Ωστόσο η επικινδυνότητα του Cr(VI) όταν αυτό εισπνέεται σε εργασιακούς χώρους είναι απόλυτα τεκμηριωμένη. Άτομα που εκτίθονταν σε υψηλές δόσεις χρωμίου, μέσω εισπνοής, για πολλά χρόνια παρουσίασαν αυξημένα ποσοστά καρκίνου των πνευμόνων, της ρινικής κοιλότητας και του γαστρεντερικού σωλήνα. Επίσης έχει δειχθεί εργαστηριακά ότι το Cr(VI) είναι πιθανός μεταλλαξιογόνος παράγοντας στα ζώα και ότι μπορεί να βλάψει το DNA. Τέλος εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) είναι πιθανό να προκαλέσει αιμορραγία, έλκος και κνησμό.

Δερματική έκθεση σε Cr(VI), χρωμικές ενώσεις και κυρίως χρωμικό κάλιο, νάτριο και διχρωμικά άλατα, μπορεί να προκαλέσει αλλεργίες και αυτό γίνεται στην περίπτωση που υποδήματα ή ενδύματα έχουν κατεργαστεί με Cr(VI).

Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει νεφρική ή ηπατική ανεπάρκεια ακόμη και καταστροφή τους, γαστρεντερικά προβλήματα έλκος στομάχου ή και θάνατο [6, 9, 35, 36].

Ένα παράδειγμα της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου το οποίο δίχασε τους ειδικούς ήταν η υπόθεση της Erin Brockovich.

Αυτή η υπόθεση αφορά την εταιρεία PG&E, η οποία ήταν η μεγαλύτερη παγκοσμίως εταιρεία παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και φυσικού αερίου. Οι αρχές της Καλιφόρνιας, ενημερώθηκαν για το ότι είχε ανιχνευθεί εξασθενές χρώμιο σε ένα σημείο ελέγχου των υπόγειων υδάτων σε επίπεδα 580 μg/L, με την πολιτεία να έθετε ως ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο τα 50μg/L. Το εξασθενές χρώμιο χρησίμευε ως αντιδιαβρωτικό σε ψυκτικούς πύργους του σταθμού συμπίεσης του φυσικού αερίου της πόλης Hinkley. Ύστερα από εξετάσεις στις οποίες υπέστησαν οι κάτοικοι του Hinkley βρέθηκε ότι αυτοί παρουσίαζαν μία σειρά από προβλήματα υγείας όπως καρδιακά, ηπατικά, αναπνευστικά, καρκίνους σε διάφορα ζωτικά όργανα κ. α. Η PG&E ισχυρίστηκε ότι τα προβλήματα αυτά δεν είχαν σχέση με τα λύματα του σταθμού παρόλο όμως που η ίδια η PG&E εν γνώσει της είχε αποθηκεύσει σε μη στεγανοποιημένες δεξαμενές 370.000.000 γαλόνια λυμάτων τα οποία περιείχαν Cr(VI) με αποτέλεσμα να ρυπανθούν τα υπόγεια νερά του Hinkley. Στην συνέχεια οι κάτοικοι έκαναν μήνυση κατά της PG&E ύστερα από την μαζική παρακίνηση της Erin Brockovich, η οποία ήταν υπάλληλος μιας δικηγορικής τοπικής εταιρίας. Το δικαστήριο κατέληξε στην απόφαση να αποζημιωθούν αυτοί που είχαν καταβάλει την μήνυση και επιπλέον ως προς την PG&E αποφασίστηκε να διακοπεί η χρήση Cr(VI) και να εκτελέσει η ίδια εργασίες απορρύπανσης.

Η παραπάνω υπόθεση δίχασε τους ειδικούς ως προς την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου με σημείο αναφοράς ότι η έκθεση σε αυτό έγινε μέσω πόσιμου νερού και όχι μέσω εισπνοής που αποτελεί και τον κύριο παράγοντα τοξικότητας του Cr(VI) για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Συγκεκριμένα πολλοί ειδικοί υποστήριξαν ότι η είσοδος του Cr(VI) στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω πόσης είναι λιγότερο επικίνδυνη εν

συγκρίσει με την είσοδο μέσω αναπνοής. Αυτό αιτιολόγησαν ότι συμβαίνει επειδή στις συνθήκες που επικρατούν στο όξινο περιβάλλον του στομάχου το Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III) το οποίο όχι μόνο δεν προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις, όπως προαναφέρθηκε, στους ανθρώπινους οργανισμούς αλλά αποτελεί και απαραίτητο ιχνοστοιχείο για αυτούς. Τέλος υπήρξαν και ισχυρισμοί ότι οι εκθέσεις ήταν πολύ μικρές και ότι τα στοιχεία που υπήρχαν ήταν ανεπαρκή ώστε να συνδεθούν με τις ασθένειες των κατοίκων του Hinkley.

Εν αντιθέσει με τα παραπάνω κάποιοι άλλοι ειδικοί ισχυρίστηκαν ότι ως προς την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου η επιστήμη έχει πολλά κενά και ότι η τοξική του μορφή, μπορεί να προσβάλλει κάθε τύπο κυττάρου και άρα να προκαλέσει τελικά βλάβες σε διάφορα ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού [9].

Το Cr(III) στο υδάτινο περιβάλλον θεωρείται ως μη ευκίνητο, δηλαδή:

- ως σχετικά αδρανές,
- σε μικρό ποσοστό βιοδιαθέσιμο καθώς και
- μειωμένης τοξικότητας

για τους υδρόβιους οργανισμούς. Αυτό συμβαίνει γιατί το Cr (III) έχει την τάση να προσροφάται στο ίζημα καθώς και στα αιωρούμενα σωματίδια.

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα να μένει στη διαλυτή του φάση και να είναι βιοδιαθέσιμο. Είναι ισχυρά τοξικό με αποτέλεσμα η τιμή του δείκτη LC_{50} (Lethal Concentration 50 εξ ορισμού είναι η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους), του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς να είναι από 0,032 – 6,4mg/L [14].

Σε περιβαλλοντικά δείγματα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου παρέχει ελάχιστες πληροφορίες. Για τον λόγο αυτό επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών - μορφών του χρωμίου.

Μεγάλης σημασίας είναι ο προσδιορισμός του Cr(VI) τόσο στα βιομηχανικά όσο και στα αστικά υγρά απόβλητα αφού συχνά σε αυτά αναμένεται ανίχνευση υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου [37, 38].

Οι τιμές αυτών των συγκεντρώσεων είναι δυνατό να επηρεάσουν ακόμη και τη βιολογική επεξεργασία αυτών των αποβλήτων και αυτό συμβαίνει εντονότερα σήμερα αφού υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών – βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργού ιλύος.

Έχει όμως αποδειχθεί ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για επεξεργασία επιβαρυμένων με Cr(VI) υγρών αποβλήτων αφού μέσω αυτής της διαδικασίας το Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III), το οποίο τελικά προσροφάται στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη, με αποτέλεσμα το τοξικότατο Cr(VI) να απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και με αυτό τον τρόπο να προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης [39, 40, 41].

2.6 Μέθοδοι αποκατάστασης ρύπανσης χρωμίου

Το εξασθενές χρώμιο αν βρεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον μεταπίπτει σε τρισθενές το οποίο όπως αναφέρεται και παραπάνω δεν είναι τοξικό για τους οργανισμούς. Μερικές από τις μεθόδους αποκατάστασης εδαφών που έχουν ρυπανθεί από εξασθενές χρώμιο είναι:

- Τεχνική βιοεξυγίανσης

Αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους αποκατάστασης από ρύπανση χρωμίου, κατά την οποία φτηνές οργανικές ύλες τοποθετούνται στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ώστε να βοηθήσουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών (αερόβιων) που δημιουργούν αναγωγικό περιβάλλον. Μ' αυτό τον τρόπο το εξασθενές χρώμιο των υπογείων υδάτων μεταπίπτει σε τρισθενές, το οποίο καθιζάνει και δεν αποτελεί απειλεί για τους οργανισμούς.

- Πηγάδια άντλησης ρυπασμένου νερού με εξασθενές χρώμιο

Ακόμη μία κλασική μέθοδος, για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων, είναι η άντληση του νερού το οποίο περιέχει ποσότητες εξασθενούς χρωμίου και στη συνέχεια η επεξεργασία του για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και τελικά η επανατροφοδότησή του (εμπλουτισμός), στο υπέδαφος.

- Φυτοεξυγίανση

Αποτελεί μία απλή αλλά ταυτόχρονα πολύ χρήσιμη μέθοδο εξυγίανσης των εδαφών αλλά και των υδάτων. Για παράδειγμα για να παρεμποδιστεί η διείσδυση του εξασθενούς χρωμίου από την κοίτη του Ασωπού στον υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής κατάλληλη είναι η φύτευση λευκών στις όχθες του ποταμού. Αυτό ισχύει γιατί οι ρίζες της λεύκης δημιουργούν αναγωγικό περιβάλλον, το οποίο μετατρέπει το εξασθενές χρώμιο σε

τρισθενές. Κατ΄ αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα φίλτρο καθ' όλο το μήκος της κοίτης, εμποδίζοντας μεγάλο μέρος του εξασθενούς χρωμίου να εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα.

- Χρησιμοποίηση ρινισμάτων σιδήρου

Με μία στήλη ρινισμάτων σιδήρου η οποία να παρεμβάλλεται στη ροή του νερού, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε οξείδια που δημιουργούνται στα ρινίσματα του σιδήρου. Ως αποτέλεσμα αυτού του φιλτραρίσματος το νερό θα έχει κόκκινη απόχρωση και θα πρέπει να παρεμβληθεί δεύτερο φίλτρο για να καθαρίσει εντελώς. Επίσης τα ρινίσματα σιδήρου θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα ομοιογενές μείγμα με εδάφη τα οποία περιέχουν χρώμιο και στα οποία στόχος είναι αυτές οι ποσότητες χρωμίου να σταθεροποιηθούν στα εδάφη και να μην εκροοφηθούν στα ύδατα τα οποία ξεπλένουν τις ρυπασμένες αυτές περιοχές.

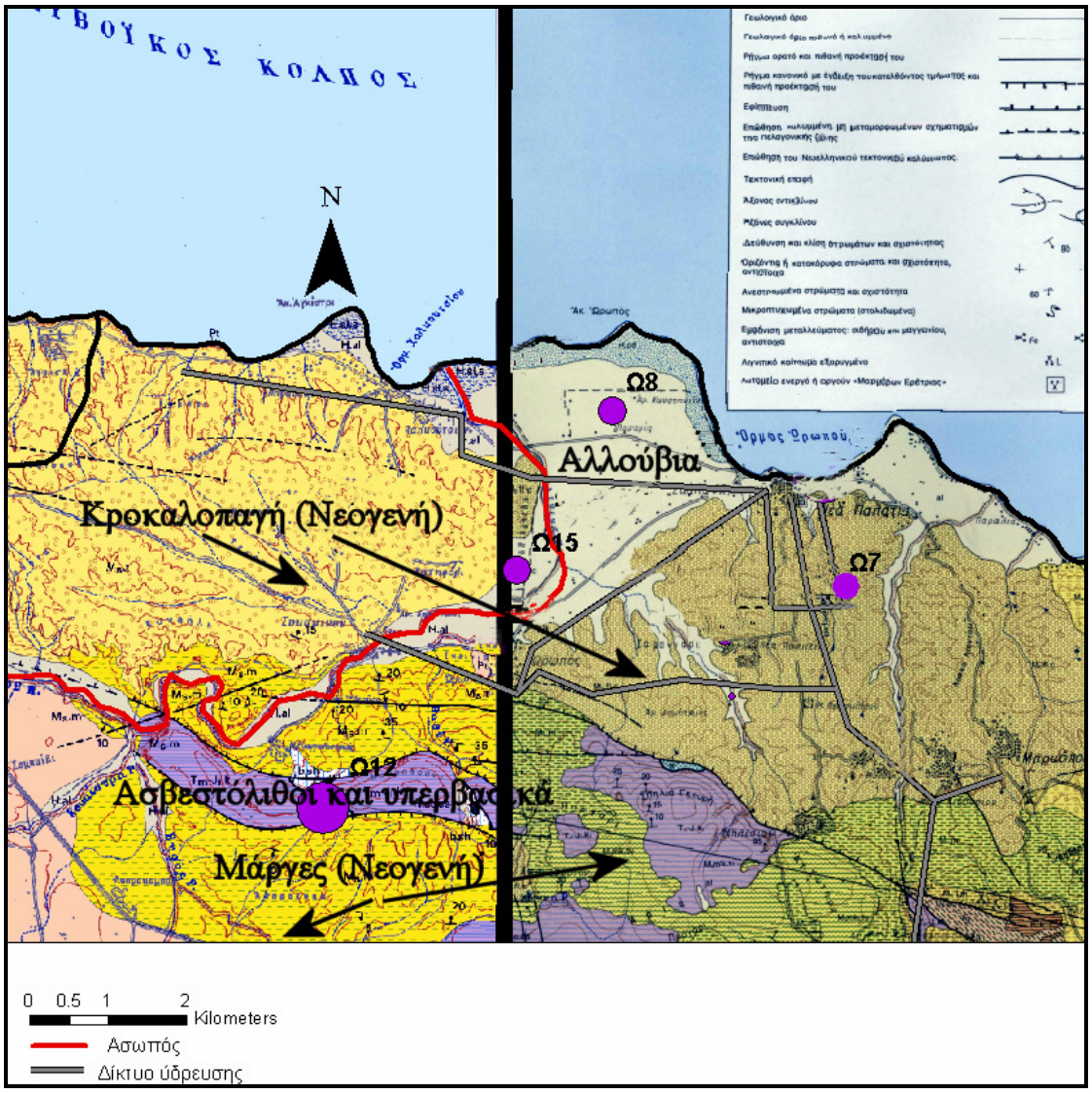
Ανάλογα με την περίπτωση της ρύπανσης και τις ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής, εφαρμόζεται η αντίστοιχη μέθοδος απορρύπανσης. Στην παρούσα εργασία δοκιμάστηκε η μέθοδος χρησιμοποίησης ρινισμάτων σιδήρου.

Σε πολλές χώρες διεθνώς έχουν εφαρμοστεί οι παραπάνω μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών και κυρίως στις ΗΠΑ που ως χώρα περισσότερο βιομηχανικά ανεπτυγμένη αντιμετώπισε πρώτη τέτοια φαινόμενα [42].

2.7 Περιγραφή της περιοχής έρευνας και πρόσφατες μελέτες

Η περιοχή που μελετάται είναι ο Δήμος Ωρωπού. Παρακάτω παρατίθενται υπό μορφή χαρτών στοιχεία απαραίτητα για την περιγραφή της περιοχής έρευνας.

Χάρτες της περιοχής του Δήμου Ωρωπού [10]:



Χάρτης 2.1: Σημεία δειγματοληψίας εδαφών (μωβ κύκλοι) και εμφανίσεις πετρωμάτων [10]

Στον παραπάνω χάρτη σημειώνονται τα σημεία δειγματοληψίας της περιοχής του Δήμου Ωρωπού.

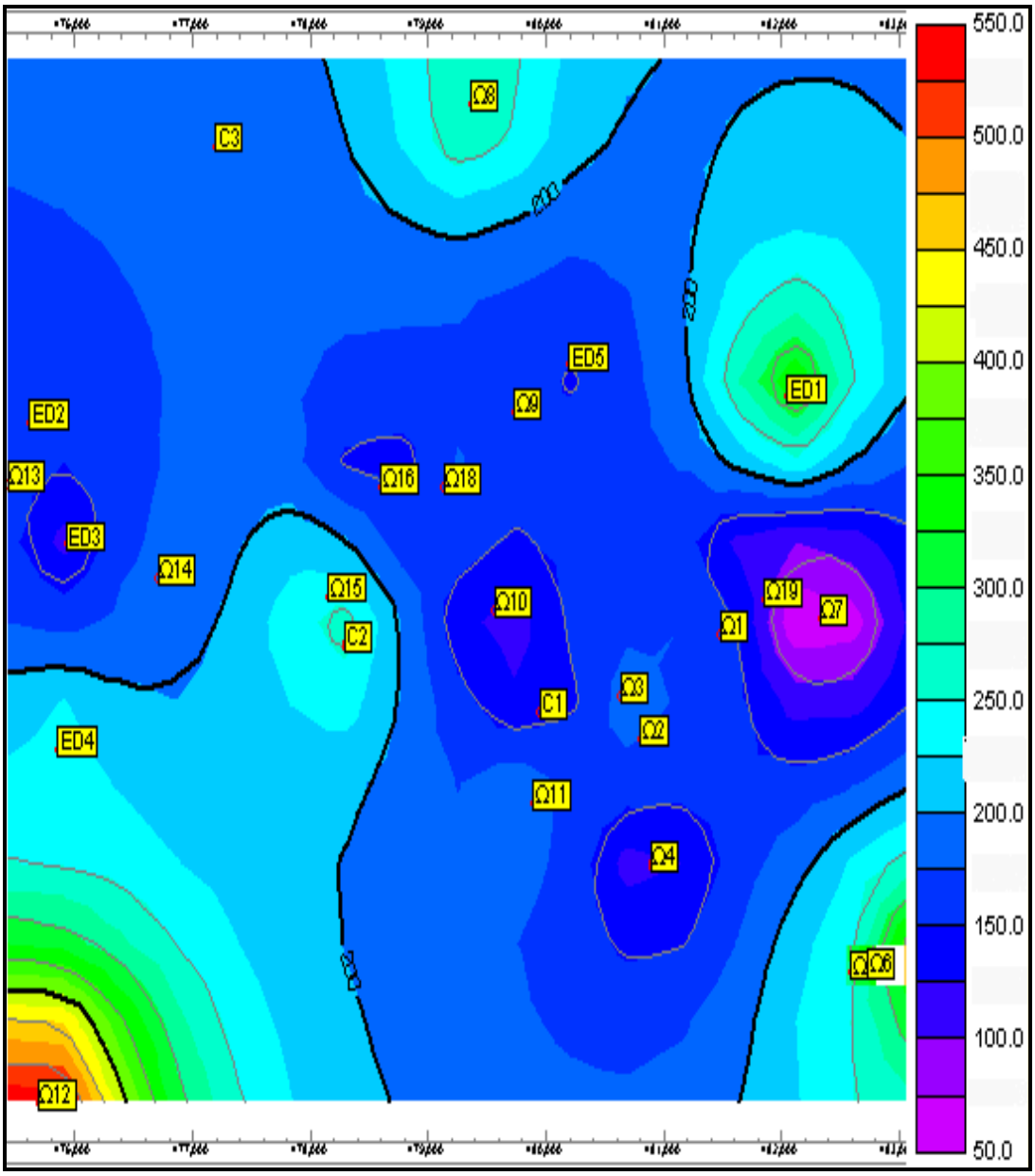


Χάρτης 2.2: Γεωλογία περιοχής εκβολών Ασωπού ποταμού [10]

Στον παραπάνω χάρτη φαίνεται η γεωλογία της περιοχής του Δήμου Ωρωπού (ο οποίος βρίσκεται στις εκβολές του Ασωπού ποταμού). Τα πετρώματα από τα οποία αποτελείται η περιοχή μελέτης είναι τα [11] :

- Αλλούβια: ανήκουν στις τεταρτογενείς αποθέσεις. Αποτελούνται από ασύνδετα αργιλοαμμώδη υλικά με διάσπαρτες κροκαλολατύπες καθώς και υλικά χειμάρριων αναβαθμίδων, μικρού ύψους.
- Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες: ανήκουν στο μέσο τριαδικό- μέσο λιάσιο. Είναι τεφροί έως λευκότεφροι, μέσο- έως παχυστρωματώδεις, κατά θέσεις άστρωτοι, συνήθως μικροκρυσταλλικοί και έντονα τεκτονισμένοι και οριοθετούν την λεκάνη του Ωρωπού.
- Μάργες ασβεστόλιθοι: ανήκουν στα νεογενή ιζήματα. Τα βαθύτερα μέλη αποτελούνται από λευκές έως τεφρόλευκες, υποκίτρινες εύθρεπτες έως πολύ σκληρές μάργες, κατακερματισμένες με καλή στρώση, λεπτοπλακώδεις και με μικρή σχετικά κλίση. Προς τα επάνω μεταβαίνουν σε μαργαϊκά υλικά που φέρουν διαστρώσεις από φυλλώδεις μάργες. τα ανώτερα μέλη αποτελούνται από τραβερτίνες που εναλλάσσονται με μαργαϊκούς ασβεστόλιθους.
- Κροκαλοπαγή και ψαμμίτες: ανήκουν στα νεογενή ιζήματα. Καταλαμβάνουν ολόκληρη την περιοχή κατά μήκος του Ευβοϊκού και συνεχίζονται προς τα ανατολικά, στην περιοχή Ωρωπού Μαρκοπούλου. Αποτελούνται κυρίως από κροκαλοπαγή μικρής και μεγάλης συνεκτικότητας που εναλλάσσονται με ψαμμίτες και καστανέρυθρους πηλούς και αργίλους.
- Σχιστοψαμιτοκερατολιθικές διαπλάσεις και οφιόλιθοι: ανήκουν στο ελληνικό τεκτονικό κάλυμμα. Είναι μάζες μεγάλων διαστάσεων σερπεντινιωμένων περιδοτιτών. Κύριο ορυκτό είναι ο σερπεντίνης. Την σύσταση του συμπληρώνουν λίγος χρωμίτης οξειδωμένος σε μαγνητίτη, κόκκοι μαγνητίτη και λίγα υδροξείδια σιδήρου. Οι ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί συνίστανται από ιζήματα ωκεάνιων περιοχών όπως αργιλικών ασβεστόλιθων και μικριτικών

ασβεστόλιθων με διαστρώσεις πυριτόλιθων και υποθαλάσσιες εκχύσεις βασικών πυριγενών πετρωμάτων.



Χάρτης 2.3: Καμπύλες ισοκατανομής περιεκτικότητας σε χρώμιο στα εδάφη του Ωρωπού(η έγχρωμη στήλη στα δεξιά της εικόνας απεικονίζει την περιεκτικότητα ολικού χρωμίου σε mg/kg) [10]

Ο παραπάνω χάρτης δείχνει την κατανομή του χρωμίου στα εδάφη στην περιοχή που έγινε η έρευνα. Παρατηρείται σε αυτόν ότι τα περισσότερα από τα δείγματα που λήφθηκαν είχαν συγκέντρωση ολικού χρωμίου άνω των 200mg/kg. Αυτό σημαίνει ότι τα εδάφη αυτά έχουν επηρεαστεί από την διάβρωση υπερβασικών πετρωμάτων [43].

Για τα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέλιξη των πειραμάτων ακολουθεί πίνακας στον οποίο φαίνονται οι συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου, μαγγανίου και σιδήρου ύστερα από χημική ανάλυσή τους από το ICP-MS.

Πίνακας 2.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χημικής ανάλυσης εδαφών

Κωδικός εδάφους	**Συγκέντρωση σιδήρου Fe (mg/L)**	**Συγκέντρωση μαγγανίου Mn (mg/L)**	**Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (mg/L)**
Ω7	20269	507	28
Ω8	28377	904	286
Ω12u	34523	2262	567
Ω15	27513	791	266

3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

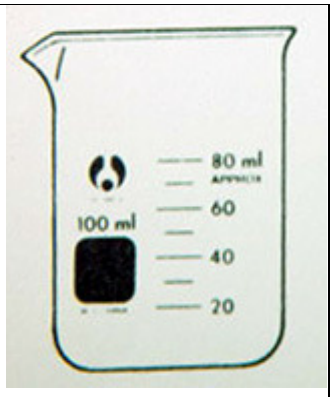
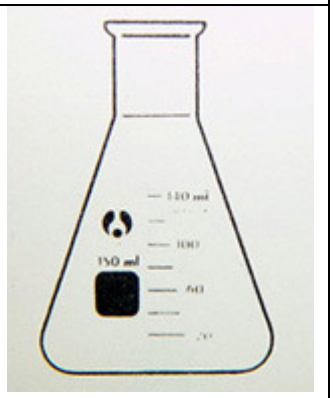
Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- Κινητικότητα χρωμίου – κινητικό πείραμα Εκρόφησης – τύπου Batch (πειράματα διαλείποντως έργου). Στόχος αυτής της πειραματικής διαδικασίας ήταν η παρακολούθηση σε διάφορες χρονικές περιόδους, της εκρόφησης συγκεντρώσεων του χρωμίου από τα εδάφη στο νερό.
    - Πείραμα σταθεροποίησης χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου (πείραμα στηλών). Στόχος αυτού του πειράματος ήταν η παρατήρηση και επεξήγηση των διαφορετικών τιμών των συγκεντρώσεων χρωμίου που θα προκύψουν στην έξοδο των εργαστηριακών στηλών. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς τύπους εδαφών που θα χρησιμοποιηθούν για την εξέλιξη του επιράματος καθώς και στις διαφορετικές αναλογίες βάρους ανάμιξης εδάφους – σιδήρου, εντός των εργαστηριακών στηλών.
    - Καμπύλη εκρόφησης χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH (pH – edge desorption) – πείραμα ισορροπίας. Κατ' αυτή την πειραματική διαδικασία καθημερινά, για διάστημα 5 ημερών, γινόταν ρύθμιση της τιμής του pH των διαλυμάτων στο επιθυμητό, με στόχο να μπορεί να μετρηθεί μετά το πέρας των 5 ημερών, από το μηχάνημα ICP-MS, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου που θα εκροφόταν τελικά σε κάθε μία από τις μελετούμενες τιμές του pH.

3.1 Μετρήσεις – όργανα

Τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέλιξη των πειραματικών διαδικασιών είναι αυτά που παρατίθενται σε μορφή πινάκων (3.1 και 3.2).

Πίνακας 3.1: Εργαστηριακά όργανα

Ποτήρια ζέσεως Ποτήρια γενικής χρήσης, από γυαλί Pyrex Με χείλος εκροής.	
Αριθμημένες κωνικές φιάλες Είναι κωνικές φιάλες από γυαλί Pyrex.	

Πίνακας 3.2: Εργαστηριακά όργανα [44]

Όργανο	Εικόνα	Μοντέλο
pH –μετρο		Όλες οι μετρήσεις του pH, έγιναν με φορητό πεχάμετρο της εταιρίας Orion, μοντέλο 250A
Αναδευτήρας		Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές το λεπτό και σε θερμοκρασία δωματίου
Ζυγαριά		ψηφιακή ζυγαριά ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Όλες οι αναλύσεις έγιναν με το μηχάνημα ICP-MS του οποίου περιγραφή ακολουθεί [45]:

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης.

Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Το υγρό δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol).

2. Το σύστημα ατομοποίησης του ICP

Εξ' ορισμού το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Με την εφαρμογή ραδιοσυχνότητας το αέριο αργό (Ar) θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K). Επιπλέον, το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα του αργού, που με τη σειρά τους συγκρούονται και ιονίζουν άλλα άτομα αργού (συντηρώντας έτσι το πλάσμα). Τέλος, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα είναι:

- Απομάκρυνση του διαλύτη από το δείγμα
- Διάσπαση των συστατικών του δείγματος
- Ατομοποίηση των στοιχείων
- Διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού)

3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων

Τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή του πλάσματος, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας, ως δέσμη ιόντων μέσω δυο κώνων με πολύ μικρή οπή, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων που λειτουργούν ως φακοί ιόντων (ion lenses) στην είσοδο του αναλυτή μάζας.

4. *Ο αναλυτής μάζας*

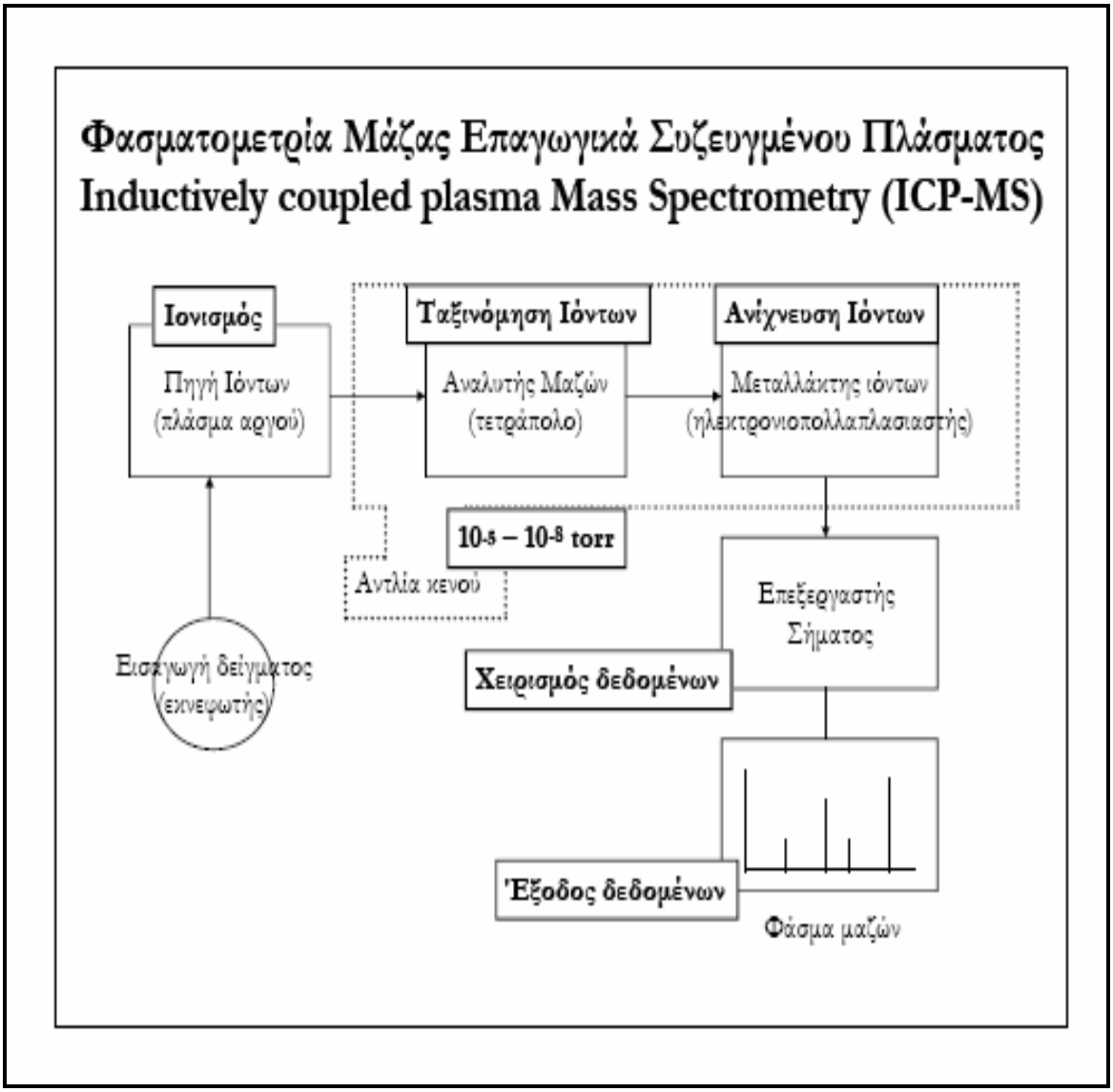
Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει και ταξινομεί τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z, και έτσι προκύπτει τελικά ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά είναι η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή m/z.

5. *Ο ανιχνευτής ιόντων*

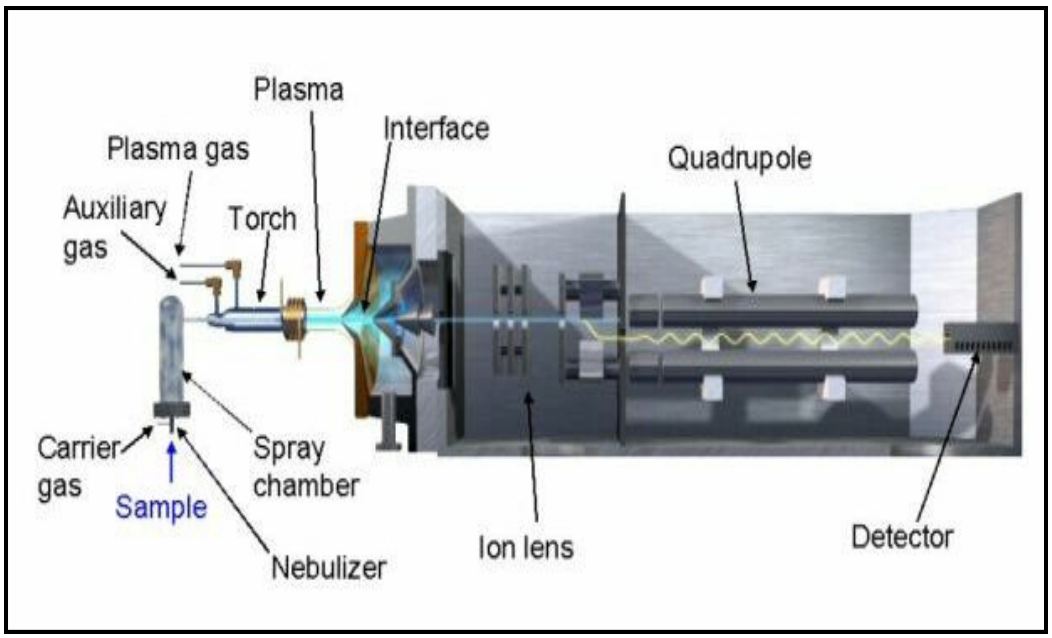
Πρόκειται για ένα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων που ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} *A*. Το σήμα αυτό με μια σειρά από διαδικασίες πολλαπλασιάζεται ώστε να μπορεί να καταγραφεί.

6. Το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε Η/Υ.

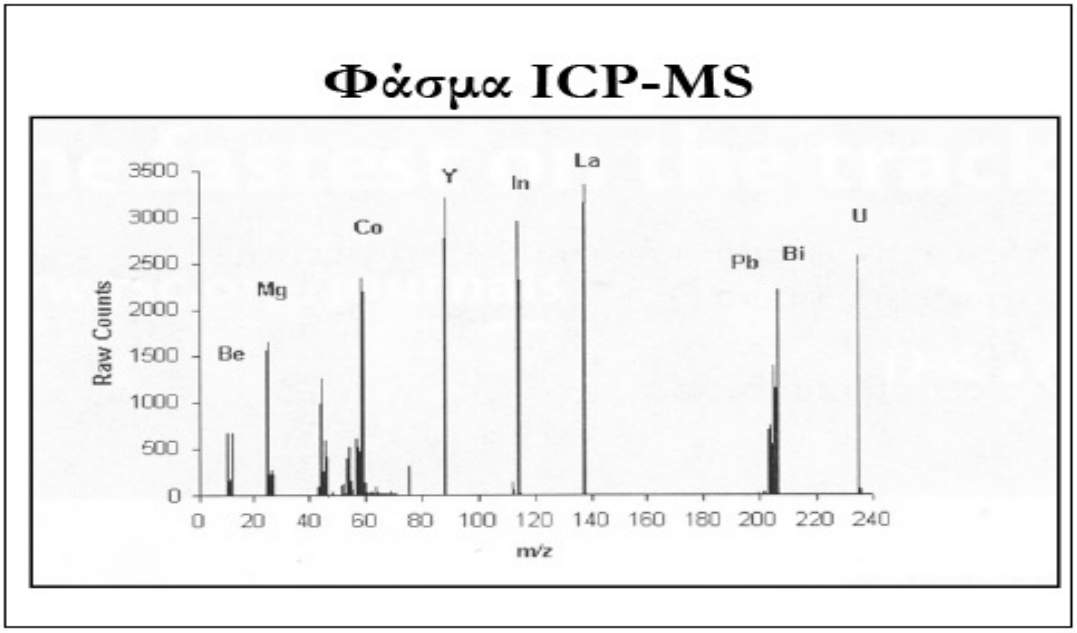
Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα τμήματα του ICP-MS περιγραφικά καθώς και ένα τυπικό φάσμα μάζας διαφόρων στοιχείων με τη συγκεκριμένη τεχνική.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής του ICP-MS [46]



Σχήμα 3.2: Φωτογραφία εξαρτημάτων του ICP-MS [46]



Σχήμα 3.3: Φάσμα απορρόφησης του ICP-MS [46]

Όπου:

Raw counts : δείχνει πόσοι σπινθηρισμοί υπήρχαν σε κάθε μία από τις θέσεις ανίχνευσης

Πίνακας 3.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS [46]

Πλεονεκτήματα	**Μειονεκτήματα**
— Ταχεία πολυστοιχειακή ανάλυση — Χαμηλά όρια ανίχνευσης — Δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης — Μεγάλη γραμμική περιοχή — Απλότητα φασμάτων	— Ισοβαρείς παρεμποδίσεις (που όμως αντιμετωπίζονται με επιλογή κατάλληλου ισοτόπου, ή /και collision/reaction mode του οργάνου) — Υψηλό κόστος λειτουργίας (εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί)

3.2 Κινητικότητα χρωμίου – κινητικό πείραμα Εκρόφησης – τύπου Batch (πειράματα διαλείποντος έργου)

Ως προς την κινητικότητα του χρωμίου ελέγχθηκαν τα δείγματα με κωδικούς Ω8 και Ω15. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής [46]:
Για κάθε έναν από τους παραπάνω τύπους εδαφών δημιουργήθηκαν διαλύματα που αποτελούνταν από περίπου:

- 1gr εδάφους και
- 20ml νερού άρδευσης (δηλαδή νερού προσομοιωμένο από τον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής). Αυτά τα διαλύματα παρασκευάστηκαν, με σκοπό την παρακολούθηση σε διάφορες χρονικές περιόδους, της μεταφοράς συγκεντρώσεων του χρωμίου από τα εδάφη στο νερό.

Για κάθε χρονικό διάστημα που επιλέχθηκε παρασκευάζονταν δύο διαλύματα για να ελέγχεται μέσω της επαναληψιμότητας η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Η χημεία του νερού του υπόγειου υδροφορέα, ο οποίος βρίσκεται κάτω από τα εδάφη που εξετάζουμε είναι αυτή που αναφέρεται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 : Χημεία Νερού του Υπόγειου Υδροφορέα

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	**ΦΑΣΗ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ**
CaF_2	ΣΤΕΡΕΗ	0,063gr	0,0645gr
$MgCl\ 6H_2O$	ΣΤΕΡΕΗ	0,493gr	0,4938gr
KCl	ΣΤΕΡΕΗ	0,006gr	0,0059gr
HCl	ΥΓΡΗ	0,250ml	0,250ml
$NaNO_3$	ΣΤΕΡΕΗ	0,017gr	0,0159gr
$FeSO_4\ 7H_2O$	ΣΤΕΡΕΗ	0,002gr	0,0023gr

Το pH του νερού του υπόγειου υδροφορέα, σύμφωνα με τις μετρήσεις πεδίου, πρέπει να είναι στο 7,7.

Λόγω του ότι το pH που μετρήθηκε τελικά στο εργαστηριακό διάλυμα που παρασκευάστηκε ήταν 4, προστέθηκαν σε αυτό περίπου πέντε σταγόνες 0,1N NaOH, με σκοπό να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο κοντινό pH στο πραγματικό. Έτσι το τελικό pH του εργαστηριακού διαλύματος είναι 7,59.
Ύστερα από την σταθεροποίηση του pH με την χρησιμοποίηση μιας ογκομετρικής φιάλης, λαμβάνονταν κάθε φορά 20ml από το εργαστηριακό διάλυμα και προσθέτονταν στα ζυγισμένα δείγματα εδάφους.

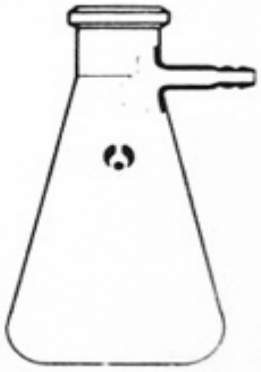
Τέλος τα δείγματα νερού-εδάφους τοποθετήθηκαν σε μηχάνημα ανάδευσης στις 200στροφές/λεπτό (rpm). Αυτά αναδεύονταν για τα χρονικά διαστήματα που είχαν επιλεχθεί, τα οποία αναφέρονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Χρονικά Διαστήματα Παρατήρησης Κινητικότητας Χρωμίου

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	**ΜΑΖΑ (gr)**	**ΧΡΟΝΙΚΑ ΔΙΑΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΧΡΩΜΙΟΥ**
Ω 15	1,0023	**1hr**
	1,0043	
	0,9952	**3hr**
	1,0060	
	1,0078	**6hr**
	1,0044	
	1,0057	**1d**
	1,0017	
	1,0036	**2d**
	1,0050	
	0,9958	**5d**
	1,0130	
	1,0156	**7d**
	0,9984	

Ω 8	0,9928	**1hr**
	1,0156	
	1,0008	**3hr**
	1,0040	
	1,0127	**6hr**
	1,0045	
	0,9956	**1d**
	1,0143	
	1,0008	**2d**
	1,0070	
	1,0014	**5d**
	1,0038	
	1,0049	**7d**
	0,9967	

Τα διαλύματα αφαιρούνταν από το μηχάνημα ανάδευσης, όταν έληγε ο χρόνος στον οποίο έπρεπε να αναδεύονται (πίνακα 3.5). Στη συνέχεια σε αυτά τα δείγματα ακολουθούσε διήθηση υπό κενό και στο εναπομένων υδατικό διάλυμα που προέκυπτε κάθε φορά γινόταν πάλι διήθηση με φίλτρο που είχε διάμετρο πόρων 0,45μm.

Χωνιά Buchner	
Φιάλες διήθησης υπό κενό Είναι ειδική κωνική φιάλη με χοντρά τοιχώματα.	

Σχήμα 3.4: Σκεύη που χρησιμοποιούνται στη διήθηση υπό κενό

Μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω διηθήσεων, όλα τα δείγματα φυλάχτηκαν σε πλαστικά φιαλίδια.



Σχήμα 3.5: Πλαστικό Φιαλίδιο

Στη συνέχεια επιλέχθηκαν τα διαλύματα με κωδικούς Ω8(5days α) και Ω15(5days α) για να προστεθεί σε αυτά ρητίνη ιονανταλλαγής, με σκοπό

την απομόνωση του Cr(III) και, τελικά, την μέτρηση απ' το μηχάνημα ICP - MS μόνο της συγκέντρωσης του Cr(VI). Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκαν μόνο τα δείγματα των 5 ημερών, για προσθήκη σε αυτά ρητίνης ιονανταλλαγής, είναι ότι σε αυτόν τον χρόνο αναμένονταν οι μεγαλύτερες παρατηρούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου. Ο τύπος της ρητίνης ιονανταλλαγής που χρησιμοποιήθηκε (Amberlite IR - 120) έχει την ικανότητα να απομακρύνει κατιόντα από το διάλυμα που θα εξεταστεί στην συνέχεια από το μηχάνημα ICP - MS. Με αυτόν, λοιπόν τον τρόπο γίνεται από το ICP-MS μέτρηση της συγκέντρωσης μόνο του Cr(VI) για τα διαλύματα με κωδικούς Ω8(5days a) και Ω15(5days a). Επίσης είχαν παρασκευαστεί, για τους ίδιους τύπους εδαφών, και τα διαλύματα Ω8(5days b) και Ω15(5days b) στα οποία δεν έγινε προσθήκη της ρητίνης Amberlite IR – 120 και τα οποία εξετάστηκαν στη συνέχεια και αυτά από το ICP - MS. Σ' αυτή την περίπτωση όμως το ICP - MS έδωσε αποτελέσματα για την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου οπότε από την διαφορά μεταξύ αυτών των δειγμάτων ήταν εύκολο να υπολογιστεί και η συγκέντρωση του Cr(III). Επίσης για να ελεγχθεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων που θα λαμβάνονταν από το ICP-MS των δειγμάτων που περιείχαν την ρητίνη δημιουργήθηκε ένα διάλυμα spike. Αυτό περιείχε:

Πίνακας 3.6: Συστατικά διαλύματος spike

7ml δείγματος από το Ω8_IR(5days a)
48,61ppb Cr(III) ≈ 49 ppb και
48,61ppb Cr(VI) ≈ 49 ppb

Όπου το Ω8_IR(5days a) αποτελεί το διάλυμα Ω8 (5days a) το οποίο είχε περάσει από την ρητίνη Amberlite IR – 120.

Η σημασία αυτού του δείγματος (spike) είναι μεγάλη αφού μέσω αυτού μπορεί να εξακριβωθεί η ποιότητα των αποτελεσμάτων που θα δοθούν στη

συνέχεια από το ICP-MS. Πιο συγκεκριμένα αυτό είναι ένα δοκιμαστικό δείγμα γνωστού όγκου (7ml), στο οποίο έχουν τοποθετηθεί γνωστές συγκεντρώσεις Cr(III) και Cr(VI). Έτσι αναμένεται ότι η συγκέντρωση Cr(VI) που θα μετρηθεί από το ICP-MS γι' αυτό το δείγμα θα είναι περίπου 49ppb δηλαδή όση ήταν και η γνωστή συγκέντρωση που τοποθετήθηκε σε αυτό αρχικά. Εάν από τα αποτελέσματα του ICP-MS αποδειχθεί το παραπάνω αυτό συνεπάγεται ότι η ρητίνη θα λειτουργεί βέλτιστα, δηλαδή ότι θα εγκλωβίζει ολόκληρη την ποσότητα του Cr(III) με αποτέλεσμα να μπορεί να μετρηθεί η συγκέντρωση Cr(VI).

Η ρητίνη ιονανταλλαγής τύπου Amberlite IR – 120 έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

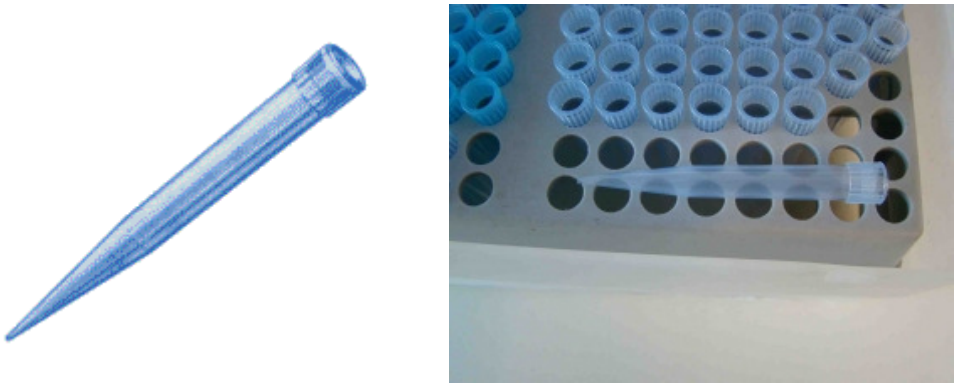
- Αποτελείται από styrene – divinylbenzene (gel) το οποίο είναι ενωμένο με σουλφονικό οξύ.
- Το μέγεθος των σωματιδίων της, είναι 16 – 45mesh (μονάδα μέτρησης μεγέθους πόρων).
- Το pH των διαλυμάτων στο οποίο παρουσιάζεται η μέγιστη απόδοσή της πρέπει να είναι από 0 – 14.
- Αφού πρώτα ξεπλυθούν αυτές οι ρητίνες στην συνέχεια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ιόντα έως και συνολικής συγκέντρωσης 1,9meq/ml (μονάδα συγκέντρωσης για ιόντα).



Σχήμα 3.6: Ρητίνη ιοντοανταλλαγής Amberlite IR-120

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προσθήκη της ρητίνης στο διάλυμα ήταν:

- Χρησιμοποιήθηκαν δύο tips τα οποία ενώθηκαν μεταξύ τους με τρόπο τέτοιο ώστε η μικρή διατομή του κάθε tip να μένει ελεύθερη ώστε η μία απ' τις δύο να ενσωματωθεί με την σύριγγα και η άλλη να είναι ανοιχτή ώστε να βγαίνει από εκεί το διάλυμα που περνούσε από την ρητίνη. Αυτά τα δύο tips περιείχαν 1gr από τον τύπο της ρητίνης Amberlite IR – 120 καθώς και ίνες υάλου για την αποφυγή απόφραξης της μικρής διατομής των tips αφού το Amberlite IR – 120 είναι κοκκώδες υλικό.



Σχήμα 3.7: Εργαστηριακά tips (εφαρμόζονται σε μικρο-πιπέτες)

- Χρησιμοποιήθηκαν 10ml απιονισμένου νερού με ρυθμό 3ml/min για το ξέπλυμα δύο ρητινών:

Αυτά τα 10ml απιονισμένου νερού τοποθετήθηκαν σε μία σύριγγα, στο κάτω μέρος της οποίας ήταν συνδεδεμένα τα δύο ενωμένα μεταξύ τους tips (με τον τρόπο που περιγράφεται παραπάνω) που περιείχαν την ρητίνη. Τότε τέθηκε σε λειτουργία ένα χρονόμετρο και με σταθερό ρυθμό 3ml/min άρχισε το ξέπλυμα της πρώτης ρητίνης (η ίδια διαδικασία έγινε και για το ξέπλυμα της δεύτερης ρητίνης).

Τα 10ml, λοιπόν, που περιέχονταν εντός της σύριγγας χρειάζονταν περίπου 3min για να περάσουν μέσα από την ρητίνη.

- Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν 10ml δείγματος, τα οποία

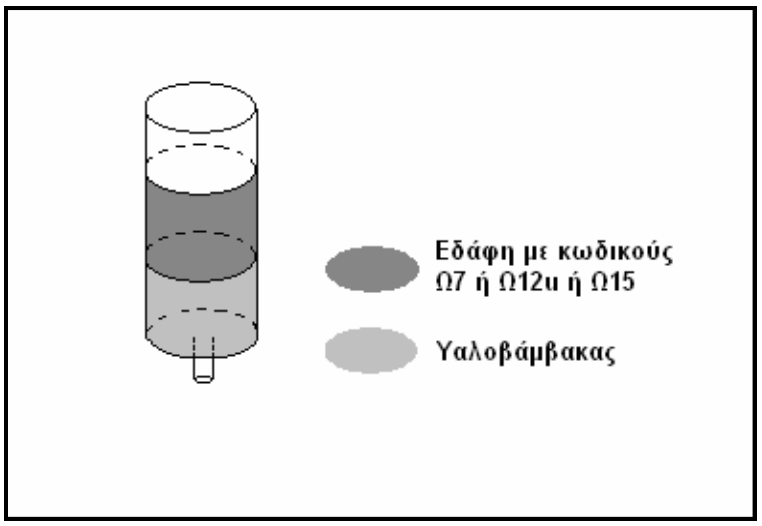
πέρασαν μέσα από τις ρητίνες που ξεπλύθηκαν από το προηγούμενο βήμα, με τον ακόλουθο τρόπο. Τα πρώτα 3ml δείγματος που πέρασαν μέσα από την ρητίνη με σταθερό ρυθμό 3ml/min απορρίφθηκαν. Τα υπόλοιπα 7ml πέρασαν στη συνέχεια από την ίδια ρητίνη πάλι με ρυθμό 3ml/min τα οποία συλλέχθηκαν και ακολούθησε ανάλυση τους από το μηχάνημα ICP - MS.

3.3 Πείραμα σταθεροποίησης χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου (πείραμα στηλών)

Για την διεκπεραίωση αυτού του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 6 εργαστηριακές στήλες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε μία βάση στηλών. Οι στήλες αυτές προσομοίαζαν εδάφη του Ωρωπού όταν αυτά ξεπλένονταν από το νερό της βροχής.

Το σχήμα το στηλών ήταν κυλινδρικό και στο κάτω μέρος τους είχαν ένα στόμιο από το οποίο εξερχόταν το απόσταγμα των στηλών (Σχήμα 3.8). Οι στήλες περιείχαν:

- Περίπου 2cm υαλοβάμβακα για την αποφυγή απόφραξης των στομίων από κόκκους του εδάφους,
- Πάνω από τον υαλοβάμβακα υπήρχαν τα εδάφη με κωδικούς Ω12u ή Ω7 ή Ω15
- Το υπόλοιπο της στήλης ήταν κενό.



Σχήμα 3.8: Απεικόνιση της εργαστηριακής στήλης

Ο υαλοβάμβακας πριν τοποθετηθεί στις στήλες έπρεπε πρώτα να ξεπλυθεί. Για τον λόγο αυτό τοποθετήθηκε πρώτα σε ποτήρι ζέσεως και ξεπλύθηκε 3 φορές με υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια με την βοήθεια μιας σπάτουλας τοποθετήθηκε εντός της στήλης στο σημείο που απεικονίζεται παραπάνω.



Σχήμα 3.9: Εργαστηριακός υαλοβάμβακας

Το ίδιο πείραμα έγινε 3 φορές. Την πρώτη φορά στη στήλη υπήρχε μόνο έδαφος, την δεύτερη φορά υπήρχε αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 1/20 = 0,05 και την τρίτη φορά υπήρχε αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 1/4 = 0,25. Ο σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μηδενικού σθένους (Fe^0). Η επιλογή του συγκεκριμένου τύπου σιδήρου έγινε

γιατί ο σίδηρος οξειδώνεται παρουσία Cr(III). Αυτό συνεπάγεται ότι το σθένος του Fe^0 αυξάνει. Έτσι λοιπόν επιλέχθηκε ο σίδηρος μικρότερου δυνατού σθένους με σκοπό να καλύπτεται το μέγιστο δυνατό εύρος αλλαγής του (δηλαδή από μηδενικού σθένους σίδηρο Fe^0 να έχει την δυνατότητα να οξειδωθεί σε δισθενή σίδηρο Fe^{2+} ή και σε τρισθενή σίδηρο Fe^{3+}). Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του χρωμίου είναι:

$$Cr(VI) + Fe^0 \rightarrow Cr(III) + Fe^{3+}$$
$$CrO_4^{2-} + Fe^0 + 8H^+ \rightarrow Cr(III) + Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

Για την εύρεση της μάζας εδάφους καθώς και της μάζας σιδήρου σε κάθε μία από τις αναλογίες ακολούθησε η παρακάτω διαδικασία:

- **Για την αναλογία των 0,05:**

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{Fe}{soil} = 0{,}05 \;\; (1) \\ soil + Fe = 50gr \Rightarrow Fe = 50gr - (gr)\, soil \;\; (2) \end{array}\right\} \Rightarrow 0{,}05 = \frac{50 - soil}{soil} \Rightarrow 0{,}05 \cdot soil + soil = 50 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow soil = \frac{50}{1{,}05} \Rightarrow soil = 47{,}6gr$$
$$\text{Άρα από } (2) \Rightarrow Fe = 50 - 47{,}6 = 2{,}4gr$$

- **Για την αναλογία των 0,25:**

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{\text{Fe}}{\text{soil}} = 0{,}25 \ (1) \\ \text{soil} + \text{Fe} = 50\text{gr} \Rightarrow \text{Fe} = 50\text{gr} - (\text{gr})\,\text{soil} \ (2)\end{array}\right\} \Rightarrow 0{,}25 = \frac{50 - \text{soil}}{\text{soil}} \Rightarrow 0{,}25 \cdot \text{soil} + \text{soil} = 50 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{soil} = \frac{50}{1{,}25} \Rightarrow \text{soil} = 40\text{gr}$$

$$\text{Άρα από } (2) \Rightarrow \text{Fe} = 50 - 40 = 10\text{gr}$$

Για να ελέγχεται μέσω της επαναληψιμότητας η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων για κάθε τύπο εδάφους και κάθε αναλογία, γινόταν ζύγισμα εδάφους – ρινισμάτων σιδήρου επί 2 φορές. Έτσι προέκυψε ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 3.7: Μάζα εδαφών – ρινισμάτων σιδήρου

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	**ΑΝΑΛΟΓΙΑ**	**Fe^0 (gr)**	**ΕΔΑΦΟΣ (gr)**
Ω12u	0,05	2,4	47,6
Ω12u	0,25	10	40
Ω7	0,05	2,4	47,6
Ω7	0,25	10	40
Ω15	0,05	2,4	47,6
Ω15	0,25	10	40

Αφού, λοιπόν ζυγίστηκαν τα εδάφη και τα ρινίσματα σιδήρου αυτά ανακατεύονταν για αρκετή ώρα με σκοπό τα δείγματα να γίνουν όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή και να μην εμφανίζονται εντός της στήλης περιοχές

διαχωρισμού μεταξύ σιδήρου και εδάφους. Στη συνέχεια τοποθετηθήκαν στις στήλες.

Το επόμενο βήμα που ακολούθησε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν η παρασκευή συνθετικής βροχής. Αυτή παρασκευάστηκε σύμφωνα με τα συστατικά της πραγματικής βροχής της περιοχής όπως και σε αντίστοιχες ποσότητες με τις πραγματικές.

Πίνακας 3.8: Συστατικά συνθετικής βροχής

ΕΝΩΣΕΙΣ	**MAZA (gr)**
$CaSO_4\ 2H_2O$	0,429
$MgCl_2$	0,0282
$NaNO_3$	0,0724
KNO_3	0,0325
$NaCl$	0,0494
$(NH_4)_2SO_4$	0,1198

Επίσης το pH της πραγματικής βροχής έχει βρεθεί ότι είναι στο 5,39 και το pH της συνθετικής βροχής είναι στο 5,5.

Τέλος στις παραπάνω 6 ενώσεις προστέθηκε και μία σταγόνα NaOH 0,2N (N= normality - κανονικότητα, έκφραση συγκέντρωσης).

Αφού παρασκευάστηκε και η συνθετική βροχή ξεκίνησε το πείραμα.

Σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (I)$$

Όπου:

- C_1 = 10ml
- V_1: ο ζητούμενος όγκος, δηλαδή ο όγκος που θα χρησιμοποιηθεί από την αρχική συνθετική βροχή που παρασκευάστηκε, για να δημιουργηθεί η αραιωμένη συνθετική βροχή
- C_2 = 0,1 ml
- V_2 = 1000 ml (είναι ο όγκος της αραιωμένης συνθετικής βροχής που έπρεπε να δημιουργηθεί)

Άρα από (I):

$$10 \cdot V_1 = 0{,}1 \cdot 1000 \Rightarrow V_1 = 10\text{ml}$$

Έτσι ο όγκος συνθετικής βροχής που χρειάζεται για την δημιουργία της αραιωμένης συνθετικής βροχής από τα 250ml στα 1000ml είναι 10ml.
Τα υπόλοιπα 990ml που απομένουν, για να δημιουργηθεί τελικά το διάλυμα με συνολικό όγκο τα 1000ml, ήταν απιονισμένο νερό.

Απ' αυτό το αραιωμένο πλέον διάλυμα των 1000ml καθώς και με την βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου μετριόνταν κάθε φορά 100ml έτσι ώστε να περάσουν μέσα από κάθε μία από τις 6 πειραματικές στήλες.

Ο λόγος για τον οποίο περνούσαν κάθε φορά 100ml από κάθε στήλη ήταν γιατί τα 100ml συνθετικής βροχής προσομοίωναν 100mm βροχής.

Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε για 2 ημέρες. Στα αποστάγματα (νερού - εδάφους) που προέκυπταν κάθε φορά γινόταν διήθηση μέσα από φίλτρο με πόρους 0,45μm. Στη συνέχεια αυτά φυλάσσονταν σε πλαστικά

δοχεία μέχρις ότου να γίνει ο χαρακτηρισμός αυτών των εδαφών ως προς το εξασθενές χρώμιο.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των εδαφών ως προς το εξασθενές χρώμιο ονομάζεται 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method (8023). Η μέθοδος αυτή όμως λόγω παρεμποδίσεων δε μπόρεσε να δώσει τα τελικά αποτελέσματα για την συγκέντερωση του χρωμίου που εκροφόταν από τον κάθε τύπο εδάφους στο νερό, γι' αυτό έγινε και περαιτέρω ανάλυση των εκχυλισμάτων των στηλών από το μηχάνημα ICP – MS από το οποίο πάρθηκαν και τα τελικά αποτελέσματα για την συγκέντρωση του χρωμίου (αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method (8023) ακολουθεί στο παράρτημα Α).

3.4 Καμπύλη εκρόφησης χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH – Πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption)

Στο πείραμα αυτό μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του χρωμίου στο διάλυμα συναρτήσει τεσσάρων διαφορετικών τιμών pH (συγκεκριμένα σε pH 5.5, 6.5, 7.5, 8.5).

Τα δείγματα εδάφους με κωδικούς Ω8 και Ω15 ήταν αυτά στα οποία εξελίχθηκε η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία.

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν:

- 1gr δείγμα εδάφους (οι ακριβείς μάζες που ζυγίστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.9)
- 20ml $NaNO_3$ 0,01M

Μετά την παρασκευή των διαλυμάτων έγινε ρύθμιση του pH τους σε τιμές: 5.5, 6.5, 7.5, 8.5

Για κάθε pH παρασκευάζονταν δύο διαλύματα για να ελέγχεται μέσω της επαναληψιμότητας η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Μετά την παρασκευή των διαλυμάτων η ρύθμιση του pH τους έγινε, με την προσθήκη αραιών διαλυμάτων 0,1N NaOH και 0,1N HNO_3 (οι ακριβείς τιμές των pH των διαλυμάτων φαίνονται στον πίνακα 3.9). Στην συνέχεια όλα τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μηχάνημα ανάδευσης σε 200rpm για 5days.

Κάθε μέρα τα pH των διαλυμάτων παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλονταν και έτσι γινόταν καθημερινά ρύθμισή τους στα επιθυμητά pH. Ο λόγος για τον οποίο γινόταν ρύθμιση του pH ήταν για να μπορεί να μετρηθεί μετά το πέρας των 5 ημερών από το ICP-MS η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου που θα εκροφόταν σε κάθε τιμή pH.

Μετά το πέρας των 5 ημερών ακολούθησε διήθηση των διαλυμάτων και στη συνέχεια ανάλυση τους από το ICP-MS. Τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από το ICP - MS θα αναφέρονται σε συγκέντρωση ολικού χρωμίου που θα έχει το νερό του υπόγειου υδροφορέα από την διαδικασία εκρόφησης του από το έδαφος. Οι τιμές των συγκεντρώσεων χρωμίου που θα προκύψουν μπορούν να μετατραπούν σε ποσότητες χρωμίου ανά kg εδάφους με απλή μέθοδο των τριών.

Πίνακας 3.9: Παρουσίαση μαζών εδαφών

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ pH	ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ pH	ΜΑΖΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΠΟΥ ΖΥΓΙΣΤΗΚΕ (gr)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΔΙΑΛ/ΤΩΝ (days)
Ω15	5,5	5,50	10,048	5
		5,58	10,067	
	6,5	6,59	10,074	
		6,58	10,064	
	7,5	7,52	10,041	
		7,48	10,068	
	8,5	8,50	10,021	
		8,60	10,241	
Ω8	5,5	5,60	10,000	
		5,54	10,124	
	6,5	6,40	10,084	
		6,49	10,146	
	7,5	7,52	10,373	
		7,54	10,353	
	8,5	8,40	10,005	
		8,48	10,023	

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

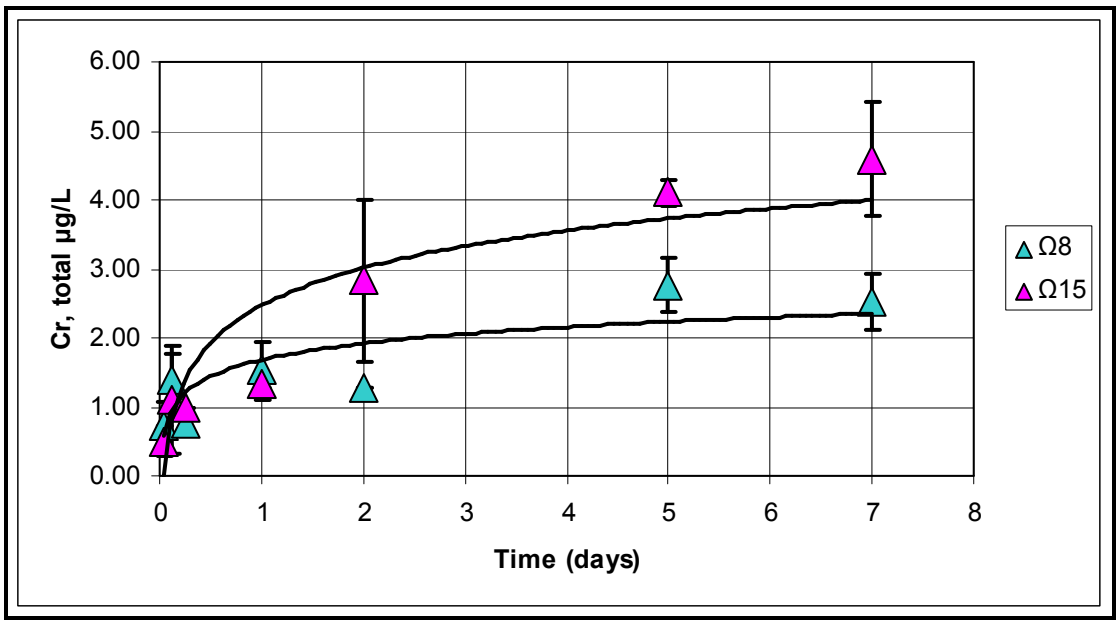
4.1 Κινητικότητα χρωμίου – κινητικό πείραμα Εκρόφησης – τύπου Batch (πειράματα διαλείποντος έργου)

Τα αποτελέσματα του ICP-MS για την κινητικότητα του χρωμίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, 4.1:

Πίνακας 4.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS για τα εδάφη με κωδικούς Ω8 και Ω15

ΧΡΟΝΟΣ (hr)	ΧΡΟΝΟΣ (days)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (μg/L)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ Ω15 (μg/L)
1	0,042	0,73	0,50
3	0,125	1,38	1,10
6	0,250	0,76	0,99
24	1,000	1,52	1,32
42	2,000	1,27	2,83
120	5,000	2,76	4,10
168	7,000	2,51	4,58

Το σχήμα που προκύπτει βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση του ICP-MS (πίνακας 4.1) είναι το ακόλουθο:



Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση κινητικότητας χρωμίου στα εδάφη Ω8 και Ω15

Τα εδάφη Ω8 και Ω15 συμπεριφέρονται κατά τον ίδιο τρόπο. Η μόνη διαφορά είναι ότι η καμπύλη που περιγράφει την συμπεριφορά του εδάφους Ω15 έχει μεγαλύτερη κλίση, δηλαδή είναι πιο απότομη από την καμπύλη που περιγράφει το έδαφος με κωδικό Ω8. Αυτό σημαίνει ότι οι μεταβολές του μεγέθους των συγκεντρώσεων ανά τον χρόνο για την καμπύλη Ω15 θα είναι πιο απότομες από αυτές της καμπύλης Ω8.

Από το σχήμα 4.1 το ολικό χρώμιο κατά το πρώτο μέρος των καμπυλών φαίνεται να εκροφάται με μεγάλη ταχύτητα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο νερό. Στην συνέχεια παρατηρείται ότι ο ρυθμός εκρόφησης χρωμίου από το έδαφος στο νερό αρχίζει να επιβραδύνεται συνεχώς και οι συγκεντρώσεις που εκροφόνται ανά τον χρόνο τείνουν να γίνουν σταθερές. Στο τελευταίο μέρος της κάθε καμπύλης (από την πέμπτη ημέρα και μετά) φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου που ανιχνεύει το ICP-MS στο νερό του υπόγειου υδροφορέα έχουν σχεδόν σταθεροποιηθεί.

Αποτέλεσμα αυτού ήταν ότι με το πέρασμα των ημερών τα εδάφη άρχισαν να δίνουν τις διαθέσιμες ποσότητες χρωμίου στην έκπλυση από το νερό. Από την πέμπτη ημέρα και μετά τα εδάφη είχαν εκχυλίσει τις ποσότητες χρωμίου που περιείχαν με αποτέλεσμα να φαίνεται στο σχήμα αυτή η σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου που ανίχνευε το ICP-MS. Το έδαφος Ω15 φαίνεται ότι απελευθερώνει με υψηλότερο ρυθμό ποσότητες χρωμίου, γεγονός που μπορεί να σχετίζεται με τα φυσικά χαρακτηριστικά του ίδιου του εδάφους όπως είναι το μέγεθος των κόκκων καθώς και την ορυκτολογία τους, τα οποία δεν αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

Η κινητική που ακολουθούν οι παραπάνω καμπύλες είναι κινητική πρώτης τάξης για αντιδραστήρα Batch διαλείποντος έργου. Δηλαδή:

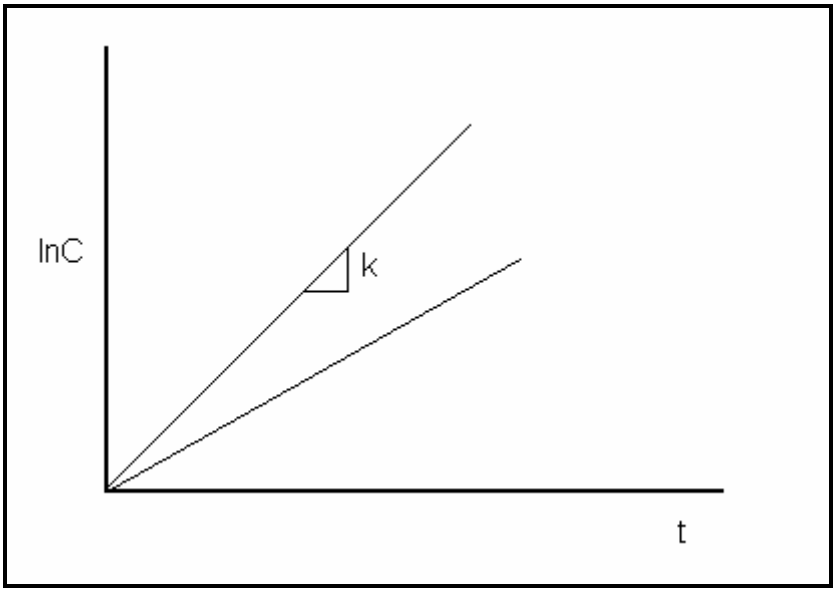
$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow C = C_0 \cdot e^{k \cdot t} \Rightarrow \ln C = \ln C_0 + k \cdot t$$

Όπου:

k : Ο ρυθμός της κινητικής της αντίδρασης (1/day) και

t : Ο χαρακτηριστικός χρόνος της αντίδρασης (t=1/k)

Το γράφημα που περιγράφει θεωρητικά την παραπάνω σχέση είναι:

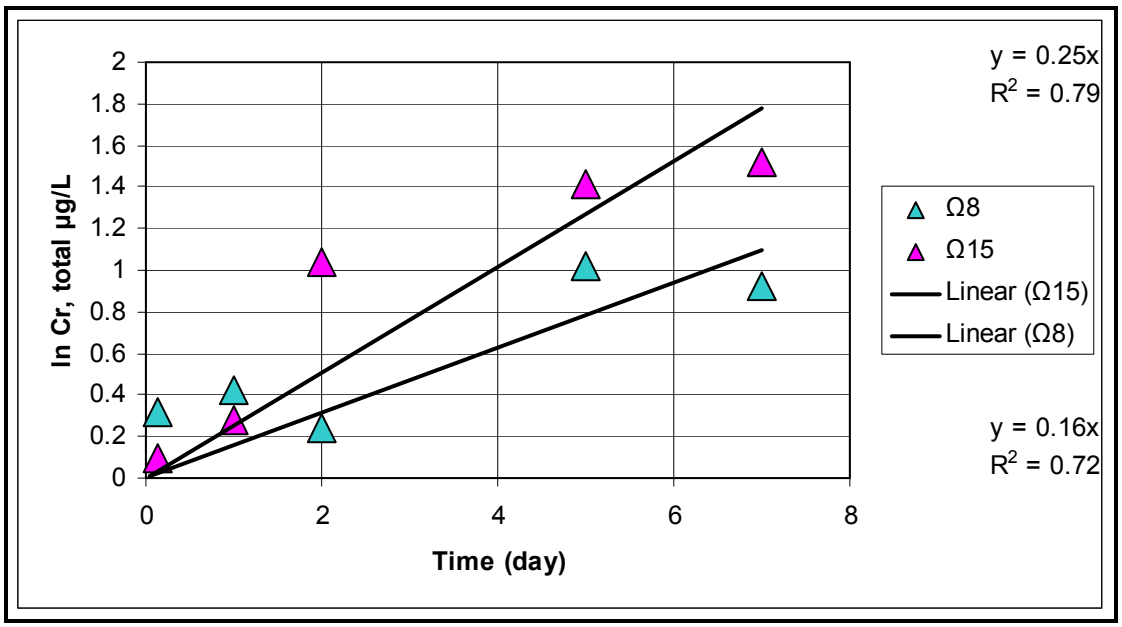


Σαν αντιδραστήρας Batch προσομοιάζεται το πλαστικό δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκεται το δείγμα (έδαφος-νερό) στο οποίο πραγματοποιούνται και όλες οι αντιδράσεις στις οποίες οφείλεται η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στο νερό. Όλες αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ανάδευσης των δειγμάτων στα διάφορα χρονικά διαστήματα που έχουν επιλεχθεί. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου γίνονταν μία και μόνο φορά στο τέλος του κάθε χρονικού διαστήματος (πείραμα διαλείποντος έργου).

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο αναγράφονται τα ln των τιμών των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα εδάφη με κωδικούς Ω8 και Ω15 καθώς και το διάγραμμα ολικού χρωμίου ανά ημέρα που προκύπτει με βάση τον πίνακα αυτό. Αυτό το διάγραμμα έχει δημιουργηθεί με μαθηματικό μετασχηματισμό y'=lny με σκοπό την όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων με ευθεία γραμμή. Ως y χρησιμοποιούνται οι τιμές της δεύτερης και τρίτης στήλης του πίνακα 4.1 και y' είναι το ln αυτών των τιμών. Οι τιμές του άξονα x'x παραμένουν οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.2: Μετασχηματισμένος πίνακας τιμών του άξονα y του σχήματος 4.1

ΧΡΟΝΟΣ (days)	**ln ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (μg/L)**	**ln ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ Ω15 (μg/L)**
0,042	-0,317	-0,683
0,125	0,320	0,092
0,250	-0,278	-0,012
1,000	0,420	0,278
2,000	0,239	1,041
5,000	1,016	1,412
7,000	0,920	1,522



Σχήμα 4.2: Γραφική απεικόνιση κινητικότητας χρωμίου στα εδάφη Ω8 και Ω15 με μαθηματικό μετασχηματισμό y'=lny.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τις παραπάνω ευθείες είναι οι:

$y = 0{,}16x$ για το έδαφος με κωδικό Ω8

$y = 0{,}25x$ για το έδαφος με κωδικό Ω15

Συσχετίζοντας τις παραπάνω σχέσεις με τη σχέση:

$$\ln C = kt$$

παρατηρείται ότι οι συντελεστές 0,16/day και 0,25/day δείχνουν τον ρυθμό με τον οποίο εκροφάται το χρώμιο από το έδαφος στο νερό ή αλλιώς την κινητική της αντίδρασης k η οποία ουσιαστικά προκύπτει από την κλίση της κάθε ευθείας. Γνωρίζοντας ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος της αντίδρασης ισούται με:

$$t = \frac{1}{k}$$

προκύπτει ότι:

$$t = \frac{1}{0{,}16} \approx 6\ \text{days} \quad \text{και}$$

$$t = \frac{1}{0{,}25} = 4\text{days}$$

Άρα ο χαρακτηριστικός χρόνος αντίδρασης είναι από 4 έως 6 ημέρες.

Οι συντελεστές συσχέτισης αντίστοιχα είναι R^2= 0,72 και R^2= 0,79. Αυτοί οι συντελεστές δείχνουν πόσο κοντά στα πραγματικά αποτελέσματα είναι οι ευθείες που δημιουργήθηκαν. Φαίνεται λοιπόν ότι το γραμμικό μοντέλο ταυτίζεται αρκετά με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 4.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS για το έδαφος Ω8 μετά από ανάδευση 5 ημέρες

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	**ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ**	**μg/L**
ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (5days a)	Ω8 (5days a)	3,41
Cr(VI) ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ω8(5days a) ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΡΗΤΙΝΗ	Ω8_IR(5days a)	1,70
Cr(III) ΤΟΥ Spike ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (5days a)	-	49
Cr(VI) ΤΟΥ Spike ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (5days a)	-	49
Cr(VI) ΤΟΥ Spike ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ω8 (5days a) ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΡΗΤΙΝΗ	Ω8_IR_spike(5days a)	51

Από σύγκριση των δύο πρώτων γραμμών του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι το ολικό χρώμιο που μετρήθηκε από το ICP-MS για το έδαφος με κωδικό Ω8 (5days α) ήταν 3,41ppb και ταυτόχρονα για το δείγμα με κωδικό Ω8_IR(5days α) ήταν 1,70ppb. Αυτό συνεπάγεται ότι η τιμή της συγκέντρωσης που βρέθηκε για το δείγμα Ω8_IR(5days α) καταρχήν αναφέρεται σε συγκέντρωση Cr(VI) αφού είναι το δείγμα που είχε περάσει από την ρητίνη. Επιπλέον παρατηρείται ότι η μισή συγκέντρωση από την αρχική είναι Cr(VI) ενώ η υπόλοιπη είναι Cr(III).

Η συγκέντρωση του Cr(III) καθώς και του Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του διαλύματος spike ήταν 49ppb για το καθένα (πίνακας 3.8). Η τελική συγκέντρωση του Cr(VI) που μετρήθηκε από το ICP-MS ήταν 51ppb. Η απόκλιση που παρατηρείται από τα 49ppb που είχαν τοποθετηθεί αρχικά στο διάλυμα, έως τα 51ppb οφείλεται στα 1,70ppb Cr(VI) που ανιχνεύθηκαν από το ICP-MS για το δείγμα Ω8_IR(5days α). Από την τιμή που έδωσε το ICP-MS απορρέει το συμπέρασμα ότι η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ανταποκρίνεται πλήρως στις απαιτήσεις για απομάκρυνση ολόκληρης της συγκέντρωσης Cr(III) και τελικά μέτρησης μόνο της συγκέντρωσης του Cr(VI). Η ρητίνη δοκιμάστηκε έως και για αρχική τιμή συγκέντρωσης Cr(III) 50ppb και απεδείχθει ικανή για την ολική απομάκρυνση έως και αυτής της τιμής συγκέντρωσης του Cr(III).

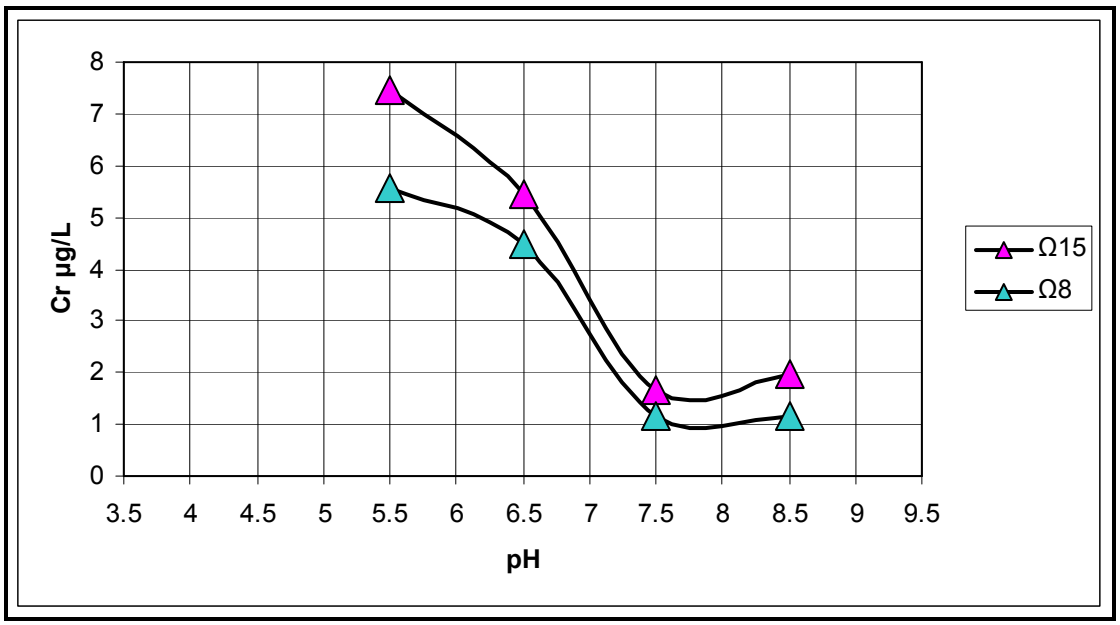
4.2 Καμπύλη εκρόφησης χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH – Πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption)

Τα αποτελέσματα που έδωσε το μηχάνημα ICP-MS σε διάφορες τιμές pH για την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα υπό μελέτη εδάφη είναι αυτά που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS σε διάφορες τιμές pH

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	**ΤΙΜΕΣ pH**	**ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (μg/L)**
Ω15	5,5	7,46
	6,5	5,47
	7,5	1,67
	8,5	1,97
Ω8	5,5	5,57
	6,5	4,49
	7,5	1,15
	8,5	1,17

Η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων ακολουθεί στο σχήμα 4.3:



Σχήμα 4.3: Γραφική παράσταση μεταβολής του ολικού χρωμίου με κάθε αλλαγή του pH

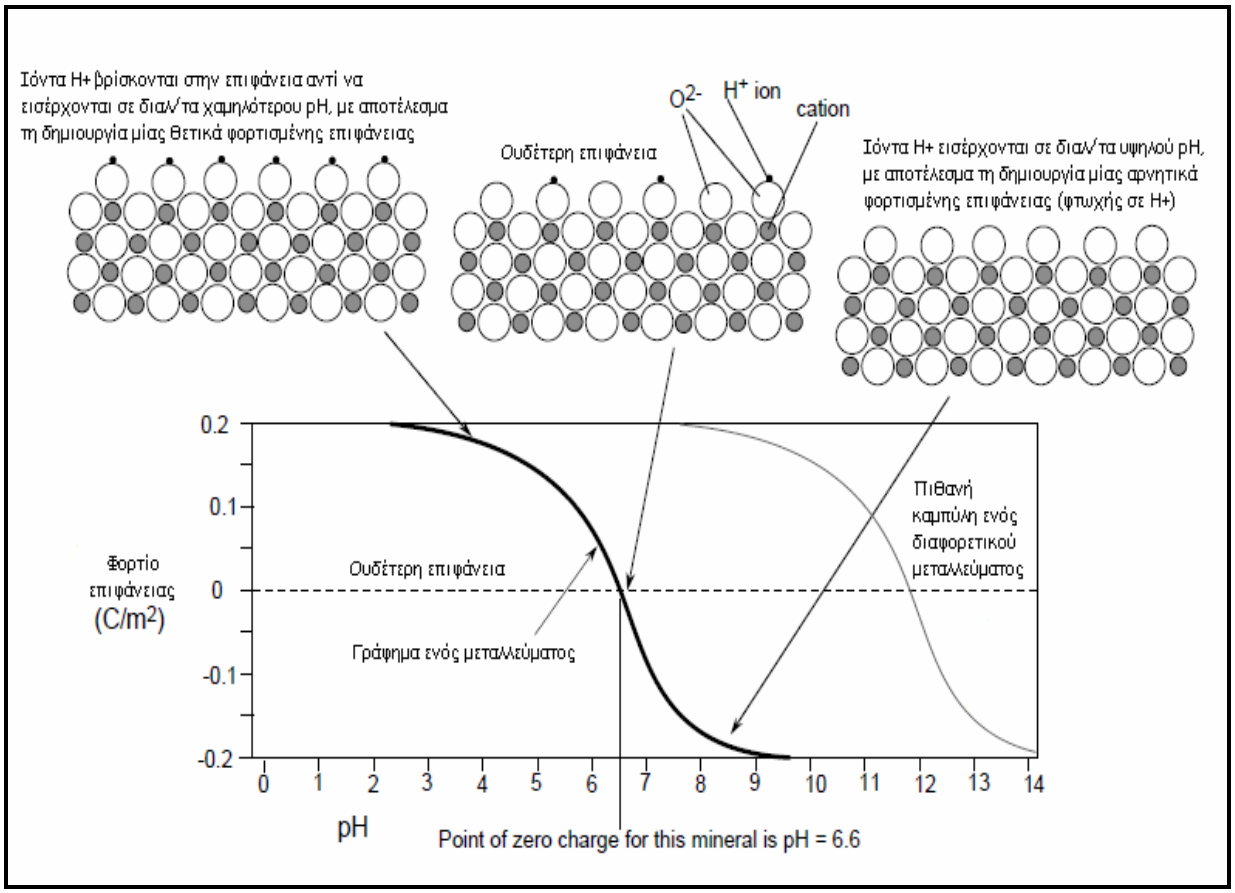
Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται αλλαγή της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου με κάθε αλλαγή της τιμής του pH. Παρατηρείται λοιπόν ότι υπάρχει αύξηση της εκρόφησης του χρωμίου σε χαμηλές τιμές του pH ενώ μείωση των συγκεντρώσεων του χρωμίου σε αλκαλικά pH. Έτσι η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση ολικού χρωμίου με το pH είναι αντιστρόφως ανάλογη, δηλαδή όσο αυξάνει η τιμή του pH μειώνεται η τιμή της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου.

Σε υψηλές τιμές του pH (αλκαλικά pH) οι κόκκοι του εδάφους φορτίζονται αρνητικά. Δηλαδή, όταν οι κόκκοι του εδάφους έρθουν σε επαφή με νερό αλκαλικού pH (που σημαίνει ότι αυτό θα έχει μικρή συγκέντρωση H^+ και μεγάλη συγκέντρωση OH^-), τότε υπάρχει τάση τα H^+ που περιέχουν οι κόκκοι να μεταφέρονται στο νερό.

Αυτό συμβαίνει λόγω μεταφοράς μάζας κατά την οποία η κατεύθυνση των H^+ γίνεται από τους κόκκους στο νερό και όχι το αντίθετο λόγω του ότι η κίνηση

γίνεται πάντα από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς τη μικρότερη. Αυτό ισχύει όσον αφορά το προς πια κατεύθυνση θα κινηθούν τα H^+. Τώρα, ο λόγος για τον οποίο κινούνται τα H^+ και όχι τα OH^- είναι όπως έχει προειπωθεί ότι σε αλκαλικά pH οι κόκκοι του εδάφους φορτίζονται αρνητικά. Αυτό το αρνητικό φορτίο το αποκτούν λόγω της συγκέντρωσης των OH^- που περιέχουν (αυτά έχουν αρνητικό φορτίο).

Σε χαμηλές τιμές του pH (όξινα pH) οι κόκκοι του εδάφους έχουν θετικό φορτίο. Δηλαδή, όταν οι κόκκοι του εδάφους έρθουν σε επαφή με νερό όξινου pH (που σημαίνει ότι αυτό θα έχει μικρή συγκέντρωση OH^- και μεγάλη συγκέντρωση H^+), τότε υπάρχει τάση τα OH^- που περιέχουν οι κόκκοι να μεταφέρονται στο νερό.



Σχήμα 4.4: Γράφημα του σημείου με μηδενικό φορτίο για το συγκεκριμένο μετάλλευμα

Γνωρίζοντας τώρα ότι το φορτίο του Cr(VI), το οποίο στο νερό είναι με τη μορφή CrO_4^{-2} , είναι αρνητικό αναμένεται ότι αυτό θα βρεθεί στο γράφημα των pH (σχήμα 4.3), στα αλκαλικά pH δηλαδή από τιμή pH 7 και πάνω. Αυτό θα συμβαίνει γιατί στα αλκαλικά pH οι κόκκοι φορτίζονται αρνητικά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται απωθητικές δυνάμεις μεταξύ του CrO_4^{-2} και των κόκκων λόγω του ότι έχουν τα ίδια φορτία (αρνητικά). Το αποτέλεσμα από αυτό είναι το CrO_4^{-2} να μεταφέρεται τελικά στο νερό. Με βάση αυτό και παρατηρώντας το σχήμα 4.3 φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του CrO_4^{-2} στα εδάφη που μελετήθηκαν ήταν μικρότερες από τις συγκεντρώσεις του Cr(III) το οποίο σε όξινα pH όπου αναμενόταν και να βρεθεί λόγω του θετικού του, φορτίου είναι σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απ' αυτές του CrO_4^{-2}.

Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από την χρήση της ρητίνης ιοντοανταλλαγής Amberlite IR-120 για pH 7 στο δείγμα με κωδικό Ω8 (5days α) που προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Σε pH 7 και με τη χρήση της ρητίνης φάνηκε ότι το χρώμιο που εκροφήθηκε ήταν σε ποσοστό 50% Cr(III) και το υπόλοιπο Cr(VI). Έτσι στις χαμηλές τιμές του pH (όξινα pH) είναι δυνατό να γίνεται εκρόφηση Cr(III) και έτσι να παρουσιάζονται οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου που φαίνονται και στο σχήμα 4.3. Αυτό ενισχύεται και από το γεγονός που αναφέρεται προηγουμένως, δηλαδή ότι σε χαμηλές τιμές του pH οι κόκκοι φορτίζονται θετικά άρα εάν υπάρχει εξασθενές χρώμιο (CrO_4^{2-}) τότε αυτό δεν θα εκροφηθεί αλλά θα παραμείνει προσροφημένο στους κόκκους του εδάφους λόγω έλξης του από τους θετικά φορτισμένους εδαφικούς κόκκους.

Βάσει των παραπάνω απορρέει τελικά το συμπέρασμα ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου σε χαμηλά pH, που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3, είναι πιθανόν κατά μεγάλο ποσοστό συγκεντρώσεις Cr(III) και όχι συγκεντρώσεις Cr(VI), για τις οποίες υπάρχει και ανησυχία ως προς τις επιπτώσεις που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία. Το Cr(III) πιθανόν εκροφάται από ορυκτά όπως είναι ο χρωμίτης, δηλαδή οι αντιδράσεις που παίζουν ρόλο σε αυτή τη διαδικασία είναι αντιδράσεις διαλυτοποίησης του χρωμίτη που όπως δείχνει η βιβλιογραφία γίνονται σχετικά γρήγορα σε σχέση με άλλες αντιδράσεις όπως η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI).

4.3 Πείραμα σταθεροποίησης χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου

Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την φασματοφωτομετρική μέθοδο 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method (8023) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων από φωτομέτρηση των δειγμάτων στα 540nm

ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΒΑΡΟΥΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ - ΣΙΔΗΡΟΥ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΙΣ			ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr(VI) mg/L
		ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ-ΣΚΟΝΗΣ	ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ – ΣΚΟΝΗΣ	ΟΛΙΚΗ	
Ω12u	0,05	0,028	0,008	0,02	0,013
Ω12u	0,25	0,013		0,005	0,0033
Ω7	0,05	0,005		-0,003	-0,002
Ω7	0,25	0,001		-0,007	-0,0046
Ω15	0,05	0,014		0,006	0,0039
Ω15	0,25	0,021		0,013	0,0085

Τα αρνητικά πρόσημα των συγκεντρώσεων και απορροφήσεων που φαίνονται παραπάνω δεν έχουν καμία φυσική σημασία (επειδή είναι ουσιαστικά κάτω από τα όρια ανίχνευσης).

Η μετατροπή των τιμών των ολικών απορροφήσεων (που φαίνονται στην στήλη 6 του παραπάνω πίνακα) σε συγκεντρώσεις Cr(VI), στήλη 7, έγινε μέσω του τύπου:

$$\text{Abs} = 1{,}538 \cdot \text{concentration} \Rightarrow \text{concentration} = \frac{\text{Abs}}{1{,}538}$$

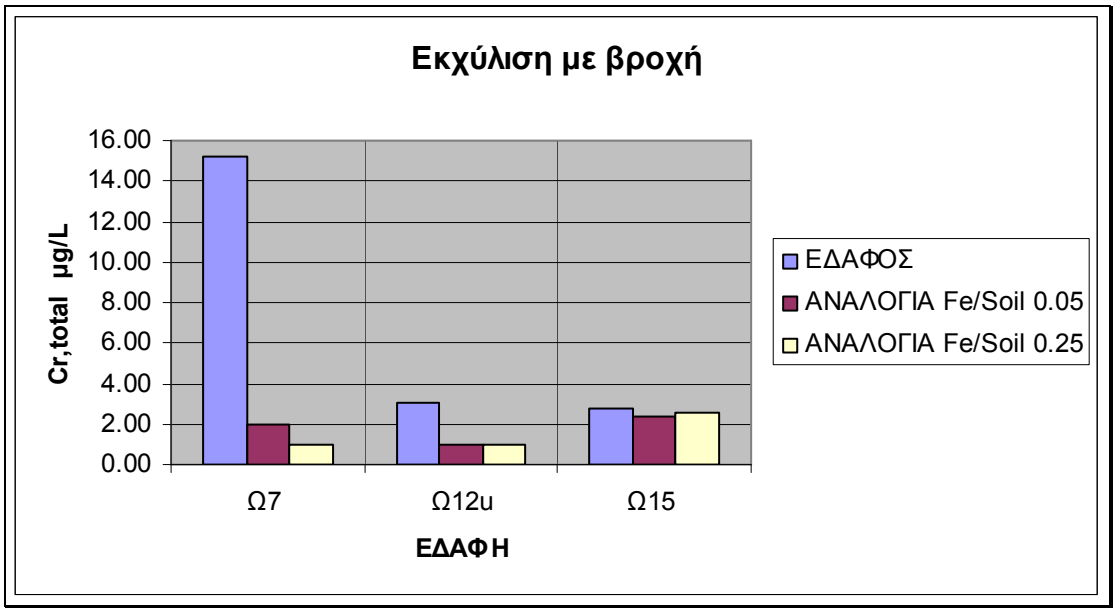
Όπως είναι φανερό από τα αποτελέσματα της μεθόδου 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method (8023) η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που προκύπτει είναι κάτω των ορίων που μπορεί να ανιχνεύσει αυτή η μέθοδος. Για τον λόγο αυτό έγινε ανάλυση των δειγμάτων από το ICP – MS τα αποτελέσματα του οποίου παρουσίαζονται ακολούθως.

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου που ανιχνεύθηκαν από το ICP-MS στην έξοδο των στηλών στις οποίες πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με νερό βροχής.

Στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιήθηκαν στήλες οι οποίες περιείχαν έδαφος ή αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,05 ή αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,25.

Πίνακας 4.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS από εκχύλιση στηλών με νερό συνθετικής βροχής

	ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	**ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (μg/L)**
ΕΔΑΦΟΣ	Ω7	15,19
	Ω12u	3,07
	Ω15	2,75
ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ/ ΕΔΑΦΟΥΣ 0,05	Ω7	1,95
	Ω12u	0,94
	Ω15	2,40
ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ/ ΕΔΑΦΟΥΣ 0,25	Ω7	1,01
	Ω12u	1,01
	Ω15	2,60



Σχήμα 4.5: Συγκριτικό διάγραμμα σταθεροποίησης χρωμίου με και χωρίς προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου από εκχύλιση με νερό βροχής

Με βάση το παραπάνω σχήμα μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

<u>Για το έδαφος με κωδικό Ω7:</u>

- Από εκχύλιση με βροχή της στήλης που περιείχε μόνο έδαφος παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου που ανιχνεύθηκαν στην έξοδο της στήλης, δηλαδή στο εκχύλισμα, είναι της τάξης των 15μg/L. Αυτό σημαίνει ότι το έδαφος περιέχει ποσότητες χρωμίου οι οποίες είναι διαθέσιμες μετά από έκπλυση με βρόχινο νερό.
- Για αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,05 φαίνεται ότι η συγκέντρωση χρωμίου στην έξοδο της στήλης είναι πολύ μικρότερη απ' αυτήν που παρατηρήθηκε στην περίπτωση όπου στην στήλη υπήρχε μόνον έδαφος και καθόλου ρινίσματα σιδήρου. Αυτή η διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού χρωμίου στην έξοδο των υπό μελέτη στηλών οφείλεται στο γεγονός ότι ο σίδηρος έχει την

ικανότητα να κατακρατά μέρος του χρωμίου Πιο συγκεκριμένα αν στο έδαφος υπήρχε εξ αρχής εξασθενές χρώμιο αυτό ανάχθηκε σε τρισθενές χρώμιο και στη συνέχεια προσροφήθηκε από το σίδηρο. Αν πάλι εξ αρχής το χρώμιο που υπήρχε στο έδαφος ήταν στην τρισθενή του μορφή τότε αυτό προσροφήθηκε κατευθείαν από το σίδηρο.

- Για αναλογία ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,25 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο εκχύλισμα που μελετάται είναι ελάχιστα μικρότερη από αυτήν της αναλογίας σιδήρου/ εδάφους 0,05. Τα παραπάνω δείχνουν ότι ακόμα και η αναλογία σιδήρου/ εδάφους 0,05 είναι ικανή να κατακρατήσει το χρώμιο το οποίο είναι εκχυλίσιμο.
- Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δείχνουν ότι το έδαφος Ω7 έχει τη μικρότερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου (από την έκθεση για το Δήμο Ωρωπού) παρόλα αυτά ελευθέρωσε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr με την έκπλυση με νερό βροχής συγκρινόμενο και με τα άλλα δύο εδάφη που μελετήθηκαν (Ω12u, Ω15). Τα παραπάνω δείχνουν πιθανόν ότι στο έδαφος Ω7 το χρώμιο βρίσκεται σε διαφορετικές θέσεις στο έδαφος οι οποίες συγκρατούν το χρώμιο με λιγότερο ισχυρές δυνάμεις σε σχέση με τα άλλα εδάφη που μελετήθηκαν (άρα είναι περισσότερο διαθέσιμο στην εκρόφηση)

<u>Για το έδαφος με κωδικό Ω12u:</u>

- Η συγκέντρωση ολικού χρωμίου που προκύπτει στο εκχύλισμα των στηλών που περιέχουν μόνον έδαφος είναι πολύ μικρότερη από αυτή που φαίνεται για το έδαφος Ω7. Παρατηρώντας όμως από την χημική ανάλυση (με ICP-MS) των εδαφών που μελετώνται φαίνεται ότι το έδαφος Ω12u περιέχει πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου απ' ότι το έδαφος Ω7 (Πίνακας 3.2). Αυτό πιθανόν συνδέεται με πιο ισχυρή συγκράτηση του Cr στο έδαφος. Τα παραπάνω μπορεί να

συμβαίνουν εφόσον το Cr είναι με τη μορφή Cr (III) σε ορυκτά όπως το χρωμίτη ή άλλα σύνδρομα των υπερβασικών όπως σερπεντίνης, πυρόξενοι κ.α. Για την αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,05 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση ολικού χρωμίου μειώνεται ακόμη περισσότερο.

- Για την αναλογία βάρους ανάμιξης σιδήρου/ εδάφους 0,25 το ποσοστό του χρωμίου που εκχυλίζεται είναι το ίδιο με την αναλογία σιδήρου/ εδάφους 0,05.

Για το έδαφος με κωδικό Ω15:

Το χρώμιο που εκπλύθηκε με την εφαρμογή του βρόχινου νερού είναι στις ίδιες συγκεντρώσεις όπως και στο έδαφος Ω12u. Το έδαφος Ω15 παρουσιάζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου σε σχέση με το Ω12u παρόλα αυτά το έδαφος Ω15 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το έδαφος Ω12u. Παρατηρείται ότι η διαφορά μεταξύ των τριών περιπτώσεων που εξετάζονται (μόνον έδαφος, αναλογία ανάμιξης 0,05 και αναλογία ανάμιξης 0,25) είναι πολύ μικρή.

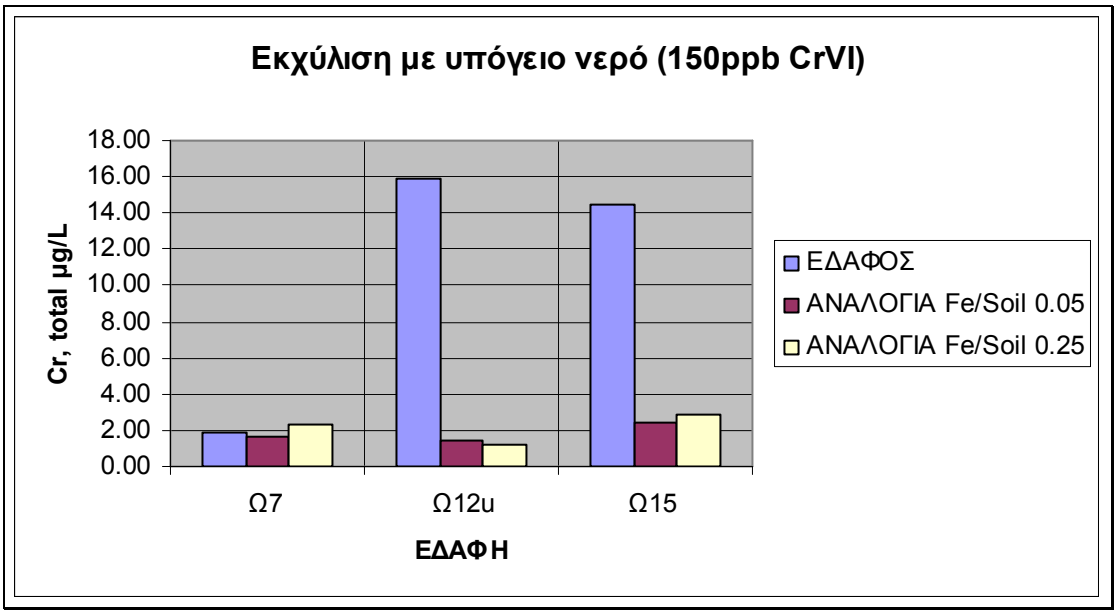
Τέλος για όλους τους παραπάνω τύπους εδαφών παρατηρείται επίσης ότι και στην αναλογία των 0,05 αλλά και στην αναλογία των 0,25 η συγκέντρωση χρωμίου στην έξοδο των στηλών είναι σχεδόν ίδια. Αυτό συνεπάγεται ότι κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου στο πεδίο η αναλογία των 0,05 σιδήρου/ εδάφους θα ήταν ικανή να κατακρατήσει τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση χρωμίου και δε θα υπήρχε λόγος να τοποθετηθεί στο έδαφος μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου (δηλαδή από την αναλογία των 0,25).

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε αυτή τη φορά για εκχύλιση με νερό του υπόγειου υδροφορέα στο οποίο είχε προστεθεί γνωστή συγκέντρωση Cr(VI) 150ppb. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από

αυτή την διαδικασία παρουσιάζονται υπό την μορφή πίνακα καθώς και σχηματικά.

Πίνακας 4.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του ICP-MS από εκχύλιση στηλών με νερό του υπόγειου υδροφορέα που περιέχει επιπλέον 150ppb Cr(VI)

	ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	**ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (μg/L)**
ΕΔΑΦΟΣ	Ω7	1,88
	Ω12u	15,86
	Ω15	14,48
ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ/ ΕΔΑΦΟΥΣ 0,05	Ω7	1,60
	Ω12u	1,42
	Ω15	2,40
ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ/ ΕΔΑΦΟΥΣ 0,25	Ω7	2,34
	Ω12u	1,22
	Ω15	2,85



Σχήμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα σταθεροποίησης χρωμίου με και χωρίς προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου από εκχύλιση με νερό υπόγειου υδροφορέα συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 150ppb

Σ' αυτή την περίπτωση στα εδάφη Ω7, Ω12u και Ω15 προστέθηκε Cr(VI) γνωστής συγκέντρωσης 150μg/L. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε να γίνει προσθήκη Cr(VI) αυτής της συγκέντρωσης και όχι κάποιας άλλης ήταν επειδή είχε παρατηρηθεί στην ευρύτερη περιοχή του Ωρωπού ότι τα 150μg/L ήταν κοντά στη μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου στα υπόγεια νερά (190 μg/L) . Έτσι έγινε έλεγχος της συμπεριφοράς των εδαφών στην περίπτωση που αυτά έρθουν σε επαφή με την μεγαλύτερη δυνατή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το σχήμα 4.5 είναι:

<u>Για το έδαφος με κωδικό Ω7:</u>

- Στις στήλες που περιείχαν μόνον έδαφος φαίνεται ότι η συγκέντρωση στην έξοδο της στήλης είναι της τάξης των 2,5μg/L περίπου. Αυτό σημαίνει ότι το έδαφος από μόνο του έχει την ικανότητα να κατακρατά σημαντικές ποσότητες χρωμίου με αποτέλεσμα στο νερό

που ξεπλένει αυτό το έδαφος να παρατηρούνται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

- Στις στήλες που περιείχαν και ρινίσματα σιδήρου σε αναλογίες 0,05 αλλά και 0,25 δεν παρατηρείται καμιά σημαντική διαφορά στην κατακράτηση του Cr (VI) . Δηλαδή και σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν σχεδόν ίδια με αυτή που βρέθηκε στις στήλες που περιείχαν μόνον έδαφος. Άρα σε αυτήν την περίπτωση εδάφους δεν χρειάζεται η χρήση ρινισμάτων σιδήρου ακόμα και στην περίπτωση ύδρευσης με ρυπασμένο νερό.

Από τα παραπάνω απορρέουν διάφορα συμπεράσματα για τον συγκεκριμένο τύπο εδάφους.

Το έδαφος κατακρατά συγκεντρώσεις χρωμίου αυτό συνεπάγεται ότι αυτό το χρώμιο είτε προσροφάτε στους κόκκους αργιλικών πετρωμάτων του εδάφους σαν ανιόν Cr(VI) είτε ότι αυτό ανάγεται πρώτα σε Cr(III) και στη συνέχεια προσροφάται σε οξείδια σιδήρου ή οξείδια μαγγανίου που πιθανόν υπάρχουν στα εδάφη.

<u>Για το έδαφος με κωδικό Ω12u:</u>

- Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση το ίδιο το έδαφος κατακρατά μεγάλες ποσότητες χρωμίου με αποτέλεσμα στην έξοδο των στηλών που περιέχουν μόνον έδαφος να ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης των 16μg/L. Οι μικρές συγκεντρώσεις Cr που απελευθερώνονται από την στήλη πιθανόν δείχνουν ότι το έδαφος έφτασε στο σημείο κορεσμού σχετικά με την ικανότητα κατακράτησης του.

- Στις στήλες που περιέχουν και ρινίσματα σιδήρου παρατηρείται ότι η συγκέντρωση είναι ακόμη χαμηλότερη και της τάξης περίπου του 1-3 μg/L.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι και πάλι το έδαφος πιθανόν να περιέχει είτε αργιλικά πετρώματα στα οποία προσροφάται το Cr(VI) είτε οξείδια μετάλλων. Επιπλέον παρατηρείται ότι όταν γίνεται προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου τότε η συγκέντρωση χρωμίου χαμηλώνει ακόμη περισσότερο γιατί μάλλον το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές λόγω της ύπαρξης σιδήρου και στη συνέχεια προσροφάται στα οξείδια σιδήρου.

<u>Για το έδαφος με κωδικό Ω15:</u>

Ισχύουν αυτά που αναφέρονται και για το έδαφος Ω12u. Δηλαδή το έδαφος έχει ικανότητα κατακράτησης του Cr(VI), ενώ πιθανόν το έδαφος να έφτασε το μέγιστο δυναμικό κατακράτησης χρωμίου και έτσι απελευθερώθηκε μικρή ποσότητα χρωμίου όταν έγινε έκπλυση με ρυπασμένο νερό. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται όταν με τη χρήση ρινισμάτων σιδήρου ενισχύεται η κατακράτηση Cr και έτσι δεν εκπλύνεται Cr ούτε από το έδαφος Ω15 ούτε από το έδαφος Ω12u.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα εδάφη Ω8 και Ω15 εξετάστηκαν ως προς τη κινητικότητα του χρωμίου και βρέθηκε ότι συμπεριφέρονται κατά τον ίδιο τρόπο.
- Από τα γραφήματα της κινητικότητας του χρωμίου, το ολικό χρώμιο στο πρώτο μέρος των καμπυλών φαίνεται να εκροφάται με μεγάλη ταχύτητα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο νερό. Στη συνέχεια ο ρυθμός εκρόφησης χρωμίου από το έδαφος στο νερό επιβραδύνεται συνεχώς και οι συγκεντρώσεις που εκροφόνται ανά τον χρόνο τείνουν να γίνουν σταθερές. Από την πέμπτη ημέρα και μετά φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στο νερό του υπόγειου υδροφορέα έχουν σχεδόν σταθεροποιηθεί.
- Από τα αποτελέσματα του πειράματος ως προς τη κινητικότητα του χρωμίου φαίνεται ότι από το έδαφος Ω15 εκροφόνται με μεγαλύτερη ταχύτητα ποσότητες χρωμίου από το έδαφος στο νερό. αυτό πιθανόν να οφείλεται στα φυσικά χαρακτηριστικά του ίδιου του εδάφους.
- Από το πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption) προκύπτει ότι η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση ολικού χρωμίου με το pH είναι αντιστρόφως ανάλογη.
- Από το πείραμα ισορροπίας (pH – edge desorption), για το έδαφος με κωδικό Ω8 στις 5 μέρες παρατηρείται με βάση την συγκέντρωση ολικού χρωμίου που προέκυψε ότι το 50% αυτής είναι τρισθενές χρώμιο και το υπόλοιπο 50% είναι εξασθενές χρώμιο. Αυτό συνεπάγεται ότι στην περιοχή υπάρχει φυσική προσφορά χρωμίου από ορυκτά όπως για παράδειγμα τον χρωμίτη. Έτσι στις χαμηλές τιμές του pH (όξινα pH) είναι δυνατό να γίνεται εκρόφηση Cr(III) και έτσι να παρουσιάζονται οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου.

- Για το έδαφος με κωδικό Ω7 κατά το πείραμα σταθεροποίησης του χρωμίου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου (πείραμα στηλών) παρατηρήθηκε ότι χωρίς προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου η συγκέντρωση ολικού χρωμίου που εκροφάται από το έδαφος στο νερό είναι 15μg/L. Με χρησιμοποίηση ρινισμάτων σιδήρου σε αναλογία ανάμιξης εδάφους/ σιδήρου = 0,05 η συγκέντρωση ολικού χρωμίου που εκροφάται είναι περίπου 2μg/L. Παρατηρείται λοιπόν ότι υπάρχει μία σημαντική μείωση της εκροφούμενης ποσότητας χρωμίου από το έδαφος στο νερό ύστερα από τη χρησιμοποίηση των ρινισμάτων σιδήρου. Τέλος για την αναλογία ανάμιξης 0,25 η συγκέντρωση που εκροφάται είναι ακόμη μικρότερη σχεδόν 1μg/L. Απ' αυτή τη τόσο μικρή διαφορά που προέκυψε μεταξύ των δύο αναλογιών γίνεται αντιληπτό ότι η αναλογία ανάμιξης 0,05 είναι η βέλτιστη πρακτικά αλλά και οικονομικά.

- Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα εδάφη που μελετήθηκαν το έδαφος με κωδικό Ω7 έχει τη μικρότερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου αλλά παρόλα αυτά ελευθέρωσε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου. Αυτό οφείλεται πιθανόν στο ότι το χρώμιο σε αυτό το έδαφος βρίσκεται σε θέσεις στους κόκκους που εύκολα μπορούν να το απελευθερώσουν (συγκρατείται με ασθενείς δυνάμεις).

- Το έδαφος Ω12u περιέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου απ' ότι το έδαφος Ω7. Παρόλα αυτά όμως, παρατηρείται από τη στήλη που περιέχει μόνο έδαφος και όχι και ρινίσματα σιδήρου, ότι εκχυλίζεται πολύ μικρό μέρος απ' αυτή τη συγκέντρωση στο νερό. Αυτό συνεπάγεται με το ότι το ίδιο το έδαφος έχει την ικανότητα να κατακρατά ποσότητες χρωμίου και έτσι αυτές να μην εκροφόνται στο νερό.

- Η αναλογία ανάμιξης σιδήρου εδάφους 0,05 για το έδαφος Ω12u είναι αρκετή και ικανή να κατακρατήσει τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα χρωμίου με αποτέλεσμα να είναι ασύμφορο να χρησιμοποιηθεί η αναλογία ανάμιξης των

0,25 αφού δεν παρουσιάζεται διαφορά στη συγκράτηση ποσότητας χρωμίου στο έδαφος σε αυτή την αναλογία.

- Το έδαφος Ω15 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το έδαφος Ω12u. Παρατηρείται ότι η διαφορά μεταξύ των τριών περιπτώσεων που εξετάζονται (μόνον έδαφος, αναλογία ανάμιξης 0,05 και αναλογία ανάμιξης 0,25) είναι πολύ μικρή.

Στην περίπτωση των εδαφών Ω7, Ω12u και Ω15 στα οποία προστέθηκε Cr(VI) γνωστής συγκέντρωσης 150μg/L ισχύουν τα ακόλουθα:

- Το έδαφος Ω7 έχει την ικανότητα από μόνο του να κατακρατά σημαντικές ποσότητες χρωμίου. Έτσι δε χρειάζεται η χρήση ρινισμάτων σιδήρου ακόμα και στην περίπτωση ύδρευσης με ρυπασμένο νερό.
- Το έδαφος Ω12u κατακρατά μεγάλες ποσότητες χρωμίου. Οι μικρές συγκεντρώσεις Cr που απελευθερώνονται από την στήλη περιέχει μόνο έδαφος πιθανόν δείχνουν ότι το έδαφος έφτασε στο σημείο κορεσμού σχετικά με την ικανότητα κατακράτησης του. Έτσι προκύπει ότι το έδαφος πιθανόν αποτελείται από αργιλικά πετρώματα στα οποία προσροφάται το Cr(VI).
- Για το έδαφος Ω12u, οι στήλες που περιείχαν αναλογίες ανάμιξης εδάφους/ σιδήρου 0,05 και 0,25 παρουσίασαν διαφορά ως προς την εκρόφηση του χρωμίου στο νερό. Αυτό σημαίνει ότι τα ρινίσματα σιδήρου μείωσαν ακόμη πιο πολύ τη συγκέντρωση χρωμίου που εκροφήθηκε. Αυτό συμβαίνει γιατί μάλλον το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές λόγω της ύπαρξης σιδήρου.
- Για το έδαφος Ω15 ισχύουν όσα αναφέρονται και για το έδαφος Ω12u.

Συνολικά

- Από τα εδάφη που μελετήθηκαν φαίνεται ότι απελευθερώνονται ποσότητες χρωμίου. Σημαντικό ρόλο στην επιπλέον εκρόφηση Cr(III) παίζει το pH των διαλυμάτων που μπορεί να έρθουν σε επαφή με τα εδάφη.
- Τα εδάφη έχουν μεγάλη ικανότητα να κατακρατούν Cr(VI), ενώ η χρήση ρινισμάτων σιδήρου αυξάνει περισσότερο την κατακράτηση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Η μέθοδος που αναλύεται παρακάτω είναι η μέθοδος 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method (8023). Η μέθοδος αυτή είναι φασματοφωτομετρική και μετράει απορρόφηση στα 540nm, όπου ανήκουν στο ορατό φάσμα άρα αναμένεται ανάπτυξη χρώματος. Το χρώμα που θα προκύψει θα είναι σε αποχρώσεις του ροζ και πιο συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση του Cr (VI) τόσο πιο έντονη θα είναι η απόχρωση του ροζ που θα εμφανίζεται.

Τα χαρακτηριστικά της μεθόδου 1,5 – Diphenylcarbohydrazide είναι:

1. Μετράει εύρος συγκεντρώσεων Cr(VI) από 0,010 – 0,700ppm
2. Η τιμή της απορρόφησης που θα προκύπτει κάθε φορά θα πρέπει να είναι μικρότερη από 1,077. Σε αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να γίνεται αραίωση στο αρχικό δείγμα και στη συνέχεια να επαναλαμβάνεται η φωτομέτρηση.
3. Η μετατροπή της απορρόφησης του Cr (VI), σε συγκέντρωση Cr (VI) γίνεται μέσω του τύπου:

$$\text{Abs} = 1{,}538 \cdot \text{Concentration}$$

Όπου:

- Abs : Η τιμή της απορρόφησης και
- Concentration : Η τιμή της συγκέντρωσης του Cr (VI) σε mg/L

Έτσι με γνωστή την απορρόφηση των δειγμάτων γίνεται τελικά υπολογισμός της συγκέντρωσης του Cr (VI) σε κάθε δείγμα.

4. Όρια της μεθόδου:

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ
0.013	mg/L Cr(VI)

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το συμπέρασμα ότι αν η συγκέντρωση του Cr (VI), που θα υπολογιστεί από το βήμα 3, είναι μικρότερη από την

περιοριστική τιμή 0.013 mg/L, τότε για την εύρεση της συγκέντρωσης του Cr(VI) θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί το μηχάνημα ICP - MS.

5. Η μέθοδος αυτή μπορεί να παρουσιάσει παρεμποδίσεις από διάφορους παράγοντες:

Πίνακας Ι: Παρεμποδίσεις της μεθόδου 1,5 – Diphenylcarbohydrazide

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ	**ΕΠΙΠΕΔΑ ΚΑΙ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ**
Σίδηρος	Ίσως αποτελέσει παρεμπόδιση σε συγκεντρώσεις >1 mg/L
Ιόντα υδραργύρου	Μικρή παρεμπόδιση
pH	Δείγματα με ακραίο pH χρειάζονται κατάλληλη προετοιμασία
Βανάδιο	Ίσως αποτελέσει παρεμπόδιση σε συγκεντρώσεις >1 mg/L Το δείγμα πρέπει να αφεθεί σε ηρεμία για 10'
Θολερότητα	Για θολά δείγματα, χειριστείτε το blank με το Acid Reagent Powder Pillow. Αυτό θα εξασφαλίσει, ότι η οποιαδήποτε θολερότητα θα διαλυθεί από το ChromaVer 3 Chromium Reagent, θα διαλυθεί επίσης και στο blank.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη περίπτωση περιείχαν μόνο ρινίσματα σιδήρου και έτσι παρεμπόδιση ίσως υπάρξει από τον σίδηρο.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων (στα 540nm), για τον χαρακτηρισμό των εδαφών ως προς Cr(VI) ήταν αυτά που προέβλεπε το φασματοφωτόμετρο μοντέλου DR2800 Hach Company.

Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με βάση τον οποίο δημιουργήθηκε η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του Cr(VI) που παρουσιάζεται εν συνεχεία.

Πίνακας ΙΙ: Τιμές με βάση τις οποίες προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του Cr (VI)

1,5 - Diphenylcarbohydrie Method 8023		
0,010 to 0,700 mg of Cr (VI) / L		
μg/L Cr (VI)	**Abs 540nm**	**Abs corr for RBL 540nm**
0,012	0,026	0,018
0,035	0,059	0,051
0,035	0,070	0,062
0,035	0,060	0,052
0,035	0,065	0,057
0,035	0,057	0,049
0,059	0,097	0,089
0,088	0,144	0,136
0,118	0,212	0,204
0,236	0,380	0,372
0,471	0,749	0,741
0,707	1,077	1,069
	RBL	**0,008**
μηδενισμός του οργάνου γινόταν μόνο με υπερκάθαρο νερό		

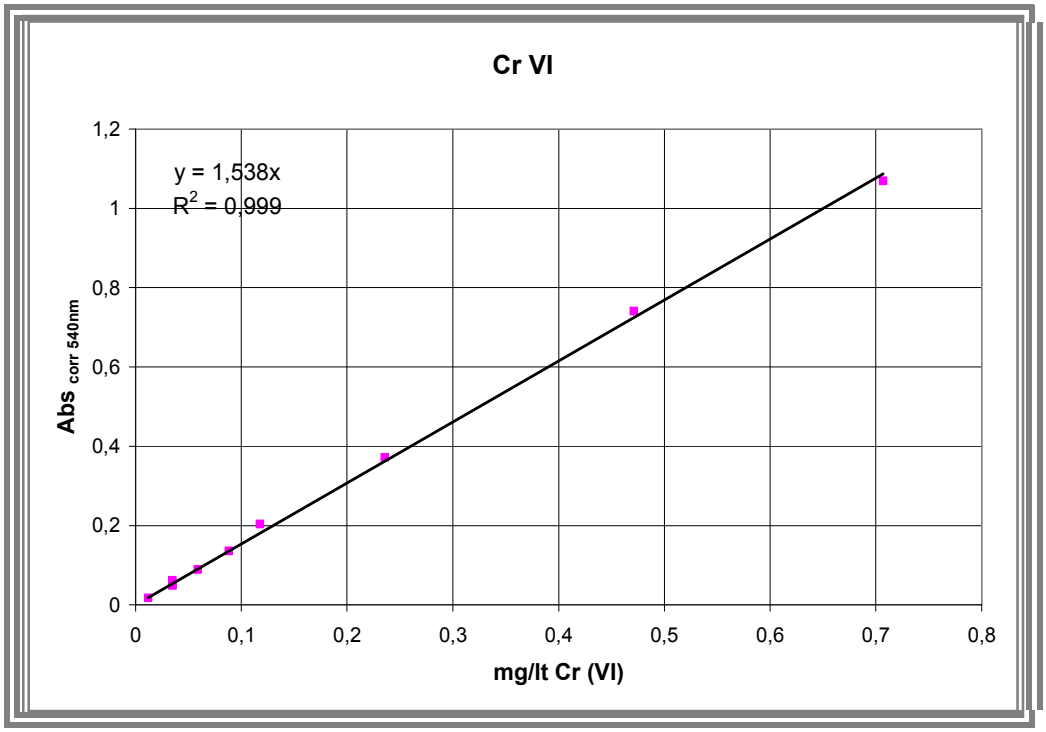
Σχόλιο για την 1η στήλη του πίνακα:

Αυτή η στήλη αναφέρεται σε διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου. Αυτά τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από ένα αρχικό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 100mg/L στο οποίο έγιναν διαδοχικές αραιώσεις:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Όπου:

- V_1= x
- V_2=25ml,
- C_1= 100mg/L,
- C_2 : οποιαδήποτε τιμή της πρώτης στήλης του παραπάνω πίνακα



Σχήμα Ι: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Cr (VI)

Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ολικής απορρόφησης ήταν:

$$\begin{bmatrix}\text{ΟΛΙΚΗ}\\ \text{ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\text{ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ}\\ \text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ-ΣΚΟΝΗ}\end{bmatrix}-\begin{bmatrix}\text{ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ}\\ \text{ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ-ΣΚΟΝΗ}\end{bmatrix}$$

<u>Παρατηρήσεις που έγιναν κατά την διάρκεια του πειράματος και αποφάσεις που πάρθηκαν:</u>

I. Οι τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν είναι επί το πλείστον μικρότερες της τιμής 0,013ppm που είναι και η μικρότερη τιμή η οποία γίνεται αποδεκτή από την πειραματική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των εδαφών ως προς το εξασθενές χρώμιο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους:

   — Η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα (έδαφος – νερό συνθετικής βροχής) που προέκυψαν από την πλύση των διαφόρων εδαφών (απόσταγμα του πειράματος με στήλες) να είναι πολύ μικρή λόγω του ότι τα εδάφη μπορεί να μην είναι ιδιαίτερα επιβαρυμένα από εξασθενές χρώμιο.
   — Μπορεί τα ρινίσματα σιδήρου που υπήρχαν στα δείγματα εδαφών που μελετήθηκαν να αποτέλεσαν παράγοντα παρεμπόδισης, μιας και η μέθοδος αυτή όπως φαίνεται στον πίνακα Ι μπορεί να παρουσιάσει παρεμποδίσεις από σίδηρο.

II. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η τιμή της απορρόφησης των δειγμάτων μίκραινε όσο πιο έντονος ήταν ο χρωματισμός του δείγματος λόγω του σιδήρου που περιείχε το κάθε δείγμα συνθετικής βροχής- εδάφους που εξεταζόταν. Απ' αυτό απορρέει το συμπέρασμα ότι μάλλον οι μικρές τιμές ολικών απορροφήσεων που προέκυψαν οφείλονται στην ύπαρξη παρεμποδίσεων λόγω των ρινισμάτων σιδήρου που υπήρχαν στα υπό εξέταση δείγματα.

Για να γίνει λοιπόν έλεγχος για το ποιος από τους 2 παραπάνω λόγους οδηγεί τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου σε μικρότερες τιμές από την περιοριστική τιμή που θέτει η μέθοδος 1,5 – Diphenylcarbohydrazide (0,013ppm) ακολουθήθηκε και περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων με το μηχάνημα ICP-MS.

Αν τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του Cr (VI) που θα προκύψουν από την ανάλυση με ICP- MS αλλάξουν τότε θα ισχύει ο δεύτερος λόγος που αναφέρεται παραπάνω, δηλαδή ο σίδηρος θα αποτελεί παράγοντα παρεμπόδισης της μεθόδου. Αν όμως οι τιμές των συγκεντρώσεων του Cr (VI) παραμείνουν οι ίδιες και με τις δύο μεθόδους αυτό θα σημαίνει ότι η ανάμιξη του εδάφους με τα ρινίσματα σιδήρου επιτρέπει πολύ μικρές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου να "περάσουν" από τα εδάφη στα υπόγεια νερά.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Expert Group on Vitamins and Minerals, REVIEW OF CHROMIUM, EVM/99/26, AUG 2002.

[2] Expert Group on Vitamins and Minerals, Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals, May 2003.

[3] Alcedo JA, Wetterhahn KE, 1990. Chromium toxicity and carcinogenesis. In: International Review of Experimental Pathology, (Richter GW, Solez K, Aisen P, Cohen G, eds). New York: Academic Press I 31, 85-108.

[4] a) IARC (International Agency for Research on Cancer),. Monograph on Chromium, Nickel and Welding, Vol.49 International Agency for Research on Cancer, Lyon, France,1989.

b) IARC,. (International Agency for Research on Cancer) – Summaries & Evaluations, CHROMIUM AND CHROMIUM COMPOUNDS Chromium [VI] (Group 1), Metallic chromium and chromium [III] compounds (Group 3), 1990.

[5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Chromium cas # 7440-47-3, February 2001.

[6] Costa M., 1997. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. Crit. Rev. Toxicol 27, 431-442.

[7] Office of Environmental HeaLh Hazard Assessment, Proposed Chemical for DART IC Consideration Chromium (hexavalent), September 2007.

[8] Marques M.J., Salvador A., Rubio- Morales A.E., de la Guardia M., 2000. Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature. Fresenius J Anal Chem 367, 601-613.

[9] Environmental HeaLh Perspectives 2000: "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium" .

[10] Νικόλαος Π. Νικολαΐδης και Νικόλαος Καλογεράκης, 2008, "ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΟΣ ΤΟΝ ΔΗΜΟ ΩΡΩΠΙΩΝ, ΑΤΤΙΚΗΣ", Βιώσιμη Διαχείριση Υδατικών Πόρων του Δήμου Ωρωπού, Ν. Αττικής - Διερεύνηση Ποιότητας Υδατικών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

[11] Φύλλο Χαλκίδα Γεωλόγοι Τσαλαχούρη Ειρ. Φόντου Χρ., 2007.

[12] Overview of Chromium (VI) in the environment: Backround and History, James A. Jacobs and Stephen M. Testa from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press 2005.

[13] http://www.food-info.net

[14] Ηλεκτρονικά μαθήματα Πανεπιστημίου Αθηνών Τμήμα Χημείας http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm

[15] Ένωση Ελλήνων χημικών, Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας της εργασίας, Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά, Αθήνα 2007.

[16] Ashby MF, Jones DRH,: "Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing, and design", 2nd Edition Oxford, Pergamon Press, 1998.

[17] INCHEM, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva 1988.

[18] Xia L, Akiyama E, Frankel G, McCreerya R: 2000 Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration", Journal of the Electrochemical Society, 147, 2556-2562.

[19] Xia L, McCreerya R, 1998 "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", Journal of the Electrochemical Society, 145:3083-3089.

[20] Kendig MW, Buchheit RG, 2003, "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings", Corrosion, 59:379-400.

[21] National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition" 2005.

[22] Καραγιαννίδης Π. Ειδική Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 1999.

[23] James Dwight Dana, Manual of Mineralogy and Lithology, Containing the Elements of the Science of Minerals and Rocks READ BOOKS, 2008.

[24] Frederick H. Pough, Roger Tory Peterson, Jeffrey (PHT) Scovil, A Field Guide to Rocks and Minerals, Houghton Mifflin Harcourt, 1988.

[25] WaLer Schumann, R. Bradshaw, K. A. G. Mills, *Handbook of Rocks, Minerals and Gemstones*, Houghton Mifflin Harcourt, 1993.

[26] Frederick T. Stanin, The Transport and Fate of Chromium (VI) in the Environment, from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press 2005.

[27] Bartlett, R.J, 1991, 'Chromium cycling in soils and water'', Links, gaps, and methods, Environmental HeaLh Perspectives, Vol. 92, Pages 17-24.

[28] Palmer, C.D. and P.R. Wittbrodt, 1991: "Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated sites." Environmental HeaLh Perspectives, Vol. 92., 25- 40.

[29] 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 ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001.

[30] US Environmental Protection Agency, Ground Water & Drinking Water: "Consumer Factsheet on: CHROMIUM", 28/11/2006

[31] Occupational Safety and HeaLh Administration (OSHA), 2006, "HeaLh effects of hexavalent chromium".

[32] NIOSH Safety and HeaLh Topic, 2008, "Hexavalent Chromium".

[33] Krejpcio Z, 2001, "Essentiality of chromium for human nutrition and heaLh", Polish J. of Environ. Studies, 10(6):399-404.

[34] WHO, International Agency for Research on Cancer: "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding" 1997.

[35] National Institute of HeaLh : "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals" (NIH News), May 2007.

[36] National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dihydrate (CAS No. 7789-12-0) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and *am3*-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report), Jan. 2007.

[37] Stasinakis SA, Thomaidis NS, Lekkas TD, 2003, Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry", Anal Chim Acta, 478:119-127.

[38] V. Gomez, M.P. Callao,2006, "Chromium determination and speciation since 2000", Trends Anal Chem, 25:1006-1015.

[39] Stasinakis SA, Mamais D, Thomaidis NS, Lekkas TD, 200, Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass", Water Res., 36:3341-3349.

[40] Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Karivali M, Lekkas TD, 2003, Chromium species behaviour in the activated sludge process", Chemosphere 52:1059-1067.

[41] Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Lekkas TD, 2004, "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems" Chemosphere 57:1069-1077.

[42] EPA, In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, Technical resource guide, 2000.

[43] Oze C., Fendorf S., Bird D., Coleman R.G., 2004, Chromium geochemistry of serpentine soils, International Geology Review, 46, 97-126.

[44] Κοκκινάκη Αμαλία: ‘’Κατανομή και Κινητικότητα του Χαλκού σε Εδάφη Θερμοκηπίων’’, Διπλωματική εργασία, , Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Ιούλιος 2005.

[45] Στράτης Ι. Α., Ζαχαριάδης Γ. Α., Θεμελής Δ. Γ., Ανθεμίδης Α. Ν., Οικονόμου Α. Σ., Θεσσαλονίκη 2004, Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Εκδόσεις Ζήτη , Κεφ. 3.

[46] Hellerich L.A., A field, laboratory and modeling study of natural attenuation processes affecting the fate and transport of hexavalent chromium in a redox variable groundwater environment, Phd Thesis, University of Connecticut, 2004.