

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ
(Cr⁺⁶) ΣΤΑ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ**

υπό

ΤΑΝΟ ΗΛΙΑ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Π.Π., 2003

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

2013

© 2013 Τανός Ηλίας

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Πελεκάσης
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Βασίλειος Μποντόζογλου
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Αναπληρωτή καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κατά την διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου Καθηγητές, κκ. Νικόλαο Πελεκάση, Βασίλειο Μποντόζογλου για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Οφείλω ευχαριστίες στον Δρ. Κωνσταντίνο Συμεωνίδη Χημικό Μηχανικό, για την πολύτιμη καθοδήγηση του στην διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, αλλά και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Πρέπει να τονίσω πως η εργασία αυτή γράφτηκε πάνω στα πρότυπα της δικής του διατριβής στα νερά της Θεσσαλίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την γυναίκα μου Μαρία, για την υπομονή που έδειξε τους μήνες της ενασχόλησης μου με το μεταπτυχιακό πρόγραμμα, καθώς και τη ηθική υποστήριξη που μου

παρείχε. Είμαι ευγνώμων στους γονείς μου Τανό Γεώργιο και Μαρία Τανού για τη υποστήριξη όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Θα ήθελα να αφιερώσω την εργασία μου αυτή στους κατοίκους του νομού Μαγνησίας.

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr^{+6}) ΣΤΑ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ
ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ**

ΤΑΝΟΣ ΗΛΙΑΣ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2013

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Νικόλας Ανδρίτσος, Αναπληρωτής Καθηγητής
Πειραματικά Φαινόμενα Μεταφοράς

Περίληψη

Το εξασθενές χρώμιο, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, οι επιπτώσεις από την καθημερινή κατανάλωση ποσοτήτων αυτού μέσω του νερού ύδρευσης στον νομό Μαγνησίας, αλλά και ο εντοπισμός αυτού στα νερά της περιοχής είναι το κύριο θέμα της παρούσης μελέτης. Παράλληλα γίνεται έρευνα για την παρουσία νιτρικών ιόντων στο νερό, ενώσεων επίσης επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία, η παρουσία των οποίων συσχετίζεται άμεσα με τις γεωργικές καλλιέργειες.

Πίνακας περιεχομένων

Σκοπός.....	1
Εισαγωγή.....	2
Κεφάλαιο 1	
• Γενικά για το χρώμιο.....	4
1.2 Εισαγωγή στο πρόβλημα του χρωμίου.....	5
• Τρόποι έκθεσης.....	5
• Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά.....	6
1.3 Γεωχημεία του χρωμίου.....	8
• Τρισθενές χρώμιο Cr (III).....	8
• Εξασθενές Cr (VI).....	9
1.4 Μεταφορά μετακίνηση και τελική κατάληξη του χρωμίου στο περιβάλλον.....	10
• Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα.....	11
• Το χρώμιο σε υδατικά περιβάλλοντα.....	13
Επιφανειακά νερά	
Υπόγεια νερά.....	15
1.5 Σχετική Νομοθεσία.....	18
Κεφάλαιο 2	
Νιτρικά Ιόντα.....	20
Κεφάλαιο 3	
Πειραματική διαδικασία.....	22
• Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού	
• Προσδιορισμός χρωμίου.....	24
• Προσδιορισμός νιτρικών.....	25
Κεφάλαιο 4	
4.1 Γεωλογία της Θεσσαλίας.....	27
4.2 Γεωλογία της Μαγνησίας.....	27
4.3 Βιομηχανικές ζώνες.....	29
Κεφάλαιο 5	
5.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Cr(VI)	
• Δήμος Βόλου.....	30
• Δήμος Ρ. Φεραίου.....	31
• Δήμος Αλμυρού.....	33
• Δήμος Ανατολικού Πηλίου.....	34
• Δήμος Νοτίου Πηλίου.....	36
5.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα νιτρικών ιόντων	
• Δήμος Βόλου.....	37
• Δήμος Ρ. Φεραίου.....	38

• Δήμος Αλμυρού.....	40
• Δήμος Ανατολικού Πηλίου.....	40
• Δήμος Νοτίου Πηλίου.....	42
5.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αγωγιμότητας	
• Δήμος Βόλου.....	44
• Δήμος Ρ. Φεραίου.....	44
• Δήμος Αλμυρού.....	45
• Δήμος Ανατολικού Πηλίου.....	45
• Δήμος Νοτίου Πηλίου.....	46
5.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα pH	
• Δήμος Βόλου.....	47
• Δήμος Ρ. Φεραίου.....	47
• Δήμος Αλμυρού.....	48
• Δήμος Ανατολικού Πηλίου.....	48
• Δήμος Νοτίου Πηλίου.....	49
Συμπεράσματα.....	50
Βιβλιογραφία.....	52
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	54

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσης έρευνας είναι ο προσδιορισμός της ποιότητας του πόσιμου νερού στον νομό Μαγνησίας σε σχέση με την ύπαρξη σε αυτό ποσοτήτων εξασθενούς χρωμίου, ο η δυνατόν συσχετισμός αυτών των ποσοτήτων με μόλυνση των υδάτων από φυσικούς ή από ανθρωπογενείς παράγοντες, καθώς και ο εντοπισμός νιτρικών ιόντων στο νερό της ύδρευσης, ουσίες που έχουν άμεση σχέση με την αγροτική δραστηριότητα. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής απευθύνονται σε κάθε επιστήμονα που ασχολείται με την ποιότητα του νερού ύδρευσης καθώς τα δείγματα αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της Μαγνησίας, αλλά και στους ιδίους πολίτες του νομού που είναι και οι άμεσα ενδιαφερόμενοι μιας και υφίστανται τις συνέπειες της μη καλής ποιότητας αυτού.

Εισαγωγή

Το νερό είναι απαραίτητο για την ζωή των ανθρώπων και των ζώων, γιατί αποτελεί το βασικότερο είδος διατροφής, επίσης είναι από τις απαραίτητες πρώτες ύλες της πρωτογενούς παραγωγής, όπως είναι η γεωργία και η κτηνοτροφία και της δευτερογενούς παραγωγής, όπως είναι η βιομηχανία. Με την αύξηση του πληθυσμού της γης αλλά και με την εντατικοποίηση της παραγωγής αγαθών το νερό γίνεται ολοένα και πολυτιμότερο. Το νερό δεν αποτελεί τον καρπό μιας παραγωγής όπως άλλοι φυσικοί πόροι, καθώς η ανανέωση του νερού το οποίο είναι κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν κάθε χρόνο, από την φυσική προσφορά και ζήτηση από τους χρήστες και τις παρεμβάσεις των ανθρώπων ιδιαίτερα στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Όταν οι παρεμβάσεις αυτές έχουν επιβλαβείς αλλοιώσεις στην ποιότητα του νερού πολλές φορές οδηγούμαστε στην απαγόρευση της χρήσης του ή στον περιορισμό των δυνατοτήτων χρησιμοποίησης του.

Το νερό διαλύει ή μεταφέρει ως αιωρούμενα στερεά διάφορα συστατικά, τα οποία του προσδίδουν χημικά χαρακτηριστικά βιολογικής και αισθητικής σπουδαιότητας. Ο τύπος το μέγεθος και η αλληλεπίδραση των υλικών αυτών προσδιορίζουν διάφορα χαρακτηριστικά του νερού, όπως είναι ή ποσιμότητα, η διαβρωτικότητα, καθώς επίσης η οσμή και η γεύση του.

Ειδικότερα η ιδιαίτερη γεωλογική σύσταση του εδάφους της Ανατολικής Θεσσαλίας πλούσια σε πετρώματα με χρωμίτες (γνωστά είναι τα μεταλλεία χρωμίου στην περιοχή των Φαρσάλων), αλλά και η ιδιαίτερη γεωργική δραστηριότητα στην περιοχή που είναι άμεσα συνδεδεμένη με την χρήση φυτοφαρμάκων, πολλές φορές αλόγιστη (όχι πάντα υπ' ευθύνη των γεωργών), αποτελούν κύρια αιτία για την παρουσία ιόντων εξασθενούς χρωμίου Cr^{6+} αλλά και νιτρικών NO_3^{-1} στο πόσιμο νερό διαφόρων πόλεων και κοινοτήτων.

Η αυξανόμενη περιβαντολλογική ρύπανση αλλά και ακολούθως αυξανόμενες περιβαντολλογικές ευαισθησίες φορέων και επιστημόνων, έχουν οδηγήσει σε

διάφορες μελέτες για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό αλλά και στις επιπτώσεις που έχουν αυτά στην ανθρώπινη υγεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1 Γενικά για το Cr

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα υλικό που έχει ιδιαίτερη στρατηγική και ουσιαστική σημασία παγκοσμίως, λόγω της ευρείας κλίμακας χρήσης του σε μεταλλικές και χημικές βιομηχανίες. Τα κράματα που περιέχουν Cr εμφανίζουν καλύτερη αντοχή σε τάσεις, σε διάβρωση και σε οξείδωση. Αρχικά το Cr το χρησιμοποιούσαμε στην παραγωγή ανοξείδωτων και μη σιδηρούχων κραμάτων για επικάλυψη μετάλλων, στην ανάπτυξη βαφών, στην βιομηχανία των δερμάτων, στην παραγωγή καταλυτών, σε επιφανειακές επικαλύψεις και στα πυρίμαχα υλικά. Το Cr μπορεί να υπάρξει σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, εκ των οποίων αυτή του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] θεωρείται ως εν δυνάμει παράγοντας μόλυνσης του εδάφους, των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Το Cr(VI) μπορεί να βρεθεί και στο φυσικό περιβάλλον αλλά αυτό που προκαλείται από την ανθρώπινη δραστηριότητα έχει προκαλέσει τα τελευταία χρόνια συζητήσεις στις επιστημονικές κοινότητες για τα όρια και τους νομικούς περιορισμούς.

Λόγω της πληθώρας της βιομηχανικής χρήσης του Cr σε αρκετές αστικοποιημένες περιοχές του κόσμου, έχει παρατηρηθεί μόλυνση με σημαντικά ποσοστά του Cr(VI). Η τροφοδοσία του πόσιμου νερού αλλά και οι ίδιες οι πηγές νερού επηρεάζονται από την παρουσία του Cr. Έτσι μπορούμε να καταλάβουμε πως τίθενται ερωτήματα σχετικά με την ασφάλεια του πόσιμου νερού όταν περιέχει ποσότητες Cr(VI). Λόγω της περιβαντολλογικής πρόκλησης υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στις επιστημονικές απόψεις, με πολιτικές διαστάσεις και οικονομικά ενδιαφέροντα. Ακόμα και σήμερα δεν υπάρχει μία απάντηση για το ποιά καθημερινή δόση του Cr(VI) θεωρείται τοξική και για τα όρια της συγκέντρωσης αυτού είναι αποδεκτά.

Σε διεθνές συμπόσιο που διεξήχθη στην Καλιφόρνια το 2001, επιστήμονες από όλο τον κόσμο έθεσαν θέματα για συζήτηση για την ιδιαίτερη χημεία του Cr, την πολιτική στρατηγική αλλά και τους νομικούς περιορισμούς σε σχέση με την μόλυνση που προκαλεί το Cr(VI). Βασισμένοι ακόμα και σε διαφωνίες, ακόμα και

στα δύο βασικά επιστημονικά σημεία, όπως τα ασφαλή όρια του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), αποφασίστηκαν να διεξαχθούν έρευνες για να μελετηθεί καλύτερα η συμπεριφορά του. Οι μελέτες έχουν ως βάση τους περιβαντολλογικούς περιορισμούς, τις νομικές αποφάσεις και τον σχεδιασμό συστημάτων και τεχνικών επεξεργασίας νερών που περιέχουν Cr(VI).

1.2 Εισαγωγή στο πρόβλημα του Cr

Κάθε χημικό στοιχείο έχει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να αξιολογηθούν αναλόγως, έτσι ώστε να μπορούμε να αποκτήσουμε γνώσεις για τις βλαβερές επιπτώσεις που έχει, αλλά και να δημιουργήσουμε την κατάλληλη πολιτική για να το αντιμετωπίσουμε. Αυτά τα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν την διατήρηση και την αντοχή στην ύπαρξη του στα υπόγεια νερά, στην γεύση και την οσμή και στις επιπτώσεις στην υγεία, στον τρόπο με τον οποίο μετακινείται ή μεταφέρεται, στις εργαστηριακές και αναλυτικές μεθόδους, στα όρια ανίχνευσης του και στην απολύμανση των υπογείων νερών.

Τρόποι έκθεσης

Για πολλούς επιστήμονες το θέμα των επιβλαβών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία, μετά την κατάποση νερού που περιέχει Cr(VI) είτε από επιφανειακά είτε από υπόγεια ύδατα, είναι θέμα πολύ σημαντικό προς διερεύνηση. Η επαφή του δέρματος με νερό που περιέχει εξασθενές χρώμιο, μέσω του μπάνιου ή του πλυσίματος, είναι ένας άλλος επαφής. Ένας κοινός τύπος του χρωμίου είναι τα χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} , όπως το χρωμικό κάλιο. Τα ιόντα του CrO_4^{2-} μπορούν να εισχωρήσουν στις αρτηρίες του αίματος μέσω των πόρων του δέρματος. Η δηλητηρίαση του αίματος με CrO_4^{2-} γίνεται όταν αυτό καταστρέφει τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Η εισπνοή είναι επίσης ένας άλλος τρόπος που μπορεί κάποιος να μολυνθεί. Παρ'όλα αυτά ο πιο πιθανός τρόπος μόλυνσης είναι μέσω της έκθεσης σε εδάφη και υπόγεια νερά που περιέχουν Cr(VI). Η παρουσία του χρωμίου εκεί οφείλεται βέβαια σε βιομηχανικές διαδικασίες όπως συγκόλληση, κοπή και θέρμανση κραμάτων Cr καθώς και άλλων διεργασιών που δημιουργούν ατμούς και σκόνη που περιέχει Cr. Ακόμα και οι οδοντοτεχνίτες εκτείνονται μέσω της εισπνοής σε Cr(VI), αναπνέοντας την σκόνη από οδοντικών υλικών που

περιέχουν χρώμιο. Ο τοπικός εξαερισμός μπορεί να μειώσει αισθητά την έκθεση σε τέτοιους κίνδυνους.

Φυσικά και Χημικά Χαρακτηριστικά του Cr

Το χρώμιο σπάνια συναντάται στην φύση σαν καθαρό ελεύθερο μέταλλο. Μία καθαρή επιφάνεια του Cr αντιδρά ισχυρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή παρ'όλα αυτά σταματάει πολύ γρήγορα εξ'αιτίας του σχηματισμού ισχυρού, πυκνού και μή πορώδους τρισθενούς χρωμίου Cr(III), δηλαδή το οξείδιο του χρωμίου Cr₂O₃ ως επιφανειακού στρώματος, σε βάθος τριών ατομικών επιπέδων, στρώμα το οποίο εμποδίζει το οξυγόνο να εισχωρίσει πιο βαθιά. Για αυτό το λόγω το χρώμιο δεν διαβρώνεται και διατηρεί την μεταλλική στιλπνότητά του.

Το τρισθενές οξείδιο του χρωμίου είναι ανάμεσα στα 10 πιο συνηθισμένα υλικά στον φλοιό της γης. Το χρώμιο είναι στερεό σε συνθήκες δωματίου, γενικά αντιδρά με αλογόνα όπως το φθόριο (F) σε θερμοκρασία των 400 °C και πίεση (200-300) atm. Το Cr αντιδρά επίσης με αρκετά αέρια αλογόνα, όπως το χλώριο (Cl), το βρώμιο (Br) και το ιώδιο (I) δημιουργώντας ποικιλία λαμπερών συνθετικών. Το χρώμιο ως μέταλλο είναι ευδιάλυτο σε αραιό διάλυμα υδροχλωρικού και θειϊκού οξέος, ενώ δεν φαίνεται να αντιδρά με το νιτρικό οξύ. Αρκετές από τις σύνθετες ενώσεις του χρωμίου είναι τοξικές.

Το Cr είναι από τα βασικά συστατικά στα ορυκτά και τα μεταλλικά χρώματα, είναι δε η αιτία του χρώματος αρκετών πολύτιμων λίθων. Μεταξύ των πολύτιμων αυτών λίθων που έχουν χρώμα εξ'αιτίας του Cr είναι τα σμαράγδια, τα ρουμπίνια, τα αλεξανδρινά, οι γρανίτες και τα ζαφείρια.

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του χρωμίου ήταν αντικείμενο εργαστηριακής μελέτης για περίπου 100 χρόνια, μεταξύ του 1800 και 1900. Μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται για την σκλήρυνση των κραμμάτων του σιδήρου, ενώ μεγάλος αριθμός συνθετικών του, χρησιμοποιούνται σε αρκετές βιομηχανίες. Μεγάλη αύξηση στην χρήση του Cr έγινε μεταξύ του 1915 και 1930, όταν το Cr κατέλαβε την ηγετική θέση ανάμεσα σε βιομηχανικά μέταλλα, μεταξύ των σιδήρου (Fe), χαλκού (Cu), αλουμινίου (Al), κασσίτερου (Sn), μολύβδου (Pb)

και νικελίου (Ni). Πέρασε αρκετός καιρός από την στιγμή της ανακάλυψης του και της βιομηχανικής χρήσης του, εξαιτίας της υψηλής αντοχής του στην θερμοκρασία και στα χημικά. Η εξόρυξη του μετάλλου από την φλέβα του, με τις τότε μεθόδους ήταν μία διαδικασία δαπανηρή και δύσκολη. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του όπως το ότι είναι εύθραστο, σκληρό και ιδιαίτερα ανθεκτικό σε διάβρωση δεν ευνοούσε την επεξεργασία του. Η δε ευθραυστότητα του οφείλεται μάλλον σε προσμίξεις οξειδίων.

Με μεγάλο πλήθος χαρακτηριστικών και χρησιμοτήτων το χρώμιο έχει την ικανότητα να εισέρχεται στο έδαφος, στα υπόγεια και στα επιφανειακά νερά.

Μελέτες έχουν δείξει πως το Cr(VI) απαντάται ως CrO_4^{2-} και ως διχρωμικό κάλιο $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ στα υπόγεια ύδατα. Η οξειδωτική βαθμίδα του Cr στα υπόγεια νερά εξαρτάται από το pH και το οξειδωτικό δυναμικό Eh. Το Cr(VI) στα νερά μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) σε χαμηλό pH και αναγωγικές συνθήκες.

Το Cr(VI) ανάγεται γρήγορα προς αδιάλυτο Cr(III) με την παρουσία Fe(II) και Mn(II). Εργασίες πάνω στον ισοτοπικό λόγο του Cr, $[\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}]$ έχουν αποδειχθεί χρήσιμες στην αξιολόγηση της πηγής ή της απόστασης που μετακινήθηκε το χρώμιο από την εστία μόλυνσης, και άρα αν αυτή οφείλεται σε ανθρώπινη δραστηριότητα ή σε φυσικά αίτια.

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) έχει ευσταθή οξειδωτική κατάσταση και αντιδρά πολύ αργά για τον σχηματισμό συμπλόκων. Εξ' αιτίας της μικρής ταχύτητας των αντιδράσεων αυτών, το Cr(III) θεωρείται ως ασθενές οξύ. Επίσης πιστεύεται πως το οξύ που περιέχει το ανθρώπινο στομάχι είναι ικανό να το διατηρήσει σε αυτήν την κατάσταση. Αντίθετα το Cr(VI) είναι ασταθές, κάνει γρήγορες αντιδράσεις και σχηματίζει εύκολα σύμπλοκα. Όπως αρκετές χημικές ουσίες η εισπονοή του μετάλλου αυτού μπορεί να μας εκθέσει σε κίνδυνο. Πρέπει να πούμε όμως πως για να εισπνέσει κανείς χρώμιο, θα πρέπει να εκτεθεί είτε σε σε καμπνούς είτε σε αέρια σκόνη που θα περιέχει χρώμιο. Μερικοί επιστήμονες πιστεύουν πως το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο ακόμα και αυτό εισπνέεται από τους υδρατμούς του νερού όταν κάνουμε μπάνιο (βέβαια θα πρέπει να περιέχει το νερό Cr(VI)). Διαφωνίες υπάρχουν σχετικά με τα προτεινόμενα ασφαλή όρια στο πόσιμο νερό. Επίσης εξετάζεται το κατά πόσο

απορροφάται το Cr(VI) στο όξινο περιβάλλον του στομάχους. Το χρώμιο στο πόσιμο νερό δεν φαίνεται να επηρεάζει την γεύση ή την οσμή του.

1.3 Γεωχημεία του Χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να υπάρξει με διαφορετικούς χημικούς τύπους με αριθμούς οξείδωσης που κυμαίνονται από -2 έως +6. Στο περιβάλλον όμως το χρώμιο συναντάται μόνο με δύο σταθερά σθένη το Cr(VI) και το Cr(III), τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους στην τοξικότητα αλλά και στο πως διαχέονται. Ο σχηματισμός του είδους του χρωμίου του Cr στο περιβάλλον ιδιαίτερα στα υπόγεια νερά, εξαρτάται από το Eh (συνθήκες οξείδωσης ή αναγωγής και το pH). Γενικά το Cr(III) κυριαρχεί σε συνθήκες οξείδωσης ενώ το Cr(VI) υπάρχει σε αναγωγικό περιβάλλον.

Αυτοί οι δύο χημικοί τύποι του Cr έχουν αρκετές διαφορετικές χημικές ιδιότητες, φορτίο, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, στον τρόπο διάχυσης και μεταφοράς στο περιβάλλον, στην χημική και βιοχημική συμπεριφορά, στην βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα. Ιδιαίτερα το Cr(III) θεωρείται ένα στοιχείο βασικό για την λειτουργία των ζώντων οργανισμών, σε αντίθεση με το Cr(VI) το οποίο μπορεί να επιφέρει τοξικολογικές βλάβες σε βιολογικά συστήματα. Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) είναι πιο ευδιάλυτες πιο ευκίνητες και με μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα στο περιβάλλον σε σχέση με αυτές του Cr(III). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το πιο τοξικό και ευκίνητο Cr(VI) κυριαρχεί σε πίο όξινα περιβάλλοντα, ενώ το λιγότερο τοξικό και διεισδυτικό Cr(III) συναντάται σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Συνεπώς είναι αρκετά σημαντικό να διαχωρίσουμε τους δύο τύπους του Cr παρά να αναλωθούμε στην εξέταση του στοιχειακού ολικού χρωμίου. Η γεωχημεία των δύο μορφών δίνεται εν συντομία στη συνέχεια.

Τρισθενές χρώμιο Cr (III)

Σε υδατικά συστήματα το ελαφρώς διαλυτό Cr(III) μπορεί να παρουσιαστεί ως Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ και $\text{Cr}(\text{OH})^{-4}$. Επιπρόσθετα η ιζηματική μορφή του $\text{Cr}(\text{OH})_3$, κυριαρχεί σε pH μεταξύ 2 και 12 (Rai et. 1987). Κάτω από ελαφρώς όξινες προς αλκαλικές συνθήκες και με την παρουσία Fe(III), το Cr(III) μπορεί να

ιζηματοποιηθεί ως ένα άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ (Eary and Rai, 1988). Το άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ μπορεί να κρυσταλλωθεί ως $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή Cr_2O_3 κάτω από διαφορετικές συνθήκες (Palmer and Plus, 1994). Όταν το redox του διαλύματος είναι υψηλό, η χημική μορφή του $\text{Cr}(\text{III})$ κυριαρχεί έχοντας μεγάλη διαλυτότητα. Σε αλκαλικό περιβάλλον και με την παρουσία Fe , το $\text{Cr}(\text{III})$ συναντάται με την μορφή του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Rai et al. 1987).

Σε υδατικό περιβάλλον και με σχετικά μικρό Eh οι κύριοι χημικοί τύποι που βρισκουμε το $\text{Cr}(\text{III})$ είναι οι $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, και $\text{Cr}(\text{OH})_4$ (Rai et. al. 1986). Το στοιχειώδες Cr^{+3} με την μορφή αυτή παρουσιάζεται μόνο σε pH μικρότερο του 4. Με την αύξηση του pH γίνεται υδρόλυση και σχηματίζεται το $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (που υπάρχει σε υπόγεια νερά με pH 6-8, αλλά και σε κάποια πύο όξινα νερά).

Η διαλυτότητα είναι λόγος που περιορίζει αρκετά σημαντικά την συγέντρωση του Cr^{+3} στα υπόγεια νερά με $\text{pH} > 4$. Η μικρή διαλυτότητα των στερεών Cr_2O_3 και $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι ο κύριος λόγος που το $\text{Cr}(\text{III})$ έχει μικρό ποσοστό στην συνολική συγκέντρωση του χρωμίου, όταν υπάρχει φυσική ρύπανση των υπόγειων νερών.

Εξασθενές χρώμιο Cr (VI)

Το εξασθενές χρώμιο (Cr^{+6}) μπορεί να βρεθεί στο περιβάλλον σαν στοιχείο αρκετών ενώσεων. Το (Cr^{+6}) υπάρχει στα διαλύματα με μονομερές τύπο H_2CrO_4 , HCrO_4^- (hydrogen chromate), CrO_4^{2-} , CrO_3 , (χρώμιο(III) οξείδιο) ή σαν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (διχρωμικό) (Palmer and Puls, 1994). Σε όξινες συνθήκες η υγρή μορφή του Cr βρίσκεται σε Cr^{+6} ή σε ανιονική μορφή, HCrO_4^- ή CrO_4^{2-} ανάλογα με το pH , (CrO_4^{2-} σε πιο υψηλό pH) (Richard and Bourg, 1991). Στο συνήθες pH των φυσικών νερών μεταξύ 6 και 8, οι μορφές του χρωμίου που περιμένουμε να βρούμε είναι οι : CrO_7^{2-} , HCrO_4^- , CrO_2^{+} σε ανιονική μορφή. Σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις $\text{Cr}(\text{III})$ το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ κυριαρχεί σε όξινο περιβάλλον, (Richary and Dourg, 1991). Θα πρέπει να σημειωθεί πως ο όρος $\text{Cr}(\text{VI})$ είναι κάπως ιδιαίτερος και αυτό συμβαίνει γιατί το $\text{Cr}(\text{VI})$ δεν υπάρχει στο περιβάλλον σαν ένα ελεύθερο κατιόν Cr^{+6} . Στην πραγματικότητα εφόσον όλα τα Cr^{+6} είναι σε οξείδια, συμπεριφέρονται περισσότερο σαν ένα οξυανιόν με σθένος -2 παρά ως κατιόν +6.

Η σχετική συγκέντρωση των διαφόρων Cr(VI) ειδών εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση του Cr(VI) (Palmer and Puls, 1994). Σαν παράδειγμα μεγάλες συγκεντρώσεις του H_2CrO_4 δημιουργούνται μόνο κάτω από συνθήκες με pH γύρω στο 1. Για pH μεγαλύτερο του 6 το CrO_4^{2-} γενικά κυριαρχεί (Davis and Olsu, 1993). Για pH μικρότερο του 6 η μορφή του HCrO_4^{-1} κυριαρχεί όταν οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) είναι σχετικά μικρές, αλλά το CrO_7^{2-} γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό καθώς η συγκέντρωση του Cr(VI) αυξάνει ή κυριαρχεί εντελώς όταν η συγκέντρωση του ολικού Cr(VI) είναι πολύ μεγάλη (Palmer and Puls, 1994). Όλα αυτά μας δείχνουν πως το Cr(VI) βρίσκεται σε διάφορες ενώσεις οι οποίες είτε διαλύονται είτε απορροφούνται από το περιβάλλον (Kotas and Stasicka, 2000). Οι ενώσεις αυτές διαφέρουν μεταξύ τους στην διαλυτότητα και στην τάση να προσροφηθούν από χωμάτινα εδάφη ή από ενυδατικά υλικά. Η διαλυτότητα αυτή περιορίζει την συγκέντρωση του Cr(VI) στα υπόγεια νερά. Τα CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είναι ευδιάλυτα στο νερό σε όλη την κλίμακα του pH. Παρόλα αυτά το CrO_4^{2-} μπορεί να υπάρξει με ένα πλήθος κατιόντων δισθενών όπως Ba^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} και Cu^{+2} . Τα άλατα αυτά έχουν τιμές διαλυτότητας αρκετά διαφορετικές μεταξύ τους. Ο λόγος του εναπόθεσης/διαλυτότητας των αντιδράσεων μεταξύ των ιόντων CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και των κατιόντων ποικίλλει σημαντικά και εξαρτάται από το pH. Η κατανόηση του αντίδρασης διαλυτότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επίπτωση στο περιβάλλον του Cr επειδή το Cr(VI), συνήθως εισέρχεται σε αυτό με την μορφή των αδιάλυτων CrO_4^{2-} , σε αλάτα (π.χ. SrCrO_4).

1.4 Μεταφορά, μετακίνηση και τελική κατάληξη του Cr στο περιβάλλον

Ο Kimbrough το 1999 ανέπτυξε ένα γενικευμένο μοντέλλο μεταφοράς του χρωμίου στο περιβάλλον. Το Cr εκπέμπεται από την βιομηχανική δραστηριότητα είτε στον αέρα είτε σε υδατικά συστήματα. (π.χ. λίμνες, αποχετεύσεις κ.τ.λ.) είτε απ' ευθείας στο έδαφος. Το αερομεταφερόμενο χρώμιο τελικά επικάθεται στο έδαφος είτε στο νερό. Σε μία δεδομένη περιοχή μπορεί να βρεθεί ένα μίγμα Cr(III) και Cr(VI) που να οφείλεται σε ανθρωπογενείς ή φυσικούς παράγοντες. Το Cr(VI) αλλά όχι το Cr(III) μπορεί να εκπλυθεί από το

έδαφος και να εισχωρήσει σε υπόγεια νερά, μολύνοντας τον υδροφόρο ορίζοντα ή ακόμα να μεταφερθεί και σε επιφανειακά νερά. Καθώς το Cr(VI) ξεπλένεται από το έδαφος το υπολειπόμενο Cr(III) μπορεί να οξειδωθεί σιγά σιγά σε Cr(VI) για να ξαναφέρει την χημική ισορροπία στο έδαφος (Barlett, 1991). Σε επιφανειακά νερά τα Cr(VI) και Cr(III) μπορούν να μετακινηθούν και ενσωματωμένα σε διαλελυμένες οργανικές ενώσεις (DOC) ή σε αιωρούμενα σωματίδια. Το Cr μπορεί να μεταφερθεί από υγρή μορφή σε ίζημα, μέσω μια μορφής διαλελυμένης σε DOC ή με κάποια άλλη χημική ένωση.

Η πιο πάνω παράγραφος αναφέρεται γενικά σε αυτό που ονομάζουμε περιβάλλον, και ειδικά στην μεταφορά, μετακίνηση και τελική κατάληξη του Cr. Παρακάτω αναφέρονται θέματα ξεχωριστά για το χρώμιο στην ατμόσφαιρα, σε υδατικό περιβάλλον, στο έδαφος καθώς και την προσρόφηση του από ζώντες οργανισμούς.

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Η πλειοψηφία του Cr στην ατμόσφαιρα (περίπου 60% με 70%) οφείλεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που μπορούν να παράγουν Cr στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν μεταλλουργικές βιομηχανίες, παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, επιμεταλλώσεις, πυρόλυση καυσίμων, παραγωγή χημικών ενώσεων με Cr (π.χ. CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, βαφές, οξείδια του Cr (VI) (CrO_3), την βιομηχανία τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) με θερμικές διεργασίες, καύση των απορριμάτων και της λυματολάσπης (Nriagu, 1998). Από καθολικά φυσικές δραστηριότητες μεταφέρεται το χρώμιο στον αέρα μέσω των εκρήξεων των ηφαιστείων, την διάβρωση του εδάφους και από τις πυρκαγιές σε δάση (Pacyna and Nriagu, 1988). Η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση του Cr κυμαίνεται μεταξύ 1 ng/m^3 σε αγροτικές περιοχές και 10 ng/m^3 σε μολυσμένες κατοικημένες περιοχές. Η ατμόσφαιρα είναι ο κύριος διάδρομος για την μεταφορά του Cr σε διαφορετικά οικοσυστήματα. Ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει σωματίδια Cr, μέσω του ανέμου, μεταφέρεται σε διάφορα μέρη πριν πέσουν και και ξεπλυθούν από αυτόν στην

γή και σε επιφανειακά νερά. Η απόσταση που μπορεί να γίνει η μεταφορά αυτή εξαρτάται από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, από την τοπογραφία και από την βλάστηση. Η υγρή εναπόθεση και η πτώση του Cr από την ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων και λιγότερο από την οξειδωτική κατάσταση του Cr.

Η μεταφορά του χρωμίου στην ατμόσφαιρα συμβαίνει κυρίως με την μορφή στερεού ή υγρού (π.χ. σταγονίδια και σωματίδια) ή γενικότερα μέσω αερολύματος και όχι αερίων. (Seigneur and Constantinou, 1995). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όχι μόνο λόγω της μεταφοράς αλλά λόγω της επίπτωσης που έχει στην ανθρώπινη υγεία. Μόνο σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10nm μπορούν να εισπνευθούν. Η κατακάθιση των σωματιδίων στους πνεύμονες μπορεί να τους εκθέσει σε κίνδυνο καρκίνου (Fries, 1989).

Το Cr σε αερόλυμα μετακινείται γενικώς με ξηρή ή υγρή εναπόθεση. Στην ξηρή εναπόθεση τα σωματίδια επικάθονται και παγιδούνται από το έδαφος ή από τα επιφανειακά νερά μέσω της επίδρασης της βαρύτητας και λόγω συγκρούσεων και αλληλεπιδράσεων με άλλα σωματίδια. Η υγρή εναπόθεση είναι η διεργασία κατά την οποία τα σωματίδια του αερολύματος, εγκλωβίζονται από την υγρασία που περιέχεται στον αέρα μέσω της βροχής, του χιονιού ή της ομίχλης. Το Cr μπορεί να μεταφερθεί ή να ξαναμεταφερθεί στην ατμόσφαιρα μέσω των ανέμων καθώς αυτοί παρασύρουν υλικά που περιέχουν αυτό.

Οι δύο ευσταθείς οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι οι Cr(III) και Cr(VI). Οι ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα δεν συνεισφέρουν ούτε επηρεάζουν τον λόγο μεταξύ Cr(III) και Cr(VI). Αντιθέτως η καθίζηση, οι σύμπλοκες ενώσεις και οι οξειδωτικές αντιδράσεις τον επηρεάζουν.

Μελέτες έχουν δείξει πως οι συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες βοηθούν την αναγωγή του Cr(VI) προς Cr(III). Αυτό συμβαίνει εξ' αιτίας της παρουσίας αναγωγικών μέσων στον αέρα όπως (V^{+2} , Fe^{+2} , H_2S , HSO_3^- , NO_2^- και οργανικών ενώσεων) καθώς επίσης και λόγω της οξύτητας της ατμόσφαιρας. Το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί πολύ γρήγορα στην ατμόσφαιρα βάση θεωρητικών μελετών (Seigneur and Constantinou, 1995) και πειραματικών μετρήσεων (Grohse, et al.

1988). Προσεγγίσεις στον χρόνο ζωής του Cr(VI) πριν αναχθεί σε Cr(III), ποικίλλουν από 18 h σε 4,8 ημέρες.

Το χρώμιο σε υδατικά περιβάλλοντα

Επιφανειακά νερά

Οι Kotas, Staticka (2000) και Kimbrough (1999) προσέγγισαν αρκετά την συμπεριφορά του Cr σε επιφανειακά υδατικά περιβάλλοντα. Το Cr σε φυσικές πηγές δημιουργείται από φυσικές συνθήκες ή από ανθρώπινη παρεμβολή. Οι φυσικές συνθήκες περιλαμβάνουν την διάλυση συστατικών των βράχων, την υγρή εναπόθεση ή την ξηρή πτώση από την ατμόσφαιρα. Η ανθρώπινη μόλυνση των νερών (κυρίως επιφανειακών όπως ποταμών) περιλαμβάνει την απόρριψη των αποβλήτων των εργοστασίων (π.χ. μεταλλουργίες, ηλεκτροεναποθέσεις, βυρσοδεψία και βιομηχανίες που βρίσκονται σε κατάσταση εγκατάλειψης, από πύργους ψύξης).

Η ποσότητα και το είδος του Cr που βρίσκονται στα νερά αυτά, εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των βιομηχανιών αυτών που χρησιμοποιούν το Cr.

Στα φυσικά νερά το Cr υπάρχει με την μορφή δύο ευσταθών οξειδωτικών καταστάσεων Cr(III), Cr(VI). Η παρουσία και ο λόγος μεταξύ των δύο τύπων εξαρτάται από διάφορες διεργασίες οι οποίες περιλαμβάνουν χημικούς και φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς, αντιδράσεις ιζηματοποίησης και διάλυσης και αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης. Το Cr(III) θα συναντάται μόνο σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, ενώ σε αερόβια υγρά περιβάλλοντα το Cr(VI) είναι η μόνη κατάσταση που συναντάται. Παρ' όλα αυτά η παρουσία του Cr(III) και του Cr(VI) εξαρτάται και από το pH. Σε συνθήκες ουδέτερες προς βασικές το Cr(III) θα διαλυθεί. Ενώ τα ιόντα του Cr(VI), (π.χ. CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό σε αρκετές τιμές του pH και μπορούν να ιζηματοποιηθούν με αρκετά δισθενή κατιόντα. Σε νερά με μέσες τιμές του pH, ο λόγος του Cr(III)/Cr(VI) εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου.

Σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα αρκετά υδατικά περιβάλλοντα περιέχουν παράγοντες οξείδωσης, όπως MnO_2 και Mn^{+3} , σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις ικανές να παράγουν μετρήσιμες ποσότητες Cr(VI). Σε οξειδωτικά επιφανειακά

νερά, όχι μόνο το pH και η συγκέντρωση, αλλά η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών ειδών, των οξειδωτικών μέσων και των σύμπλοκων ειδών παίζουν ιδιαίτερο ρόλο.

Αυτοί οι παράγοντες φαίνεται να είναι υπεύθυνοι για την δημιουργία σημαντικών ποσοτήτων Cr(III) σε αρκετά οξειδωμένα νερά (Kieber and Heiz, 1992; Cranston and Murray, 1978). Κάποιες φορές το Cr(III) μπορεί να είναι η κύρια μορφή χρωμίου σε οξυγονομένα νερά (Chuecas and Riley, 1996). Αρκετοί μηχανισμοί για αυτό μπορεί να περιλαμβάνουν αναγωγή του Cr(VI) μέσω Fe(II), H₂O₂ και αδιάλυτων οργανικών ειδών. Επιπλέον αναγωγικοί παράγοντες μπορεί να είναι τα: H₂S, S, NH₄⁺ και το V⁺², (Eary and Rai, 1988; Bodek, 1988). Και τα δύο Cr(III), Cr(VI) έχει δειχθεί ότι ενώνονται με οργανικές ενώσεις (DOC). Οι οργανικές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) μπορούν να παραμείνουν στο διάλυμα σε μεγαλύτερο pH, από την ανόργανη μορφή (Palmer and Wittbrodt, 1991) και το οργανικά ενωμένο Cr μπορεί να προσροφηθεί και να εκροφηθεί από τις οργανικές ενώσεις αιωρούμενων και κατακαθιζόμενων ιζημάτων. Γι' αυτό το Cr μπορεί να μετακινηθεί είτε ως διαλυμένο είτε προσκολλημένο σε ενώσεις ή και τα δύο μαζί.

Η επίδραση του ηλιακού φωτός είναι σημαντική στην χημεία του επιφανειακού νερού. Η οξείδωση και η αναγωγή του Cr επηρεάζεται από το ηλιακό φως (Kaczynskin and Kieber, 1994). Το ηλιακό φως φαίνεται να αποδομεί το οργανικά δεσμευμένο Cr, έτσι ελευθερώνεται το ανόργανο Cr. Επίσης το ηλιακό φως δρα απ' ευθείας βοηθώντας την αναγωγή του Fe, το οποίο βοηθά στον σχηματισμό του H₂O₂ (Kieber and Heiz, 1992) που επηρεάζει την οξειδωτική κατάσταση του Mn, που με την σειρά του επιδρά στην οξειδωτική κατάσταση του Cr.

Η μεταφορά και μετακίνηση του Cr στα επιφανειακά νερά μπορεί να αναλυθεί χωρίζοντας την σε τρία υποσύνολα. Ποτάμια, λίμνες και ωκεανούς. Οι δρόμοι μετακίνησης χαρακτηρίζονται από τις ιδιαιτέρες συνθήκες για τις τρεις περιπτώσεις, όπως η θερμοκρασία, το βάθος, η ανάμιξη, η οξειδωτική κατάσταση και το ποσοστό οργανικών υλών. Το χρώμο ως συστατικό αιωρούμενων σωματιδίων είναι ο πιο σημαντικός τρόπος μετακίνησης του

στους ποταμούς. Το διαλυμένο χρώμιο στο νερό των ποταμών μειώνεται όταν αυτό βρίσκεται σε συνθήκες υψηλής τύρβης.

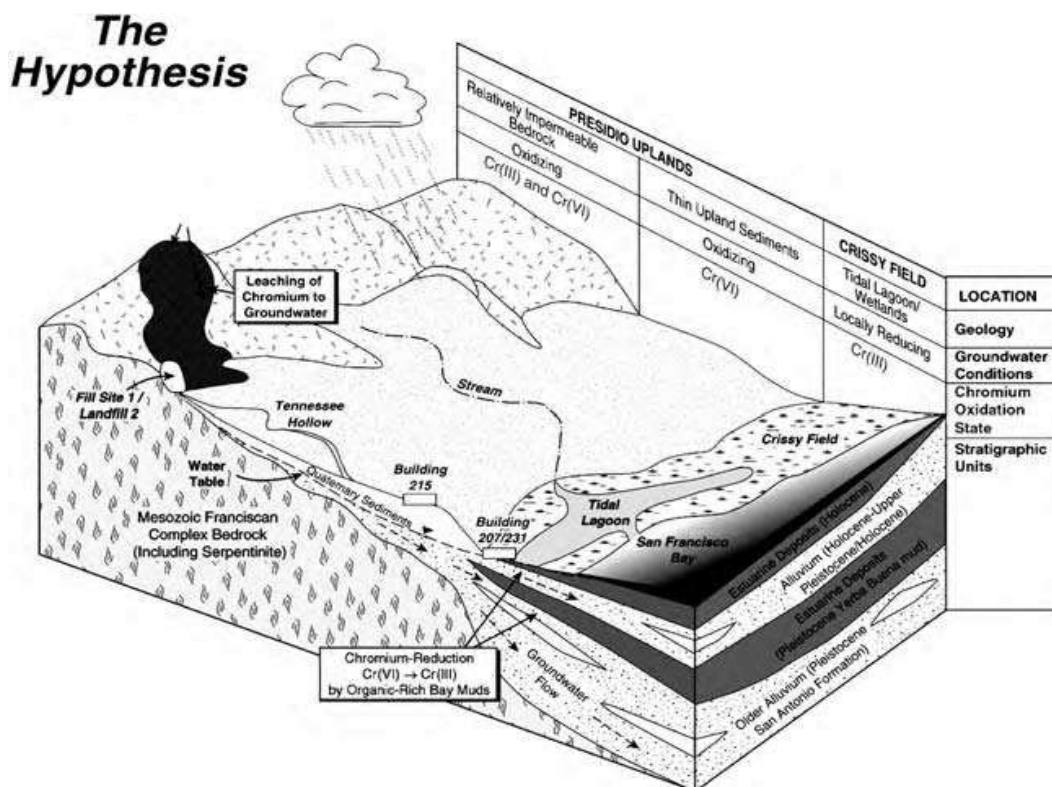
Οι λίμνες γενικά χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλές τιμές οργανικών υλών με μεγάλο αριθμό σωματιδίων που επηρεάζουν την μεταφορά των μετάλλων. Ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων δημιουργεί μέσο για την αναγωγή και την δημιουργία συμπλόκων που βοηθούν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Το χρώμιο στα ιζήματα μπορεί να ξαναμετακινηθεί σε υγρό περιβάλλον μέσω της οξείδωσης και της διαλυτοποίησης αυτών. Ο πιο περίπλοκος τρόπος μεταφοράς του Cr γίνεται στις εποχικά αναερόβιες λίμνες (Beaudien 1994; Achterberg, 1997) στις οποίες το νερό στις αβαθείς περιοχές της λίμνης γίνεται αναερόβιο τους καλοκαιρινούς μήνες εξαιτίας της βιολογικής δραστηριότητας και της θερμοκρασιακής διαφοροποίησης. Έτσι το βάθος και οι εποχές επηρεάζουν την συγκέντρωση και τα είδη του χρωμίου. Το διαλυμένο Cr συνήθως μειώνεται τους καλοκαιρινούς μήνες και οι περιοχές στις οποίες η ποσότητα του Cr(VI) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωση του Cr(III) γίνεται πιο διαφορετική στην επιφάνεια και σε βαθύτερα στρώματα αντιστοίχως. Αυτή η κατανομή του Cr είναι ανάλογη με αυτό που θα περιμέναμε βάση των εποχικών αλλαγών στην θερμοκρασία στην αύξηση του pH και του οξυγόνου που περιλαμβάνεται στο νερό.

Το Cr γενικά εισχωρεί στην θάλασσα μέσω των ποταμών και από την πτώση του από την ατμόσφαιρα. Η είσοδος από τον αέρα οδηγεί σε ισοκατανομή του στην θάλασσα, σε σχέση με την είσοδο του από τους ποταμούς. Έχει θεωρηθεί ότι οι πηγές του Cr στην θάλασσα είναι κυρίως σαν σωματίδια. Το διαλυμένο και το προσροφημένο Cr βρίσκονται σε χημική ισορροπία μεταξύ τους. Το διαλυμένο Cr γενικά μετακινείται από την υδατική φάση και ενσωματώνεται σε βιολογικούς οργανισμούς (και μέσω της προσρόφησης σε ιζηματοποιημένα σωματίδια).

Υπόγεια νερά

Η ικανότητα μετακίνησης του Cr στα υπόγεια νερά εξαρτάται από την διαλυτότητα και από την τάση του να προσροφηθεί από το έδαφος από υδρόφιλα υλικά. Οι παράγοντες αυτοί εξαρτώνται από τα χημικά

χαρακτηριστικά του νερού από τα χαρακτηριστικά του εδάφους ή των υδροφίλων υλικών που έρχονται σε έπαφή με το Cr που περιέχεται στα υπόγεια νερά. Πρέπει να τονίσουμε πως από οι βασικές θεωρήσεις που κάναμε για το επιφανειακό νερό, έχουν εφαρμογή και στην κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο το Cr μετακινείται στα υπόγεια νερά.



Σχήμα 1.1 Διάχυση του χρωμίου στο έδαφος.

Μεγάλα ποσότητες από υπόγεια νερά που περιέχουν Cr, σε ρηχούς υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, έχουν μελετηθεί και έχουν γίνει και οι ανάλογες δημοσιεύσεις (Stollenwerk and Grove, 1985; Deutch, 1972; French et al. 1985; Perlmutter and Lieber, 1970; Wiley, 1983;). Οι πηγές της μόλυνσης μπορούν να θεωρηθούν ίδιες με αυτές των επιφανειακών νερών. Ποσότητες με Cr σε αμμώδεις και χαλίκινους υδροφόρους ορίζοντες, έχει βρεθεί ότι φτάνουν σε βάθος 1300 m (Perlmutter and Lieber, 1970). Η μόλυνση των νερών αυτών έχει βρεθεί σε αρκετές περιπτώσεις αρκετά σοβαρή, που καθιστούσε τα νερά αυτά μη εκμεταλλεύσιμα.

Η μόλυνση των υπογείων νερών από το Cr μπορεί να πάρει μεγάλη έκταση σε διαπερατούς υδροφόρους ορίζοντες (π.χ. άμμος, χαλίκι καικατετμημένα

πετρώματα), επειδή η ταχύτητα διεύλυνσης των νερών μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη (π.χ. περίπου 0.1 μέχρι και 5 m ανά ημέρα). Αντίθετα η διεύλυνση του νερού σε υδροφόρους ορίζοντες με αρκετά μικρότερη διαπερατότητα (π.χ. αργιλώδεις εδάφη) είναι πολύ μικρή της τάξης μερικών εκατοστών το χρόνο ή και λιγότερο. Γι' αυτό τα υπόγεια νερά που περιέχουν Cr, σε αυτές τις τοποθεσίες, δεν μπορεί να έχουν απομακρυνθεί πολύ από την πηγή μόλυνσης τους.

Η συγκέντρωση του Cr(III) στα υπόγεια νερά τείνει να είναι σταθερή, λόγω της καθίζησης των συμπλόκων του Cr(III), εξ' αιτίας της μικρής τους διαλυτότητας (π.χ. $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$) σε ουδέτερα και αλκαλικά νερά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μικρή συγκέντρωση του διαλυμένου χρωμίου. Επίσης σε ουδέτερες έως ελαφρώς όξινες συνθήκες (π.χ. ειδικά με $\text{pH} < 4$) το Cr(III), αφαιρείται από το διάλυμα με προσρόφηση. Ο Calder (1988) ανέφερε ότι η προσρόφηση του Cr(III) αυξάνει καθώς αυξάνει το pH. Η ιζηματοποίηση και η προσρόφηση μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας σύνθετα σύμπλοκα με διαλελυμένους υποκαταστάτες όπως, φυσικές οργανικές ύλες (Gerritsee et al., 1982).

Η συγκέντρωση του Cr(VI) τείνει να είναι μετρίως έως αρκετά ευμετάβλητη σε ρηχούς υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Αυτό οφείλεται σε δύο παράγοντες i) την έλλειψη περιορισμών της διαλυτότητας ii) την μικρή έως μέτρια προσρόφηση των ιόντων Cr(VI) σε ουδέτερα έως αλκαλικά νερά. Σε εδάφη ή ιζήματα με υψηλή περιεκτικότητα οξειδίων του Fe και του Mn τα ιόντα του Cr(VI) θα πρέπει να απομακρύνονται με την διαδικασία της προσρόφησης (Rai et al. 1987). Αλλά η προσρόφηση είναι εξαιρετικά περιορισμένη εξ' αιτίας του ανταγωνισμού με άλλα ιόντα (Rai, 1988), κάνοντας τα ιόντα Cr(VI) ιδιαίτερα ευκίνητα. Σε αλκαλικές συνθήκες η προσρόφηση του Cr(VI) δεν είναι αρκετά ισχυρή. Η προσρόφηση του Cr(VI) γενικά αυξάνει μειώνοντας το pH, έτσι η προσρόφηση του Cr(VI) μπορεί να γίνει σημαντική σε ουδέτερες προς όξινες συνθήκες. Η μορφή της προσρόφησης είναι μη γραμμική και μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cr(VI). Το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) μέσω της ιζηματοποίησης του ή της προσρόφησης του, διαδικασίες που θεωρούνται γρήγορες, εμποδίζοντας έτσι την μετακίνηση του στον υδροφόρο ορίζοντα.

Σε περιβάλλοντα που περιέχουν Fe(II) και διαλυμένες οργανικές ύλες η αναγωγή του Cr(VI) ευνοείται, η δε συγκέντρωση του Cr(III) που παράγεται ελέγχεται από την διαλυτότητα του Cr(III). Έτσι και σε αυτήν την περίπτωση η μετακίνηση – μεταφορά του Cr(VI) θα είναι σημαντική.

Η επίδραση της χημείας του νερού στην εν γένει παρουσία αλλά και δραστηριότητα του Cr σε υπόγεια ύδατα ερευνήθηκε με εργαστηριακά πειράματα, ρίχνοντας 100 $\mu\text{mol/h}$ Cr(VI) σε διαφορετικές ζώνες σε χαλίκινους ταμιευτήρες (Kent et al. 1984). Κάποια ποσότητα έφυγε από την υγρή φάση στο αναερόβιο μέρος του ταμιευτήρα μέσω της αναγωγής του στο λιγότερο διαλυτό Cr(III).

Η σχέση μεταξύ του Cr και του Mn είναι αρκετά ενδιαφέρουσα στην μετακίνηση-μεταφορά του Cr στα υπόγεια ύδατα. Το Cr και το Mn σχηματίζουν ζεύγη χημικών στοιχείων με αντίθετες τάσεις (Murray, 1983).

Σε όξινες συνθήκες το Cr(VI) είναι διαλυτό ως CrO_4^{2-} , ενώ το Mn(VI) κατακάθεται ως $\text{MnO}_2(\text{s})$. Σε αναγωγικές συνθήκες το Cr(III) απομακρύνεται από το διάλυμα ως $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, ενώ το Mn(II) είναι διαλυτό ως Mn^{+2} . Αυτές οι αντίθετες τάσεις που αφορούν την διαλυτότητα του Cr και του Mn, έχουν παρατηρηθεί σε ρηχά υπόγεια νερά. Στην αλλουβιακή γεωλογική ζώνη η συγκέντρωση του διαλελυμένου χρωμίου είναι υψηλή ενώ αυτή του Mn είναι χαμηλή.

1.5 Σχετική νομοθεσία

Πριν γίνει η εκτίμηση των αποτελεσμάτων είναι δέον να γνωρίζουμε τι αναφέρει η Ελληνική νομοθεσία σχετικά με την ποιότητα του πόσιμου νερού. Σύμφωνα με την οδηγία 80/77/ΕΟΚ λόγω της σημασίας για την ανθρώπινη υγεία της ποιότητας του πόσιμου νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, επιβάλλεται να θεσπιστούν σε κοινοτικό επίπεδο οι βασικές ποιοτικές προδιαγραφές με τις οποίες πρέπει να συμμορφώνεται το νερό που προορίζεται για το σκοπό αυτό και ότι για να τηρούνται οι ποιοτικές προδιαγραφές για το πόσιμο νερό από τις επιχειρήσεις ύδρευσης, θα πρέπει να διασφαλιστεί με τα κατάλληλα μέτρα προστασίας η καθαρότητα των επιφανειακών και υπόγειων

υδάτων. Ο σκοπός αυτός μπορεί να διασφαλιστεί με τα κατάλληλα μέτρα επεξεργασίας του νερού πριν από την διάθεση του. Τα οικεία κράτη θα πρέπει σε περίπτωση μη τήρησης των προδιαγραφών της παρούσας οδηγίας, να προβαίνουν στην διερεύνηση των αιτίων και να εξασφαλίζουν ότι αναλαμβάνεται η ενδεδειγμένη επανορθωτική δράση ώστε να αποκαθίσταται το ταχύτερον δυνατόν η ποιότητα του νερού. Συγκεκριμένα τα όρια για το Cr και τα νιτρικά είναι:

Χρώμιο ολικό	50 µg/L
Νιτρικά ιόντα NO ₃ ⁻	50 mg/L

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 Νιτρικά ιόντα

Η περισσότερη διαδεδομένη μορφή του αζώτου στο έδαφος είναι το νιτρικό άζωτο (NO_3^-). Το νιτρικό άζωτο υπόκειται σε έκπλυση από τα όμβρια ύδατα και δεν είναι δυνατό να σχηματίσει αποθέματα εντός του εδάφους, η δε συγκέντρωση του υφίσταται ευρύτατες διακυμάνσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το ρυθμό εκπλύσεως του. Αν δεν προσληφθούν από τα φυτά, τα νιτρικά ιόντα εκπλένονται προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και επιβαρύνουν τον υπόγειο υδροφόρο και στη συνέχεια τους ποταμούς και λίμνες. Η ποσότητα των νιτρικών ιόντων που εκπλένονται εξαρτάται από τη μάζα του νερού που διέρχεται από το έδαφος και τη συγκέντρωση των NO_3 στο εδαφικό σύστημα. Το νιτρικό άζωτο παρόλο που η χρησιμοποίησή του από τα φυτά είναι ελεγχόμενη, η εντατική απορρόφησή του χωρίς περαιτέρω μεταβολισμό (μετατροπή σε οργανικό άζωτο), έχει σαν συνέπεια την συσσώρευση νιτρικών ιόντων στους φυτικούς ιστούς. Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στα φυτικά προϊόντα και στο πόσιμο νερό αντενδείκνυται γιατί είναι επιβλαβή και τοξική στους ζωικούς οργανισμούς. (Κ.Α. Νιαβής, Μαθήματα φυσιολογίας φυτών. Ανόργανος διατροφή φυτών. Φωτοσύνθεση. Αθήνα, 1981). Η ρύπανση των υδάτων από τα νιτρικά ιόντα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα περισσότερα αζωτούχα υλικά στα φυσικά ύδατα τείνουν να μετατραπούν σε νιτρικά ιόντα, έτσι όλες οι πηγές του αζώτου, κυρίως οργανικού αζώτου και αμμωνίας, θα πρέπει να θεωρούνται ως πιθανές πηγές νιτρικών ιόντων. Σημαντικότερη πηγή νιτρορύπανσης αποτελούν οι πάσης φύσεως αγροτικές δραστηριότητες, γεωργικές και κτηνοτροφικές. Η κύρια πηγή αζωτούχων ενώσεων είναι τα γεωργικά εδαφοβελτιωτικά/λιπάσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται με σκοπό την τόνωση της ανάπτυξης των φυτών, τα οποία εμπεριέχουν ζωική κοπριά, κατάλοιπα ιχθυοτροφείων και η λυματολάσπη. Σε περιοχές με εντατική γεωργική δραστηριότητα, η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο έδαφος είναι αυξημένη 5-10 φορές από γειτονικές δασικές περιοχές. Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί στην Ε.Ε., καταδεικνύεται ότι περίπου το 1/3 της

ποσότητας του αζώτου που χορηγείται ως χημικό λίπασμα δεν χρησιμοποιείται από την καλλιέργεια (O. Strebel, W.H.M. Duynisved, J. Boettcher, Agric. Ecosyst. Environ. 26 (1989) 189).

Το πρόβλημα της νιτρορύπανσης έχει γίνει πιο έντονο τα τελευταία 35 χρόνια, λόγω της αλόγιστης χρήσης των αζωτούχων λιπασμάτων στις γεωργικές καλλιέργειες (European Environment Agency's-EEA).

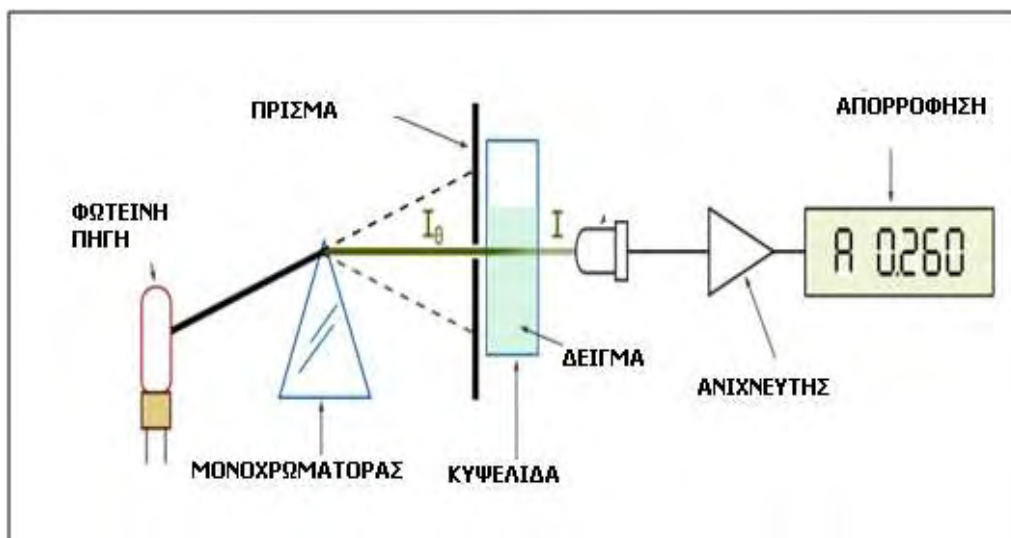
Η υψηλή διαλυτότητα των νιτρικών ενώσεων στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά τους μέσω της υπόγειας φυσικής ροής στα υδροφόρα στρώματα και τους υδατικούς αποδέκτες.

Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στα ύδατα δεν προέρχεται μόνο από την χρήση γεωργικών λιπασμάτων, αλλά και από την αποσύνθεση ζωικών και φυτικών οργανισμών, τα υπολείμματα φυτών και οργανικών ουσιών στο έδαφος, τα απόβλητα που απορρέουν από την εκτροφή των ζώων, τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αστικά λύματα καθώς και από την υπόγεια διάθεση οικιακών υγρών αποβλήτων σε σηπτικές δεξαμενές. (Χριστόδουλος Π. Θεολογίδης, Εκλεκτική Καταλυτική Απονίτρωση Υδατικών Μέσων με Χρήση H_2 Παρουσία Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Pd-Cu σε Σύστημα Συνεχούς Ροής).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.1 Πειραματική διαδικασία

Ο εργαστηριακός έλεγχος και η πειραματική διαδικασία διεξήχθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικών και Χημικών Διεργασιών του τμήματος μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

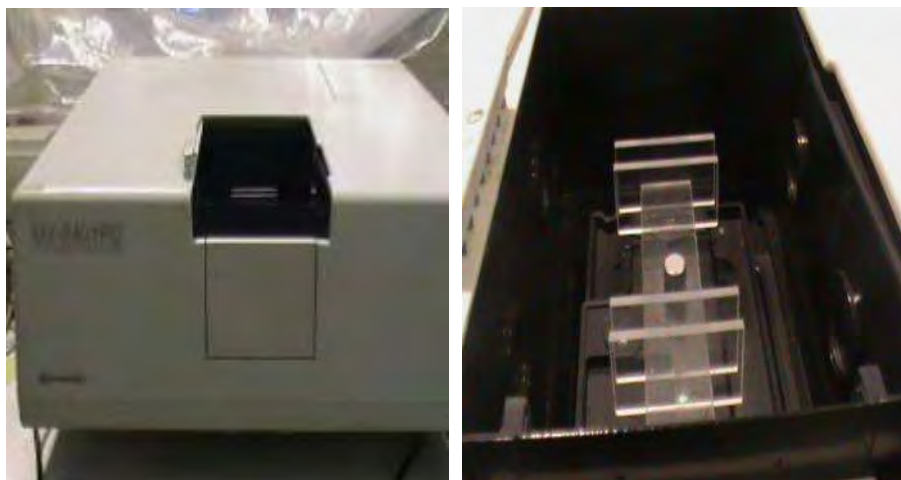


Σχήμα 3.1 Απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του UV-VIS.

Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή **υπεριώδους** (Ultra Violet, UV) και **ορατού** (Visible, VIS), τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από μία τροχιά σε μία άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στις φασματοσκοπικές μεθόδους UV-VIS οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως **μήκος κύματος** (wavelength)

στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης, λ_{\max} , σε μονάδες Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) ή σε νανόμετρα ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).



Σχημα 3.2 Φασματοφωτόμετρο UV/VIS και βάση υποδοχής κυψελίδων.

Για πρακτικούς λόγους το φάσμα χωρίζεται σε τρεις περιοχές:

- την **ορατή** περιοχή (VIS) μεταξύ μηκών κύματος 400-750 nm
- την **κυρίως υπεριώδη περιοχή** (near UV) μεταξύ 200 και 400 nm
- την **άπω υπεριώδη περιοχή** (far UV) κάτω των 200 nm.

Η ένταση των ηλεκτρονικών απορροφήσεων δίνεται από την κλασική εξίσωση των Beer-Lambert-Bouguer:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

όπου **c** είναι η συγκέντρωση της

ουσίας στο διάλυμα, **l** είναι το πάχος της κυψελίδας που τοποθετούμε το διάλυμα, I_0 είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός που διαπερνά το δείγμα (ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται), **ε** είναι ο συντελεστής απόσβεσης που κυμαίνεται από $5 \cdot 10^5$ για ισχυρές ταινίες απορρόφησης μέχρι 1 για πιο ασθενείς (Gillman AE, Stern ES. Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy, London, 1958).

Δειγματοληψία

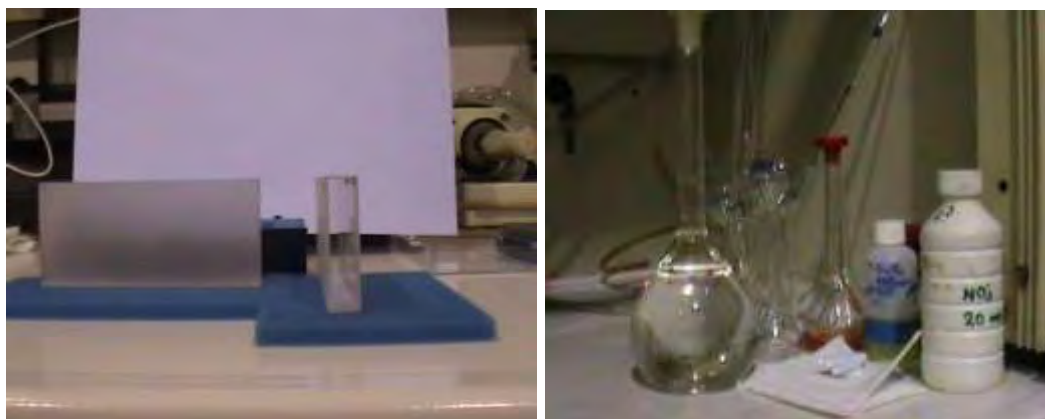
Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε πλαστικά μπουκάλια νερού του εμπορίου των 500 mL. Από αυτά έγινε διήθηση του κάθε δείγματος με χρήση φίλτρου με διάμετρο πόρων 0.2 μm , για την αποφυγή των αλληλεπιδράσεων των αιωρούμενων σωματιδίων.

Προσδιορισμός χρωμίου

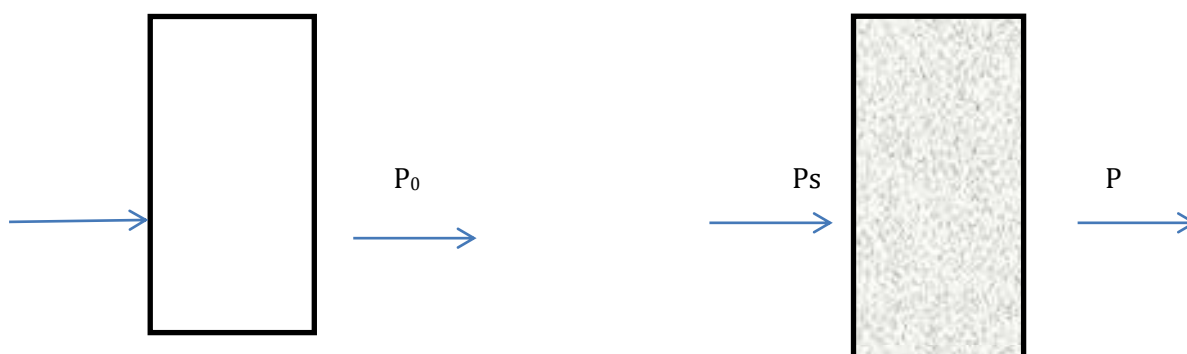
Χρησιμοποιήθηκε η σύνηθης μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) με βάση την χρήση του φασματοφωτόμετρου UV/VIS (Perkin Elmer Lambda) (σχ.2) ειδικά στανταρισμένο για ποσότητες Cr(VI) που συνήθως απαντώνται στα πόσιμα νερά (0-100 $\mu\text{g/L}$).

Σε ποσότητα δείγματος ίση με 50 mL, προστείνεται 1 mL θειϊκού οξέος (3 N) έτσι ώστε το διάλυμα να γίνει όξινο με pH κάτω του 1,5. Στην συνέχεια προσθέτουμε 1 mL δείκτη (diphenylcarbazide) υπό συνεχή ανάδευση.

Τα διαλύματα αναδεύτηκαν για περίπου 5 λεπτά έτσι ώστε να γίνει πλήρης συμπλοκοποίηση και το δείγμα να αποκτήσει παρουσία χρωμίου χρώμα (ροζ προς κόκκινο). Ένα μέρος αυτού του διαλύματος τοποθετήθηκε στην ειδική κυψελίδα υαλού, προσέχοντας οι δύο επιφάνειες από τις οποίες εισέρχεται και εξέρχεται η ακτινοβολία να είναι καθαρές (σχ. 4).



Σχήμα 3.3 Κυψελίδες υάλου τοποθέτησης δείγματος.

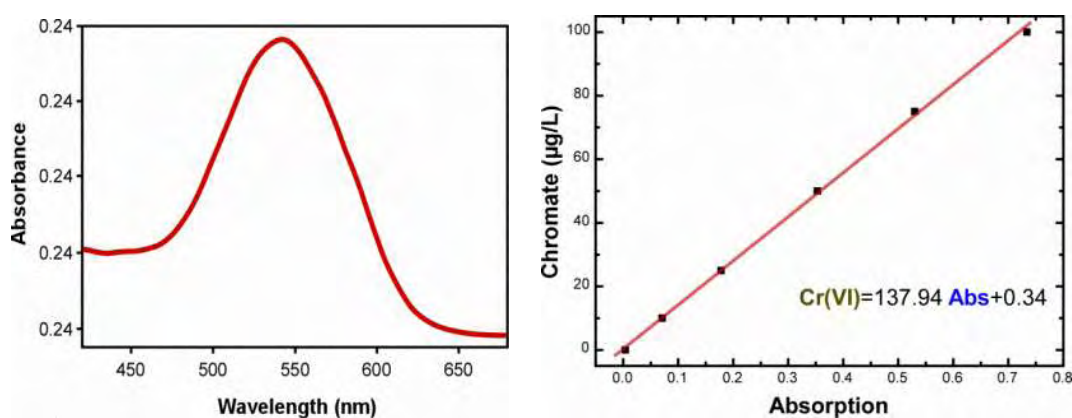


Σχήμα 3.4 Σχηματική απεικόνιση των κυψελίδων και της προσπίπτουσας δέσμης.

Η μέτρηση τις ακτινοβολίας γίνεται συγκριτικά. Το φασματοφωτόμετρο περιέχει δύο κυψελίδες, στην μία τοποθετούμε απιονισμένο νερό και στην άλλη το προς μέτρηση δείγμα. Αρχικά βαθμονομούμε το όργανο τοποθετώντας και στις δύο κυψελίδες υαλού απιονισμένο νερό και θεωρούμε αυτήν την απορρόφηση ως μηδέν (0). Μετά την τοποθέτηση του δείγματος στην μία από τις δύο κυψελίδες, η απορρόφηση που θα μας δείξει το όργανο συσχετίζεται με αυτήν του απιονισμένου νερού. Αυτή είναι και η τιμή που κρατάμε για τους υπολογισμούς μας.

Από την βιβλιογραφία βρίσκουμε πως το χρωματιστό σύμπλοκο του εξασθενούς χρωμίου έχει την μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος 540 nm.

Η μετρούμενη προσρόφηση των δειγμάτων συσχετίστηκε με την καμπύλη αναφοράς πρότυπων διαλυμάτων 0, 10, 25, 50, 75 και 100 µg/L εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (σχ.6). Βρέθηκε ότι η συσχέτιση ακολουθεί γραμμική μορφή.

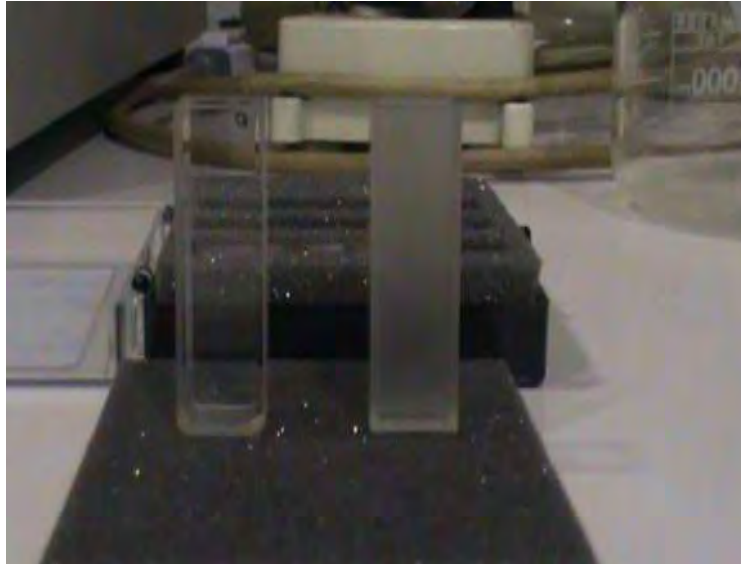


Σχήμα 3.5 Φάσμα προσρόφησης του diphenylcarbazide-chromium συµποπλόκου και καμπύλη αναφοράς για τα πρότυπα διαλύµατα 0-100 mg/L.

Προσδιορισμός NO_3^-

Για την μέτρηση των νιτρικών NO_3^- χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη. Έγινε διήθηση των δειγμάτων φίλτρο, με διάμετρο πόρων 0.2 µm. Για την μέτρηση της διάθλασης δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιο αντιδραστήριο. Χρησιμοποιήθηκαν 2 κυψελίδες χαλαζία, η μία περιείχε απεσταγμένο νερό και η

άλλη το προς μέτρηση δείγμα. Η απορρόφηση των νιτρικών συμβαίνει σε μήκος κύματος 220 nm. Η τελική συγκέντρωση των νιτρικών υπολογίστηκε με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων, γνωστής συγκέντρωσης. Θεωρήθηκε γραμμική εξάρτηση της απορρόφησης σε σχέση με την συγκέντρωση.



Σχήμα 3.6. Κυψελίδες χαλαζία για την μέτρηση νιτρικών ιόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Γεωλογία της Θεσσαλίας

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η κατανομή της εμφάνισης οφιολιθικών πετρωμάτων στο υπέδαφος της Θεσσαλίας που πιθανόν να συνδέεται με την ύπαρξη χρωμιτικών ορυκτών.



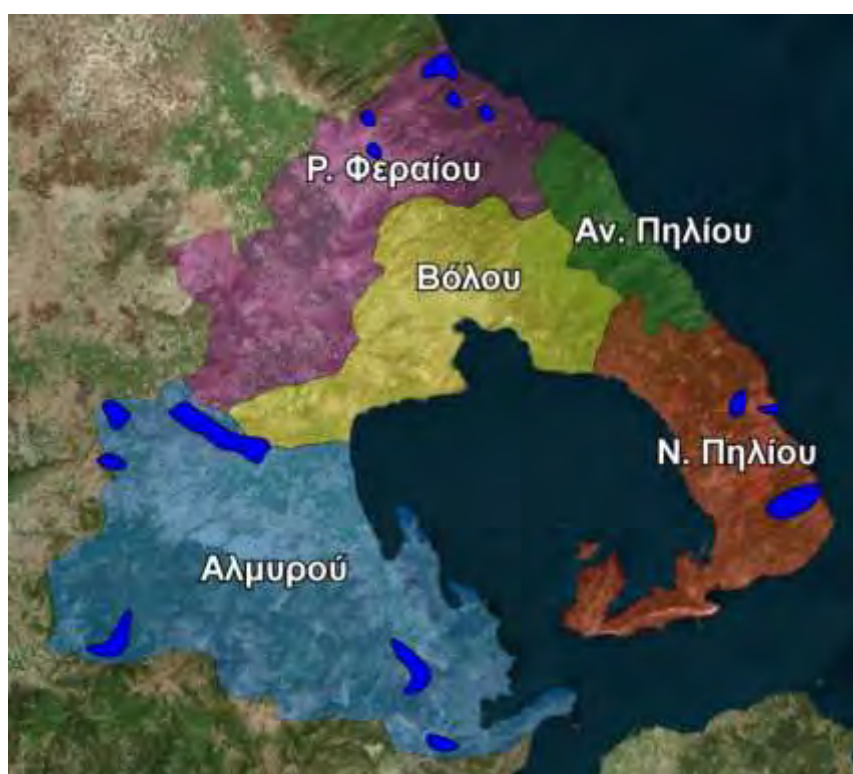
Σχήμα 4.1 Χάρτης εμφάνισης οφιολίθων στη Θεσσαλία.

4.2 Γεωλογία της Μαγνησίας

Παρουσιάζεται μία μικρή αναφορά στην γεωλογία του εδάφους του νομού Μαγνησίας η οποία πιθανόν σχετίζεται με την παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα πόσιμα ύδατα αλλά και σε αυτά της άδρευσης.

Στην Ελλάδα οι ποσότητες Cr περιέχονται σε πετρώματα Περιδοτικά και Οφιολιθικά. Οι Οφιολιθικές σειρές σχηματίζονται από την σύγκρουση των ωκεάνιων πλακών. Στον Ελλαδικό χώρο αυτοί οι σχηματισμοί έχουν κατεύθυνση από νότιο Δυτικά προς βόριο Ανατολικά. Το μέσο ποσοστό του Cr που

περιέχεται σε αυτά τα πετρώματα είναι 1800 mg/kg. Υψηλές ποσότητες Cr συναντώνται σε κοιτάσματα μαγνησίου- χρωμίου και χρωμιτών. Οι χρωμίτες της ανατολικής Θεσσαλίας πιθανόν να συσχετίζονται με την παρουσία Cr(VI) σε περιοχές του Δήμου Αλμυρού και του Δήμου Βελεστίνου.



Σχήμα 4.2 Χάρτης εμφάνισης οφιολίθων στο νομό Μαγνησίας.



Εικόνα 4.1. Εργάτες εν ώρα εργασίας σε μεταλλεία χρωμίου.

4.2 Βιομηχανικές ζώνες

Στον νομό Μαγνησίας λειτουργούν 3 βιομηχανικές ζώνες, μεταξύ αυτών και χαλυβουργίες και άλλα εργοστάσια που θα μπορούσαν να παράγουν Cr(VI) ως απόβλητα. Η Α'-βιομηχανική ζώνη βρίσκεται κοντά στον Βόλο σε περιοχή που δεν υπάρχουν αντλιοστάσια άδρευσης, η Β'-βιομηχανική ζώνη βρίσκεται στον Δήμο Βελεστίνου σχετικά κοντά σε αντλιοστάσια και υπάρχει και μία βιομηχανική ζώνη στον Αλμυρό και αυτή μακριά από αντλιοστάσια ύδρευσης.

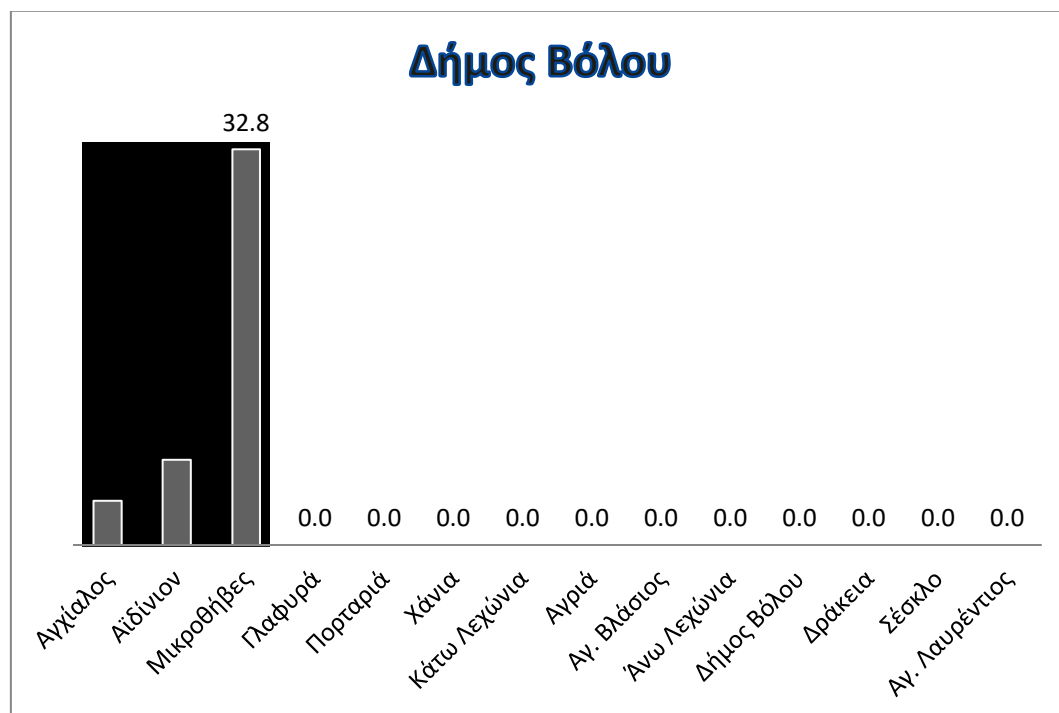
Πρέπει να σημειώσουμε πως στην περιοχή των Φαρσάλων και συγκεκριμένα στο χωριό Αργιθέα που συνορεύει με τον Δήμο Βελεστίνου, λειτουργούσε μεταλλείο χρωμίου του Αλ. Αποστολίδη. Μάλιστα τα παρακείμενα χωριά δημιουργήθηκαν από εργάτες οι οποίοι μετοίκησαν στην περιοχή από διάφορα μέρη της Ελλάδος με σκοπό την απασχόληση τους στα μεταλλεία του χρωμίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

5.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Cr(VI)

Δήμος Βόλου

Οι αναλύσεις που έγιναν στην περιοχή του Δήμου Βόλου έδειξαν ότι γενικά δεν υπάρχει σημαντικό πρόβλημα με παρουσία εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο αρκετά υψηλές και υπό συνθήκες επικίνδυνες συγκεντρώσεις διαπιστώθηκαν στο χωριό Μικροθήβες ενώ μικρότερες αλλά μη μηδενικές βρέθηκαν στην Ν. Αγχίαλο και στο Αϊδίνιο. Η εμφάνιση εξασθενούς χρωμίου στις περιοχές αυτές θα πρέπει να αποδωθεί στην ύπαρξη οφιολίθων στη γύρω περιοχή όπως φαίνεται και από τις αναλύσεις στους γύρω οικισμούς άλλων Δήμων. Από τις μετρήσεις pH και αγωγιμότητας των περιοχών αυτών δεν διαπιστώνεται κάποια εμφανής συσχέτιση.



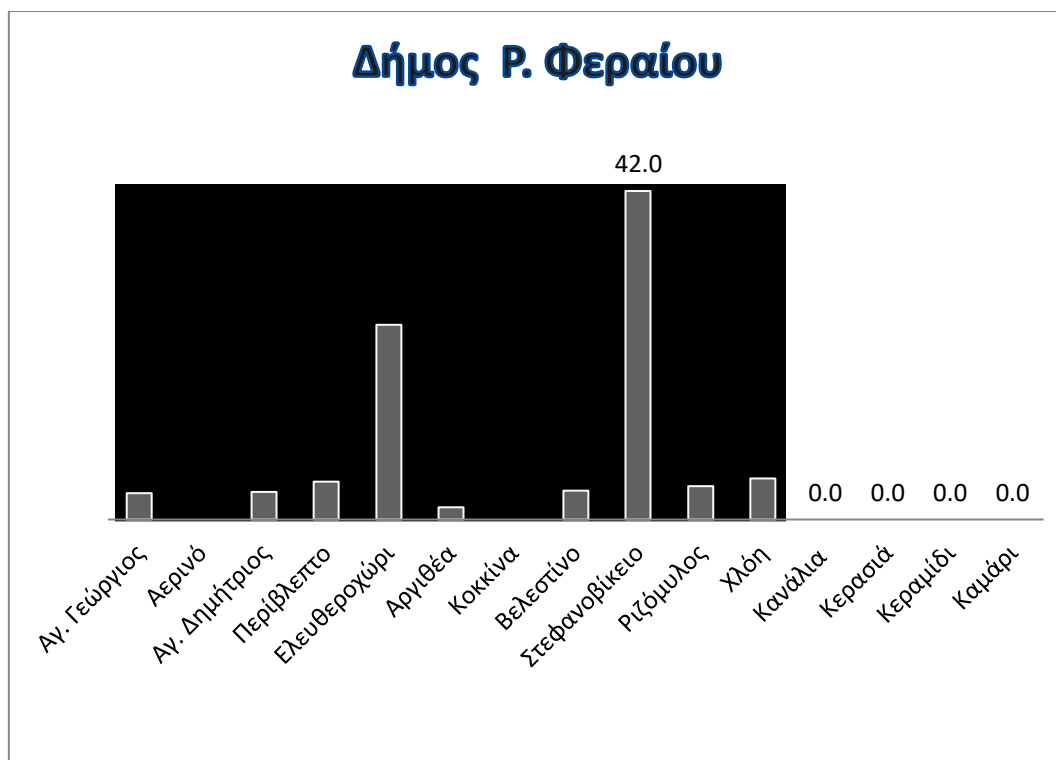
Διάγραμμα 5.1 Σχηματική απεικόνιση του εξασθενούς χρωμίου στον Δήμο Βόλου (μg/L).



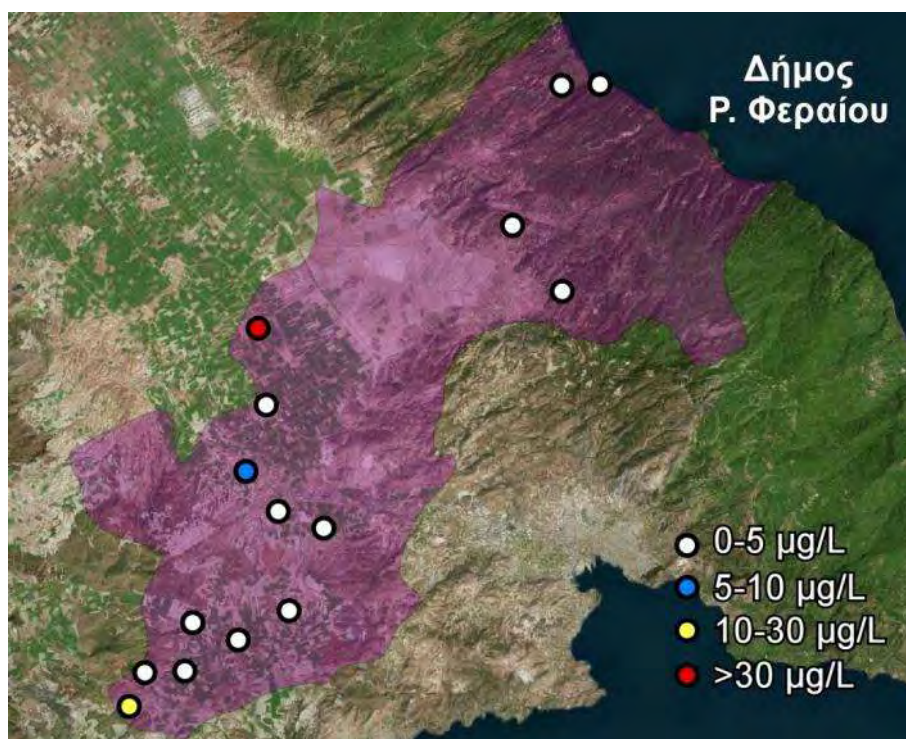
Χάρτης 5.1 Γεωγραφική κατανομή του εξασθενούς χρωμίου στο Δ. Βόλου βάσει μετρήσεων.

Δήμος Ρ. Φεραίου

Στον Δήμο Βελεστίνου ανιχνεύθηκε στο χωριό Στεφανοβείκιο ποσότητα εξασθενούς χρωμίου εντός ορίων της νομοθεσίας αλλά αρκετά επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία, ενώ στο χωριό Ελευθεροχώρι ανιχνεύθηκε ποσότητα σχετικά υψηλή. Σε αρκετά χωριά μετρήθηκαν τιμές μικρές μέχρι 5 µg/L. Οι παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στις περιοχές αυτές οφείλεται στα οφιολιθικά πετρώματα. Στην περιοχή λειτουργούσαν μεταλλεία χρωμίου. Το σχετικά υψηλό pH της περιοχής >7.7 (παράρτημα) συσχετίζεται με την παρουσία οφιολιθίων.



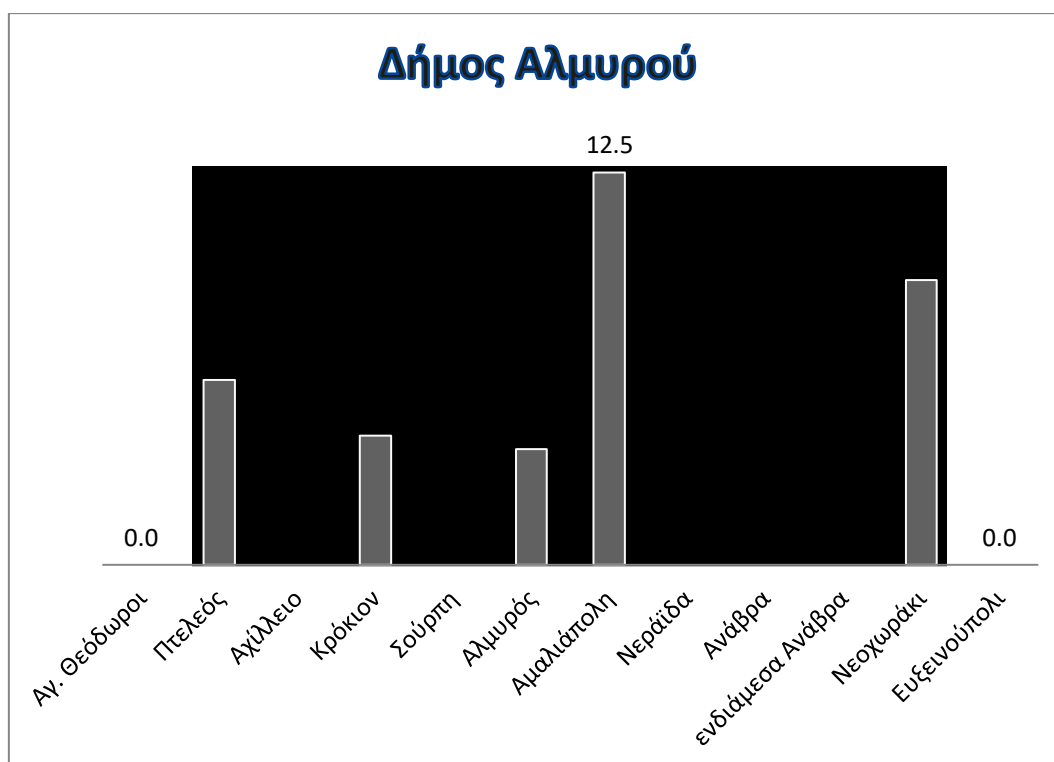
Διάγραμμα 5.2 Σχηματική απεικόνιση του εξασθενούς χρωμίου στον Δήμο Ρ. Φεραίου (µg/L).



Χάρτης 5.2 Γεωγραφική κατανομή του εξασθενούς χρωμίου στο Δήμο Ρ. Φεραίου βάσει μετρήσεων.

Δήμος Αλμυρού

Οι ποσότητες του εξασθενούς χρωμίου που ανιχνεύθηκαν στην περιοχή δεν είναι ανησυχτικές. Στα χωριά Αμαλιάπολη και Νεοχωράκι μετρήθηκαν ποσότητες μέχρι 12.5 ppb ενώ στον Πτελεό τον Αλμυρό και το Κρόκιον το εξασθενές χρώμιο έχει μικρή τιμή. Και εδώ η παρουσία του χρωμίου οφείλεται στην ύπαρξη οφιολιθών, αφού η βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή είναι μακριά από τα σημεία που γίνεται άντληση των υδάτων για ύδρευση.



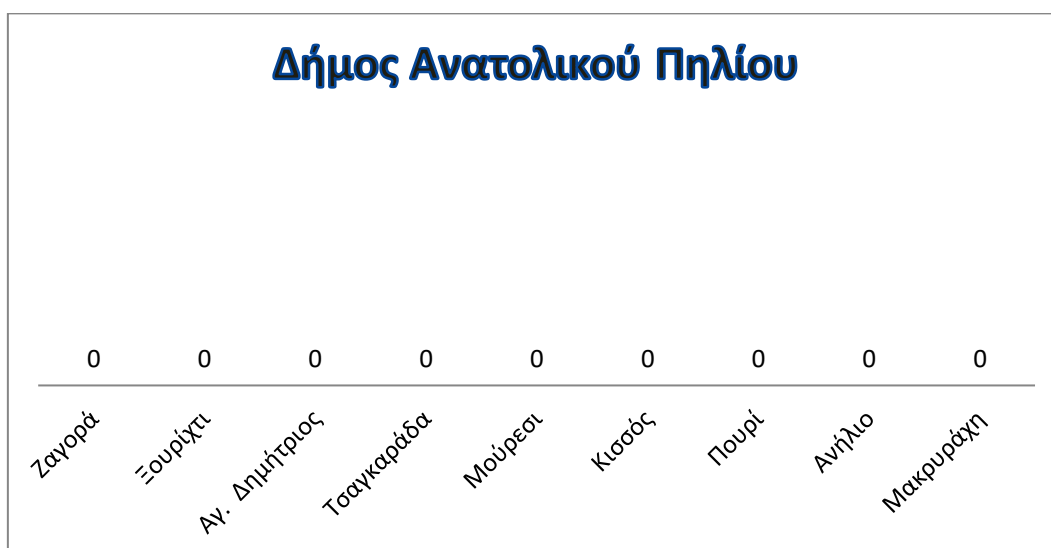
Διάγραμμα 5.3 Σχηματική απεικόνιση του εξασθενούς χρωμίου στον Δήμο Αλμυρού (μg/L)



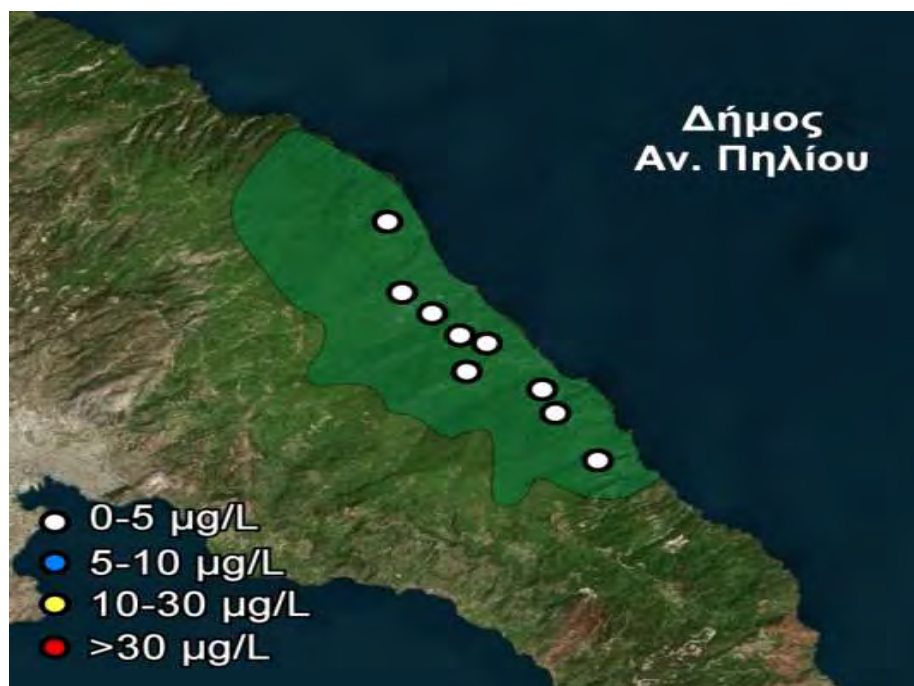
Χάρτης 5.3 Γεωγραφική κατανομή του εξασθενούς χρωμίου στο Δ. Αλμυρού
βάσει μετρήσεων

Δήμος Ανατολικού Πηλίου

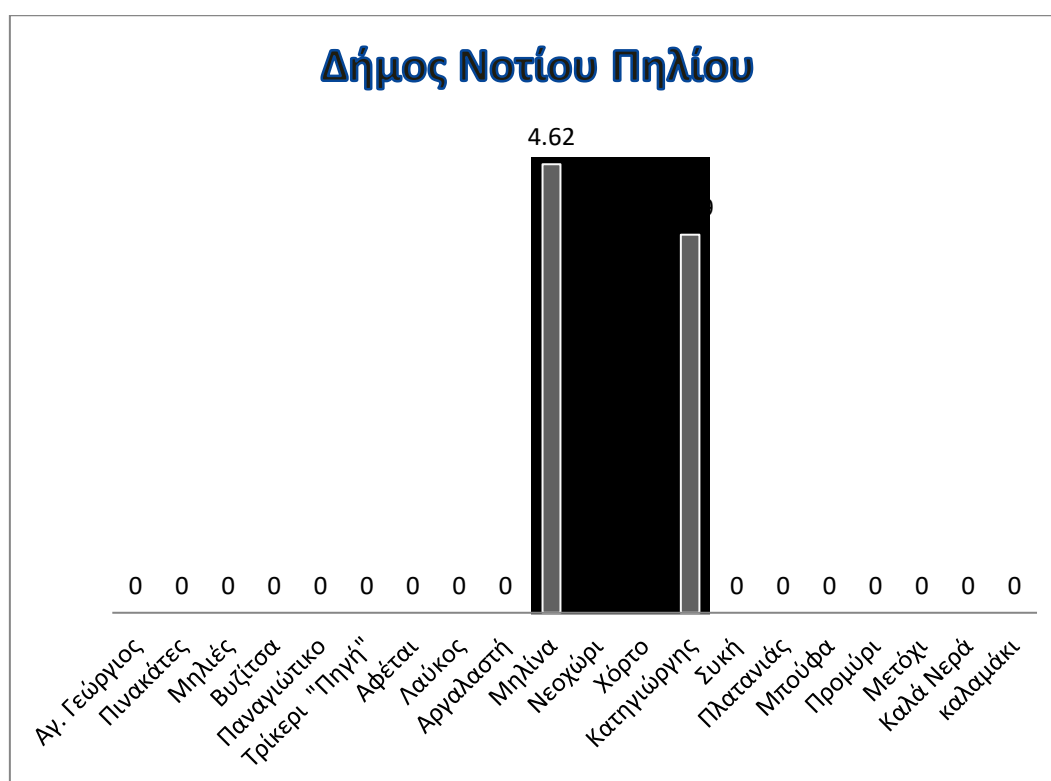
Λόγω της ορεινής διαμόρφωσης και της γειτνίασης με τη θάλασσα ο Δήμος Ανατολικού Πηλίου όπως αναμενόταν δεν αντιμετωπίζει πρόβλημα από παρουσία εξασθενούς χρωμίου.



Διάγραμμα 5.4 Σχηματική απεικόνιση του εξασθενούς χρωμίου στον
Ανατολικού Πηλίου (µg/L)



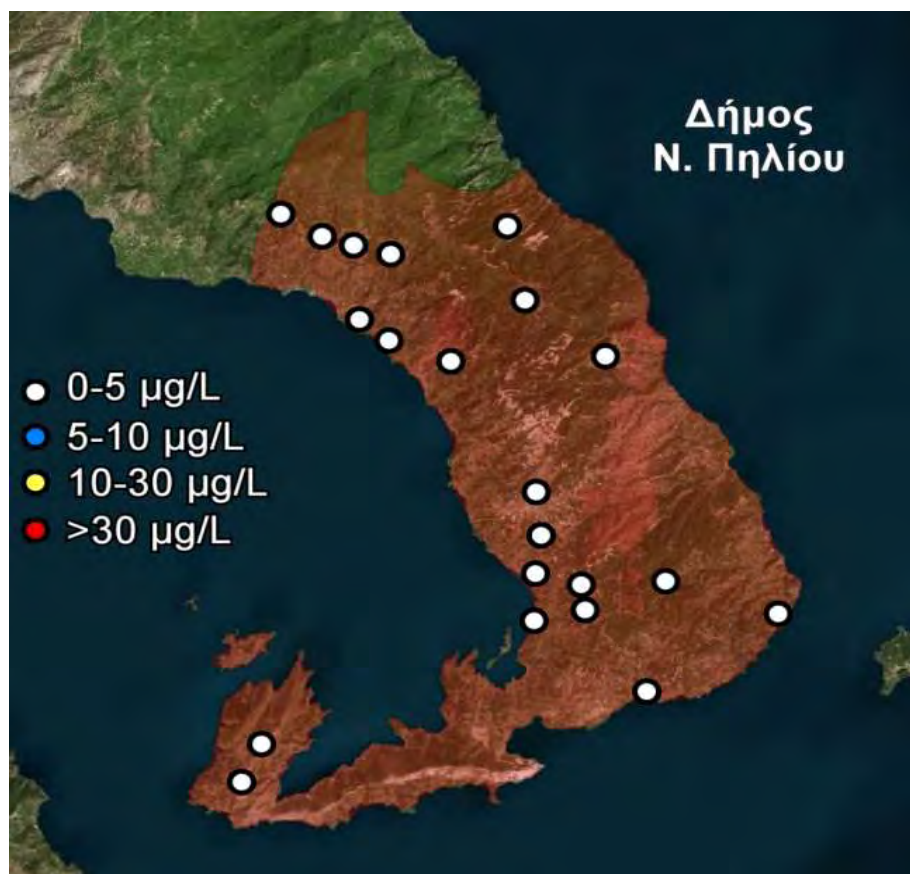
Χάρτης 5.4 Γεωγραφική κατανομή του εξασθενούς χρωμίου στο Δ. Αν. Πηλίου βάσει μετρήσεων.



Διάγραμμα 5.5 Σχηματική απεικόνιση του εξασθενούς χρωμίου στον Νοτίου Πηλίου (µg/L)

Δήμος Νοτίου Πηλίου

Στον Δήμο Νοτίου Πηλίου ανιχνεύθηκαν μικρές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου στην Μηλίνα και τον Κατηγιώργη. Παρατηρώντας τον γεωλογικό χάρτη του νομού (σχ. 7) διαπιστώνουμε ότι σχετίζονται με την ύπαρξη πετρωμάτων οφιολιθών. Στην περιοχή δεν υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα.

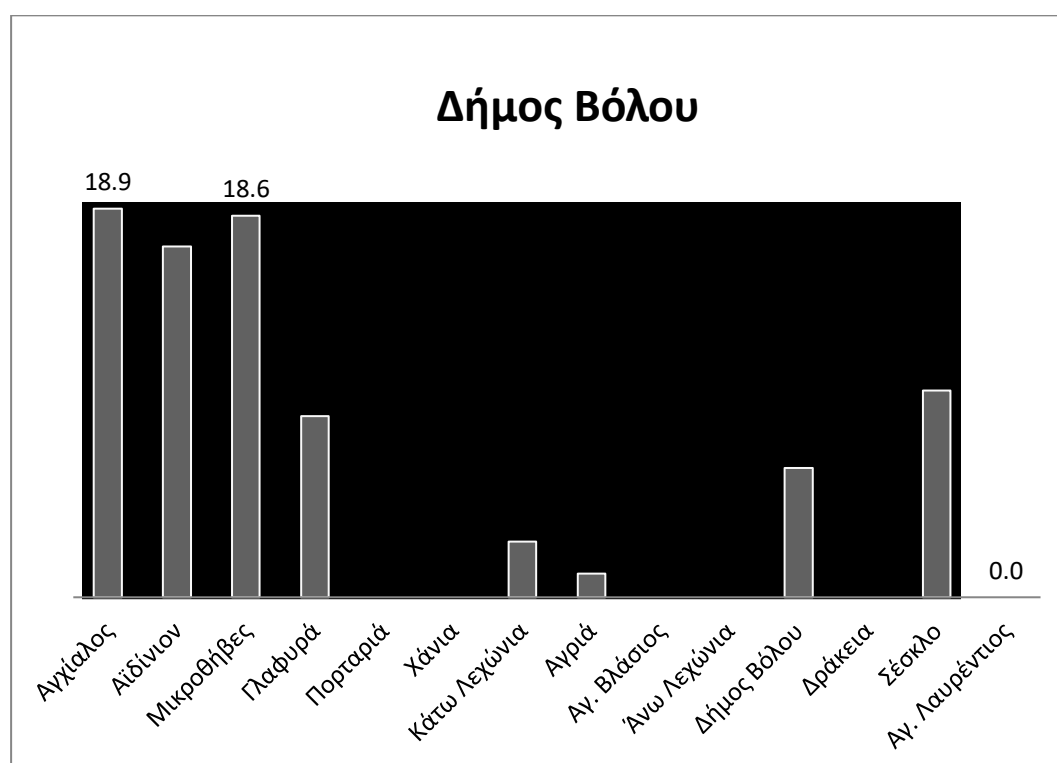


Χάρτης 5.5 Γεωγραφική κατανομή του εξασθενούς χρωμίου στο Δ. Ν. Πηλίου βάσει μετρήσεων.

5.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα NO₃⁻

Δήμος Βόλου

Αναλύοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων συμπεραίνουμε πως εντοπίστηκαν ποσότητες νιτρικών στην Αγχίαλο, στις Μικροθήβες και στο Αϊδίνι έως 20 mg/L εντός των ορίων της νομοθεσίας. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες για τις περιοχές αυτές αφού έχουν την ίδια πηγή ύδρευσης, δίπλα σε αγροτικές δραστηριότητες. Εντοπίστηκαν ακόμα μικρές τιμές νιτρικών έως 10 mg/L στο Σέσκλο και τα Γλαφυρά αλλά και στον δήμο Βόλου. Οι τιμές αυτές δεν θεωρούνται ανησυχητικές για την ανθρώπινη υγεία.



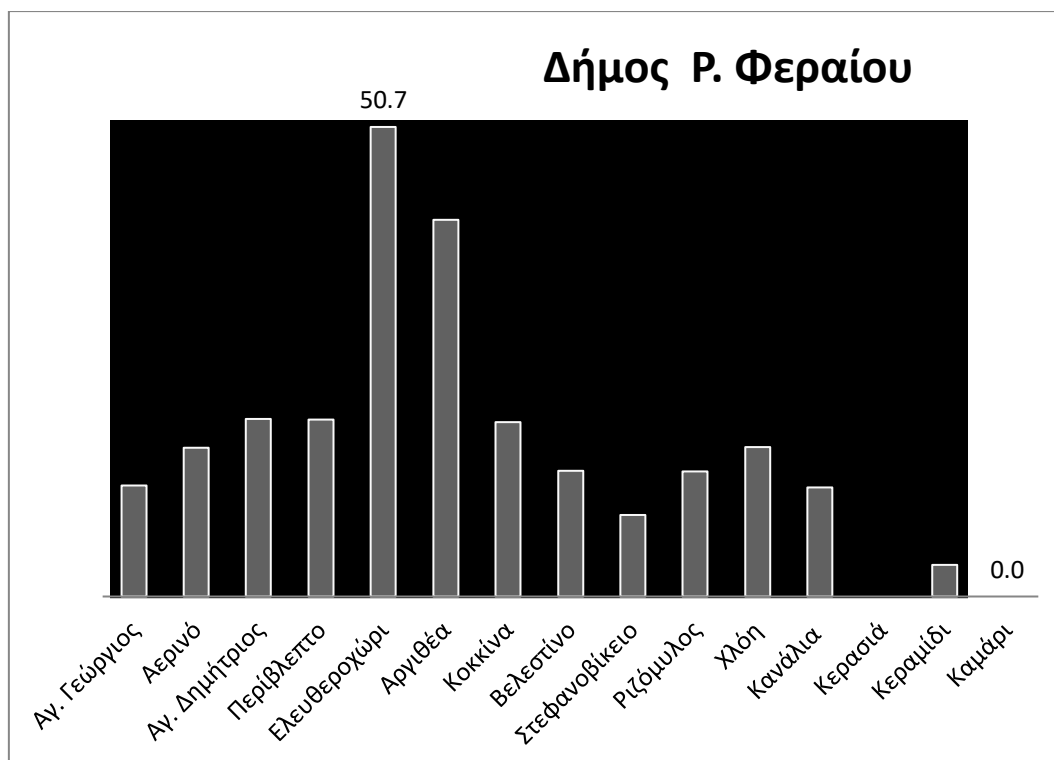
Διάγραμμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση του νιτρικών στον Βόλου (mg/L).



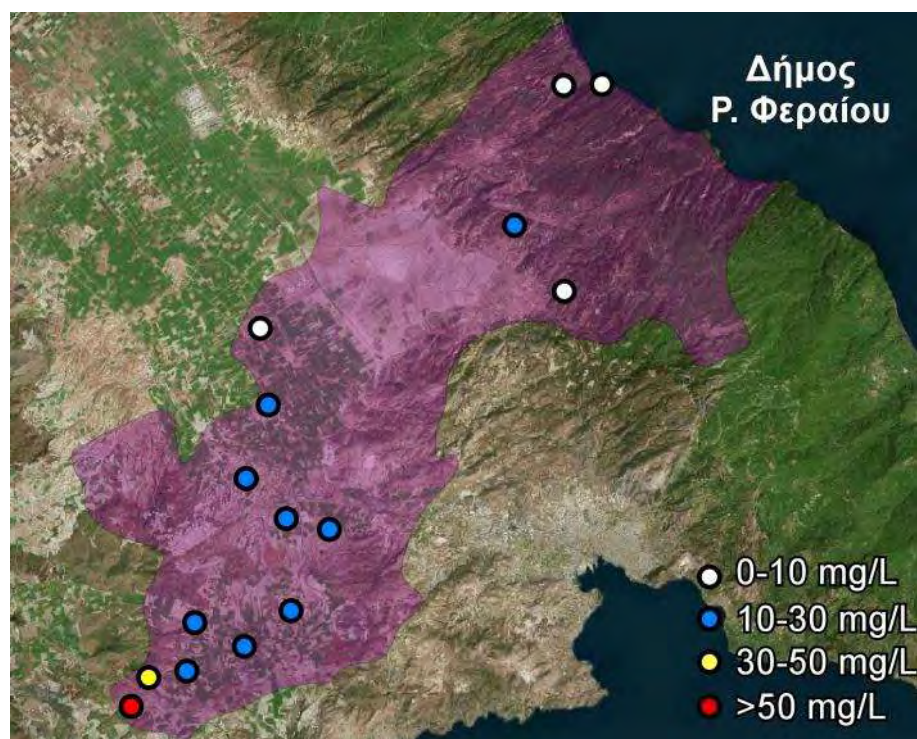
Χάρτης 5.6 Γεωγραφική κατανομή των νιτρικών στο Δ. Βόλου βάσει μετρήσεων.

Δήμος Ρ. Φεραίου

Εντοπίστηκαν ποσότητες νιτρικών ιόντων στο Ελευθεροχώρι εκτός των ορίων της νομοθεσίας και στην Αργιθέα κοντά στο όριο. Θεωρούμε πως η κατανάλωση νερού στα χωριά αυτά είναι επιβλαβής για την ανθρώπινη υγεία. Οι γεωτρήσεις στα δύο χωριά είναι δικές τους. Εντοπίστηκαν παράλληλα αρκετά χωριά που στο νερό ύδρευσης τους περιέχονται ποσότητες νιτρικών έως 20 mg/L. Οι ποσότητες αυτές είναι εντός των ορίων της νομοθεσίας. Τα χωριά αυτά είναι πεδινά και η οικονομία τους στηρίζεται σε γεωργικές ασχολίες.



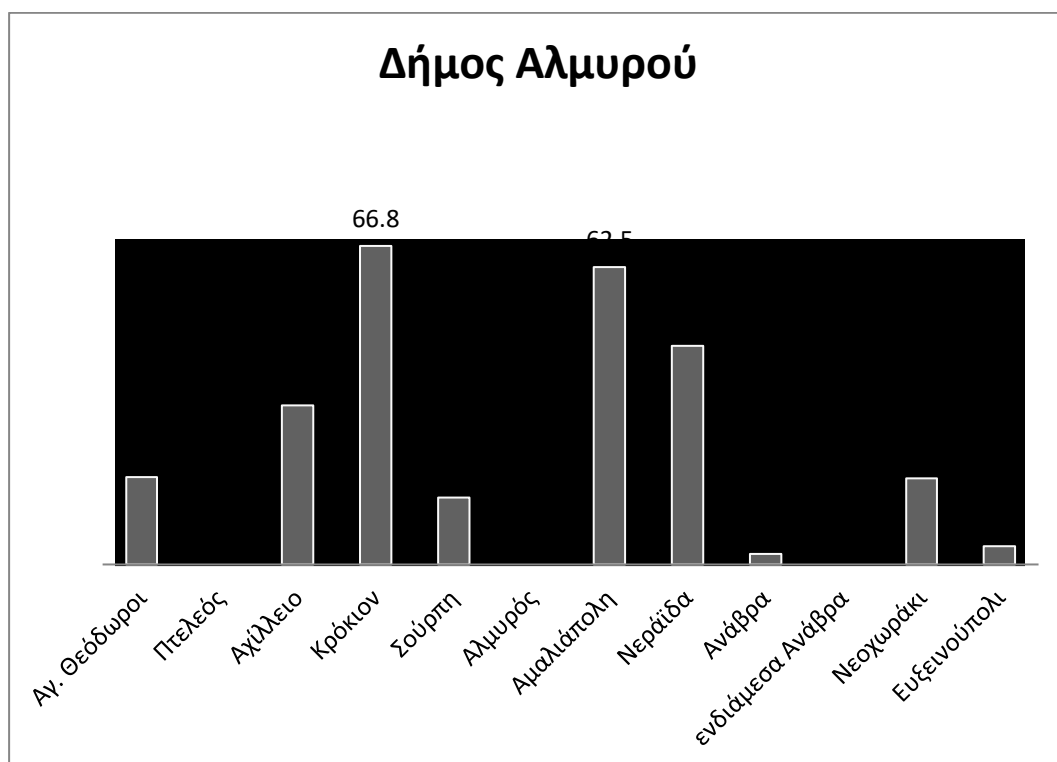
Διάγραμμα 5.7 Σχηματική απεικόνιση του νιτρικών στον Δήμο Ρ. Φεραίου (mg/L).



Χάρτης 5.7 Γεωγραφική κατανομή των νιτρικών στο Δ. Ρ. Φεραίου βάσει μετρήσεων.

Δήμος Αλμυρού

Στον Δήμο Αλμυρού ανιχνεύθηκαν σε δύο χωριά το Κρόκιον και την Αμαλιάπολη ποσότητες νιτρικών ιόντων που υπερβαίνουν τα όρια ασφαλείας για κατανάλωση του νερού. Στη Νεράϊδα και το Αχίλλειο οι τιμές των νιτρικών είναι μεταξύ 30 και 45 mg/L κοντά στα όρια που καθιστούν το νερό ασφαλές. Μικρότερες ποσότητες ανιχνεύθηκαν στους Αγ. Θεοδώρους και το Νεοχωράκι. Και εδώ η περιοχή χαρακτηρίζεται από γεωργικές ασχολίες των κατοίκων.



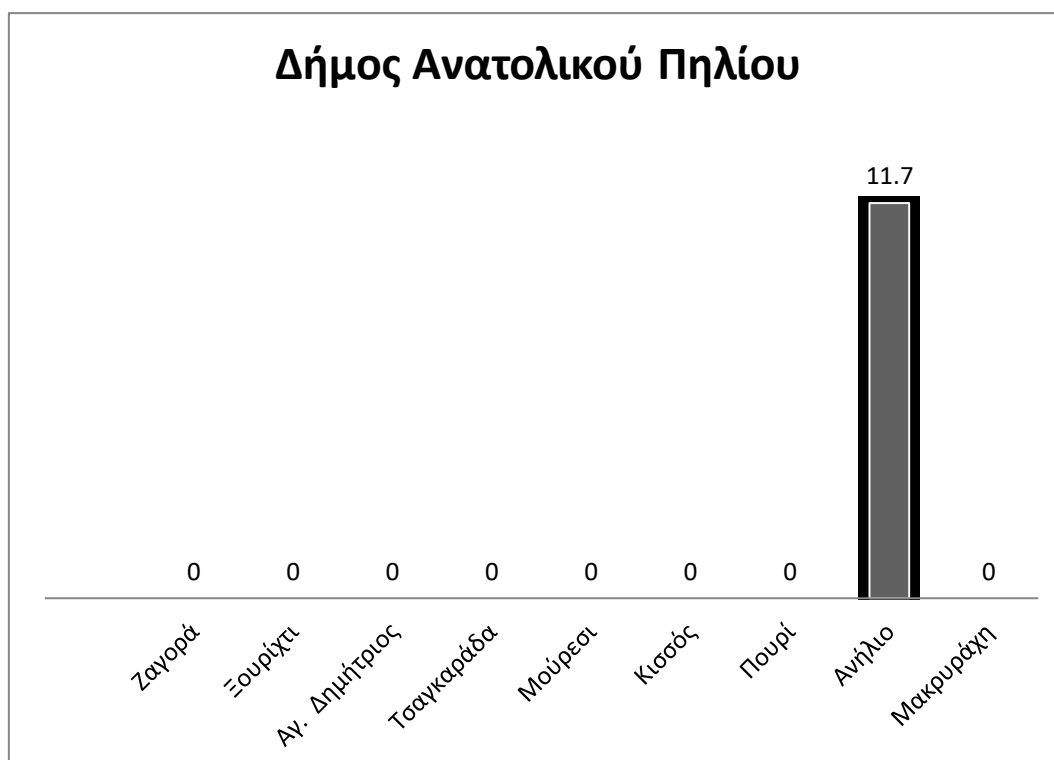
Διάγραμμα 5.8 Σχηματική απεικόνιση του νιτρικών στον Δήμο Αλμυρού (mg/L).

Δήμος Ανατολικού Πηλίου

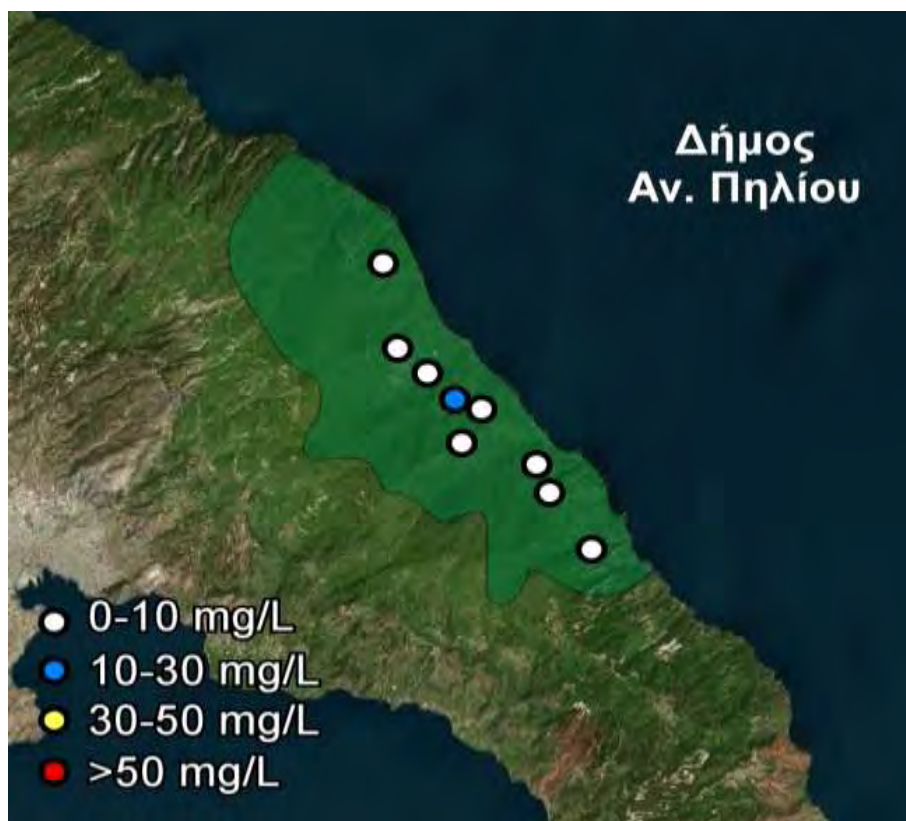
Στο Δήμο Ανατολικού Πηλίου δεν ανιχνεύθηκαν ίχνη νιτρικών ιόντων στο νερό της ύδρευσής εκτός από μία μικρή ποσότητα στο χωριό Ανήλιο εντός των ορίων της ισχύουσας νομοθεσίας. Η δειγματοληψία εκεί έγινε από δημόσια βρύση.



Χάρτης 5.8 Γεωγραφική κατανομή των νιτρικών στο Δ. Αλμυρού βάσει μετρήσεων.



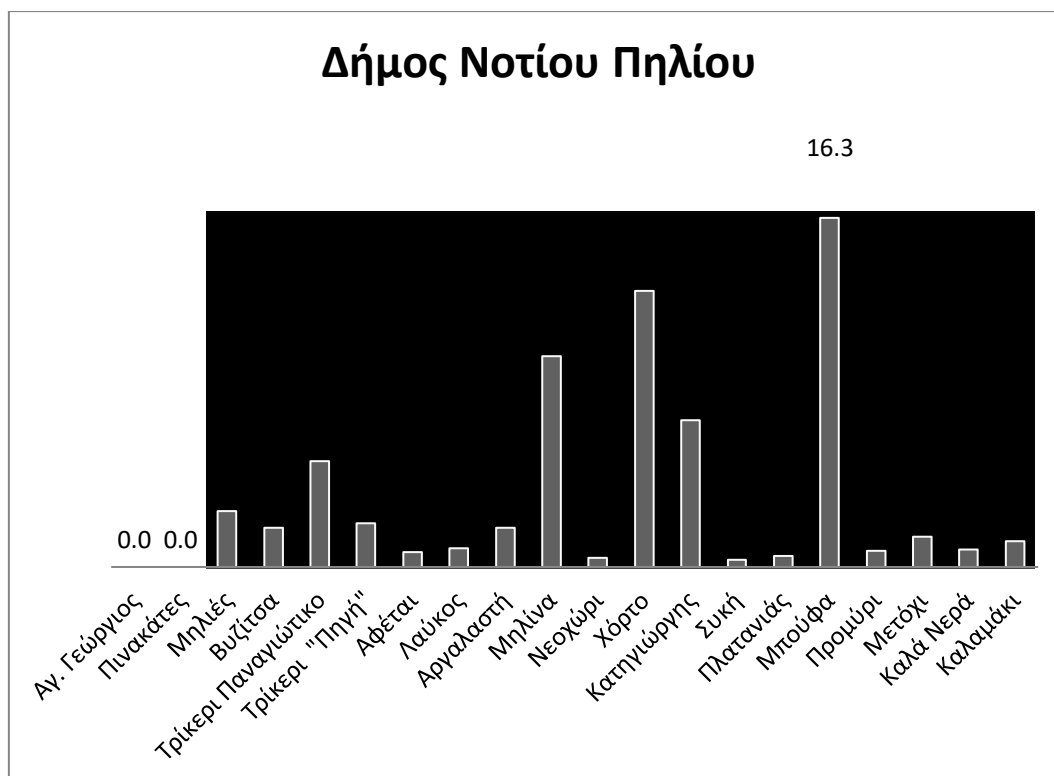
Διάγραμμα 5.9 Σχηματική απεικόνιση του νιτρικών στον Δήμο Ανατολικού Πηλίου (mg/L).



Χάρτης 5.9 Γεωγραφική κατανομή των νιτρικών στο Δ. Αν. Πηλίου βάσει μετρήσεων.

Δήμος Νοτίου Πηλίου

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που ανιχνεύθηκαν στο Δήμο Ανατολικού Πηλίου στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι ελάχιστων σημασίας. Ποσότητες που ίσως αξίζει να παρατηρηθούν σε σχέση με την πηγή προέλευσής τους είναι στην Μπούφα στην Μηλίνα και στο Χόρτο. Πρέπει να τονιστεί ότι η τροφοδότηση κάποιων χωριών με νερό από το φράγμα Παναγιώτικο είναι με νερό καλής ποιότητας.



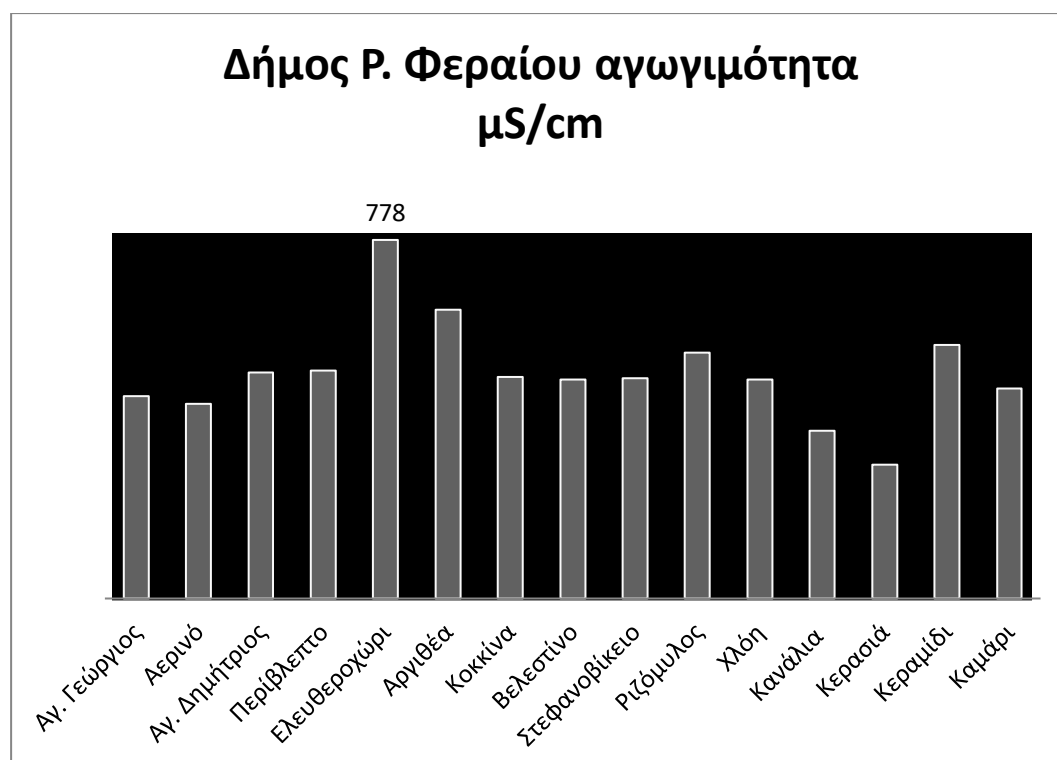
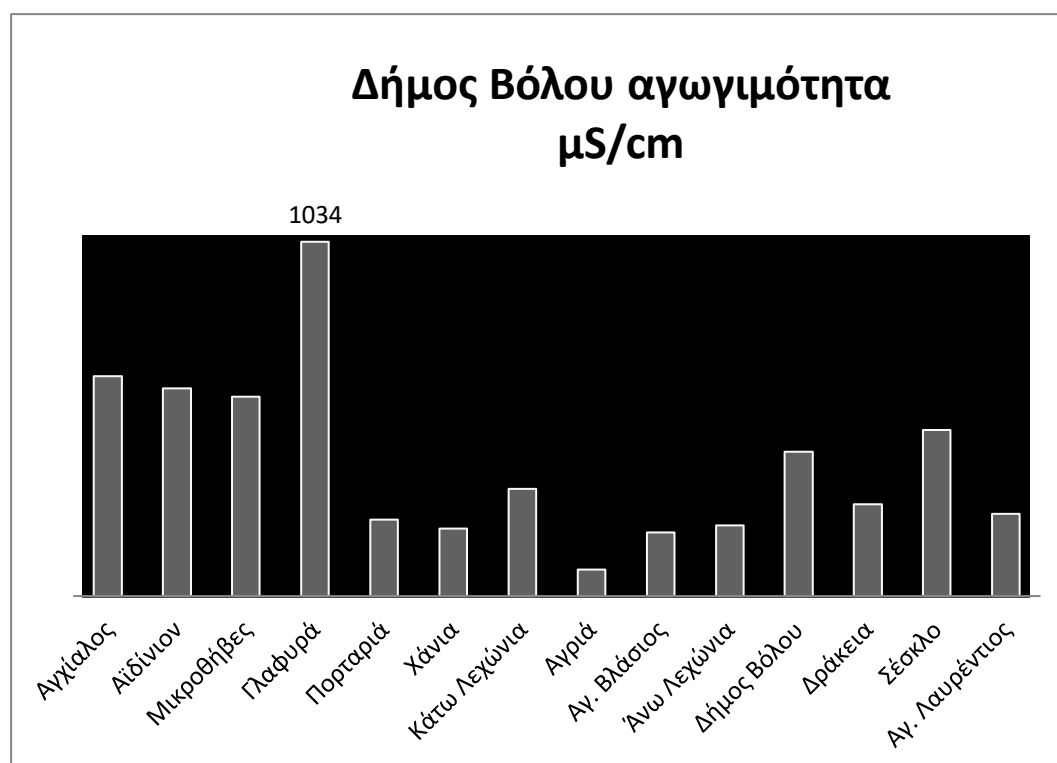
Διάγραμμα 5.10 Σχηματική απεικόνιση του νιτρικών στον Δήμο Νοτίου Πηλίου (mg/L).

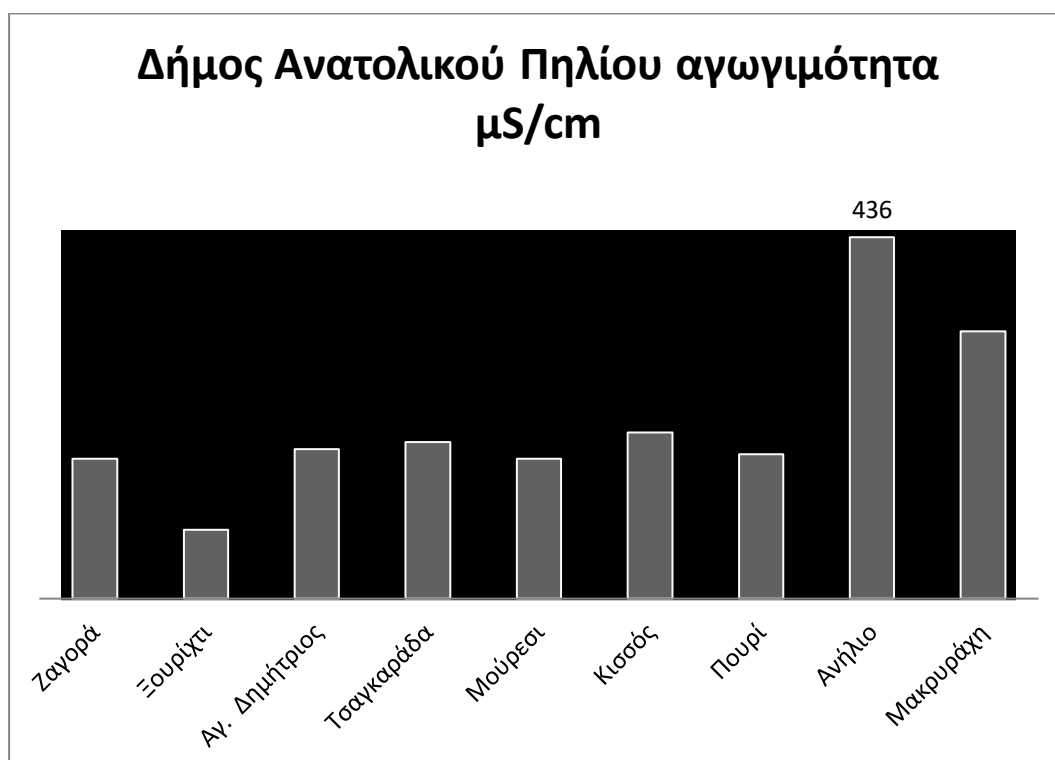
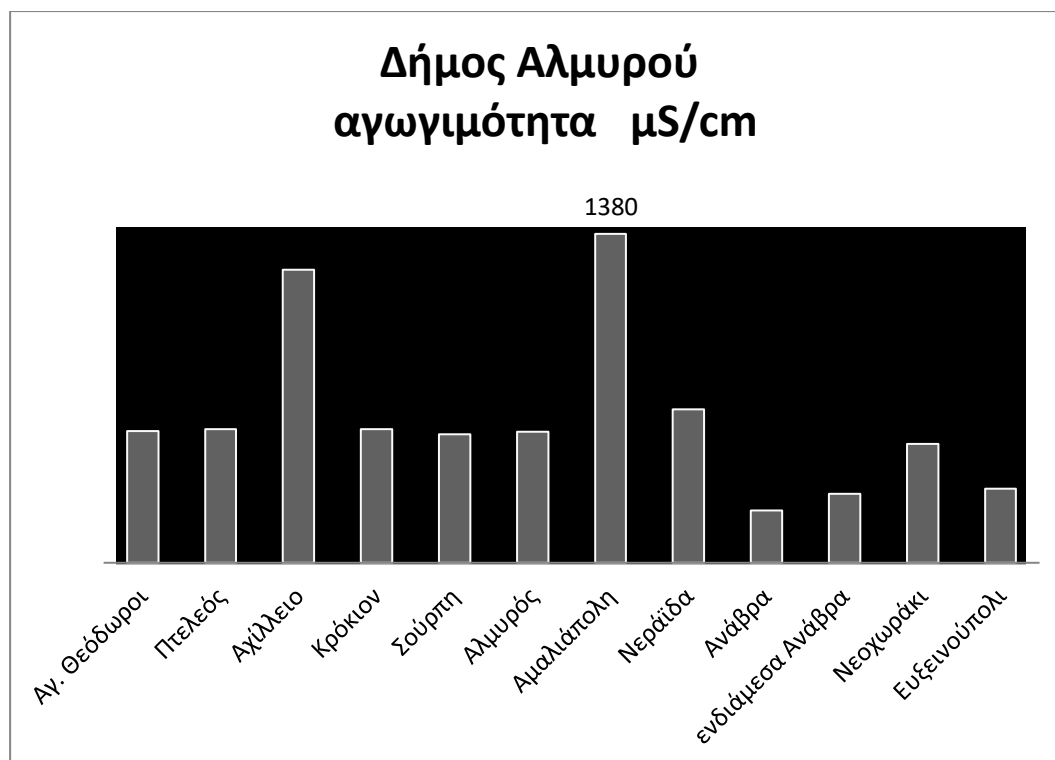


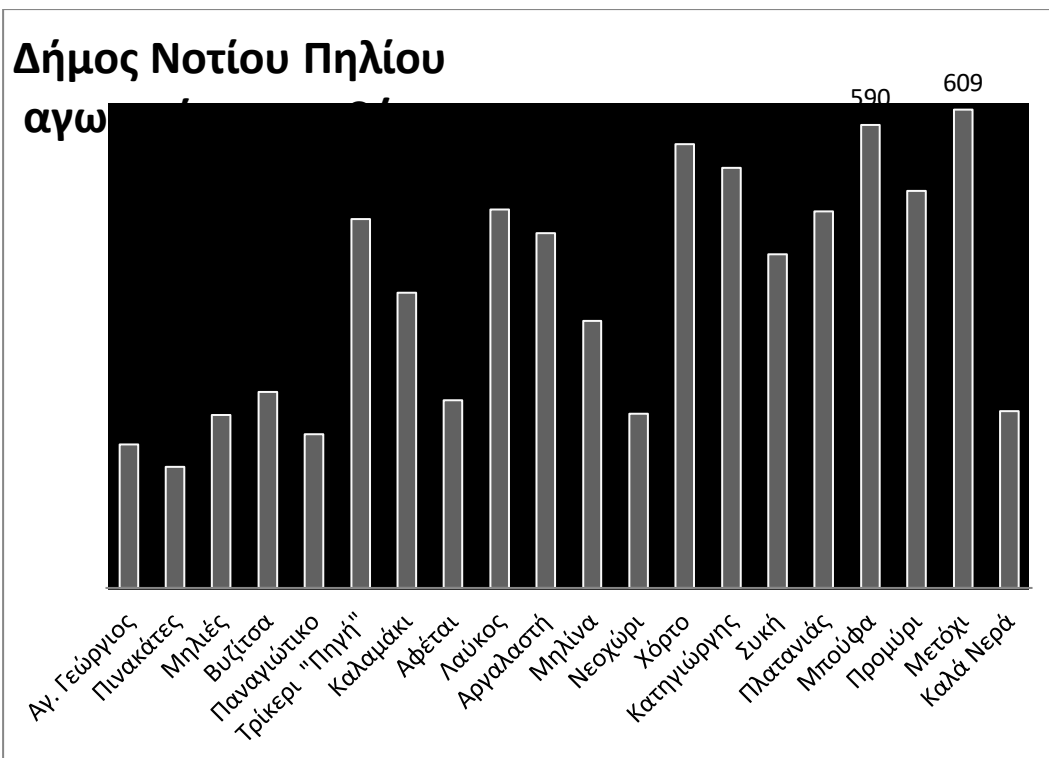
Χάρτης 5.10 Γεωγραφική κατανομή των νιτρικών στο Δ. Ν. Πηλίου βάσει μετρήσεων

5.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Αγωγιμότητας

Στα ακόλουθα σχήματα συνοψίζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας για τα υπό μελέτη δείγματα νερού.

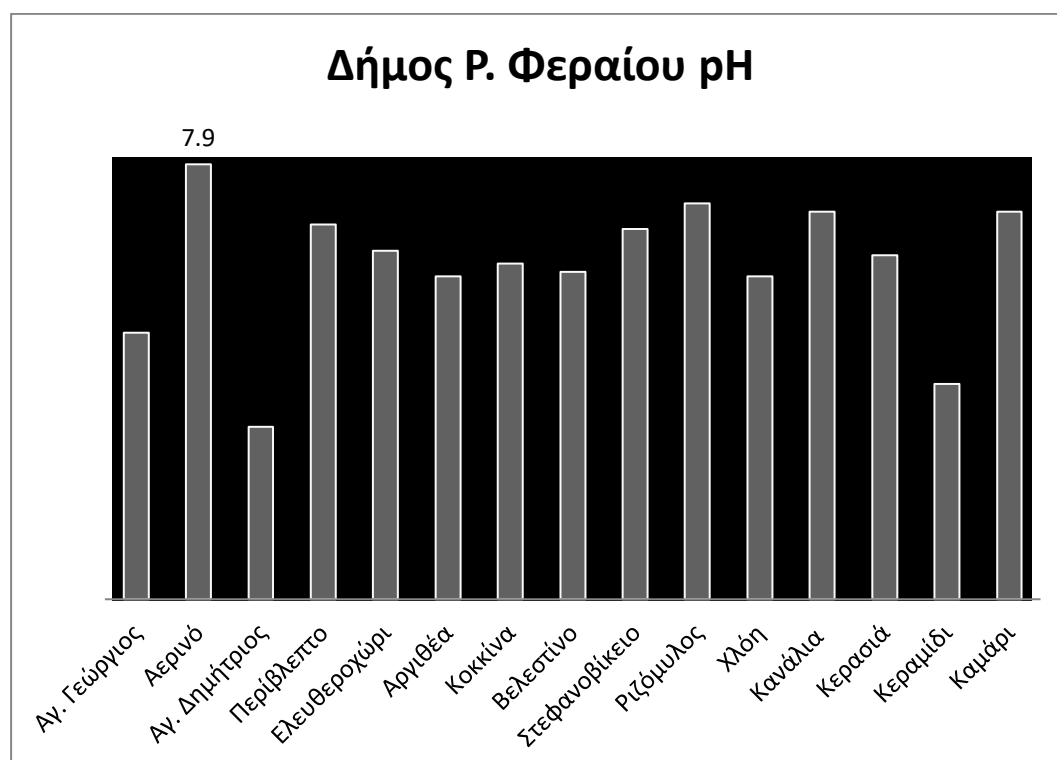
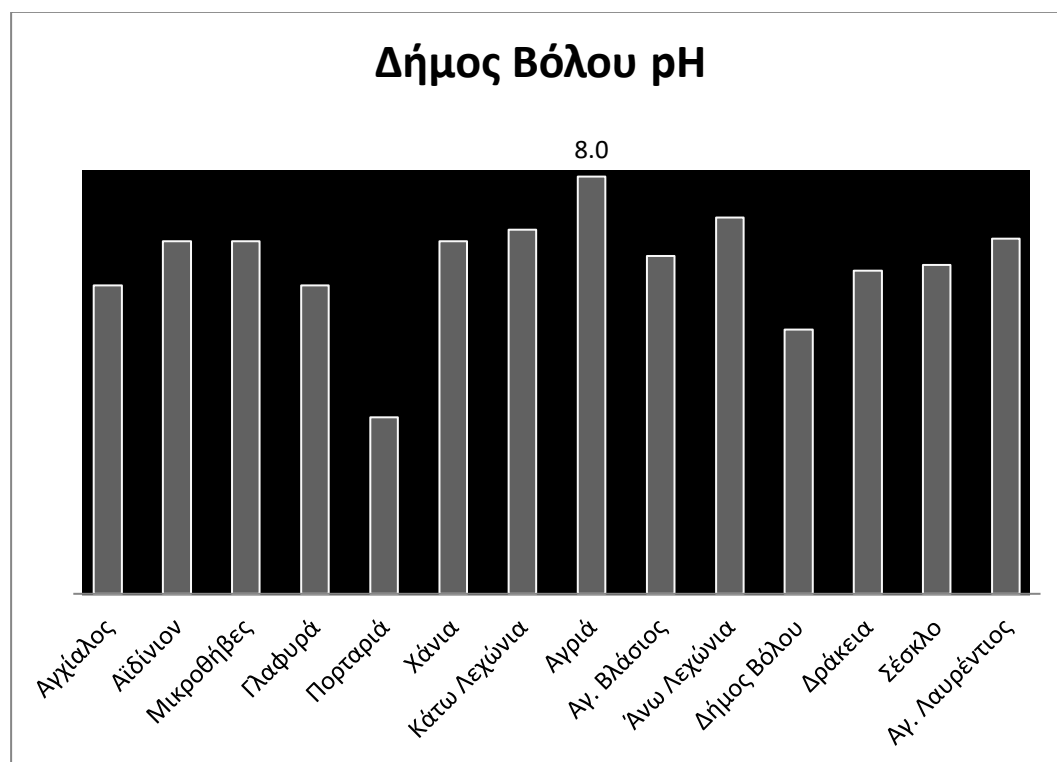


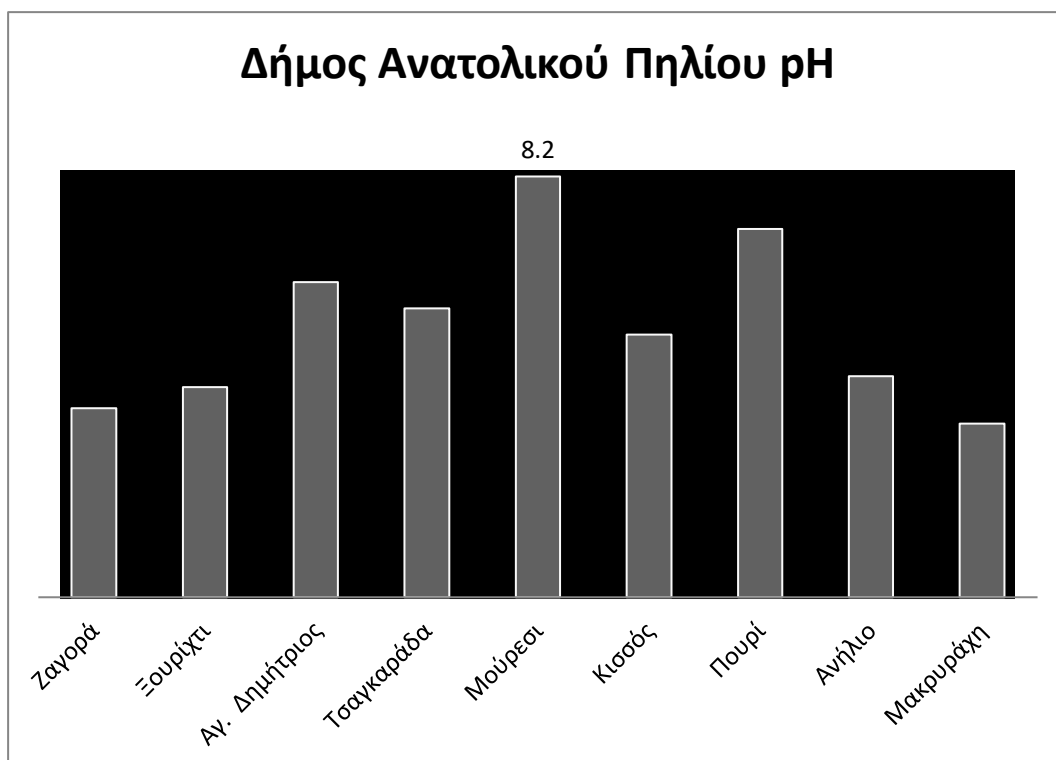
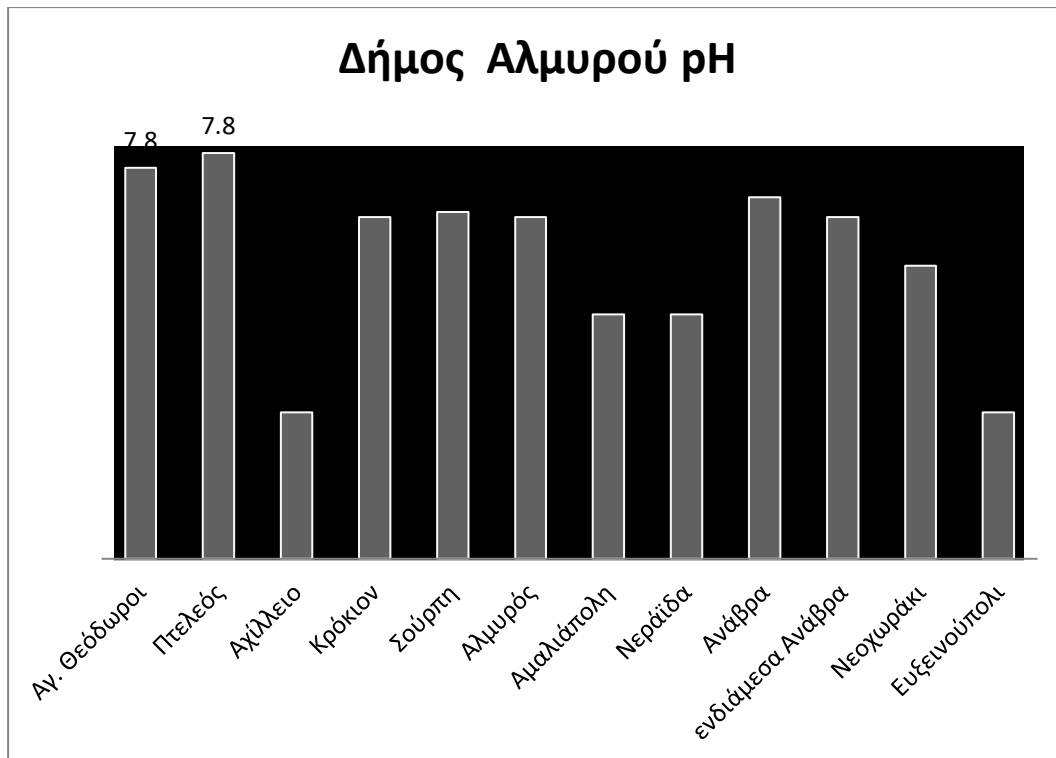


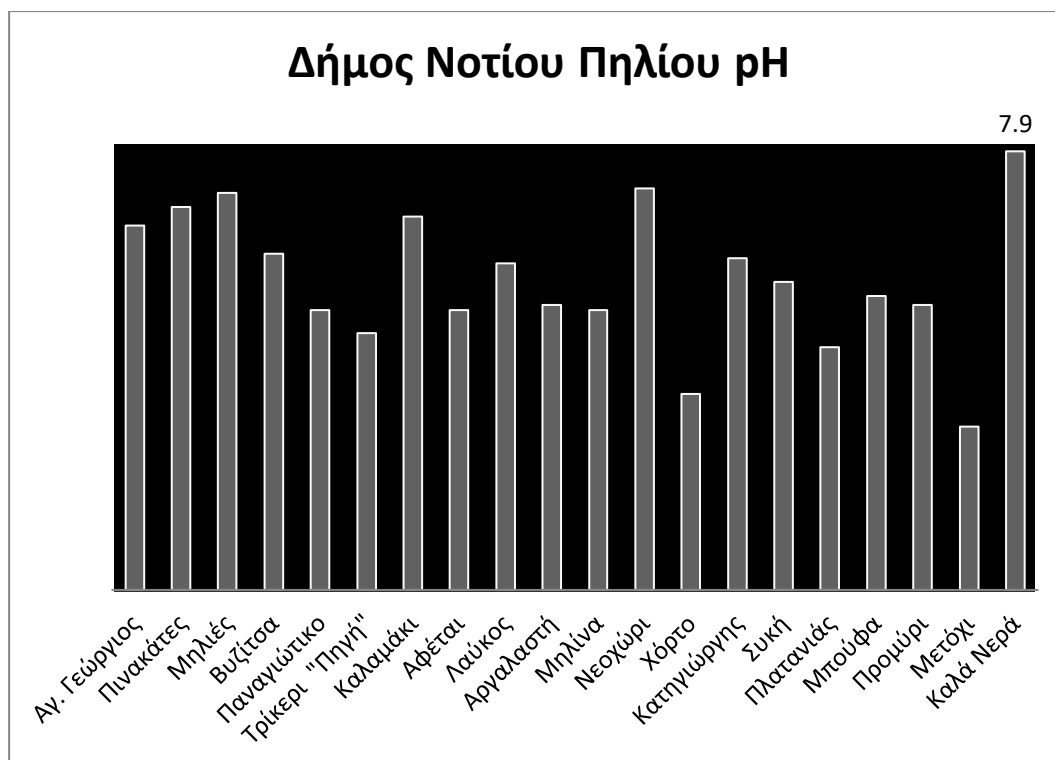


5.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα pH

Στα ακόλουθα σχήματα συνοψίζονται οι μετρήσεις pH για τα υπό μελέτη δείγματα νερού.







ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία πραγματοποιήθηκε μια λεπτομερής καταγραφή της εμφάνισης εξασθενούς χρωμίου καθώς και νιτρικών ιόντων στους διάφορους οικισμούς του νομού Μαγνησίας. Για διαφορετικούς λόγους που ανά περίπτωση θα πρέπει να επικεντρωθούν στην έκπλυση χρωμίου από οφιολιθικά πετρώματα του υπεδάφους της περιοχής ή στην εντατική καλλιέργεια πεδινών εκτάσεων, διαπιστώθηκε η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) και νιτρικών ιόντων στο νερό του δικτύου ορισμένων περιοχών.

Συγκεκριμένα, η παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε συγκεντρώσεις που θα μπορούσαν να θεωρηθούν επικίνδυνες εντοπίστηκε σε ορισμένες περιοχές των δήμων Βόλου, Ρ. Φεραίου και Αλμυρού, στο δυτικό μέρος του νομού. Αν και σε όλες τις περιπτώσεις δεν υπάρχει υπέρβαση του υφισταμένου ορίου των 50 $\mu\text{g/L}$ για το ολικό χρώμιο, η απουσία δεδομένων σχετικά με την ακριβή επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία θα πρέπει να καθιστά ακόμα συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα 10 $\mu\text{g/L}$ ανυσηχτικές. Το εν δυνάμει πρόβλημα είναι περισσότερο έντονο στις περιοχές του Στεφανοβικείου και των Μικροθηβών. Με βάση την κατανομή των εμφανίσεων χρωμικών ιόντων, τη γεωλογική διαμόρφωση της ευρύτερης περιοχής του νομού και τη λειτουργία «ύποπτων» βιομηχανικών μονάδων, το πιθανότερο είναι ότι η μεταφορά χρωμίου στα υπόγεια νερά είναι αποτέλεσμα γεωλογικών παραγόντων παρά ανθρωπογενών. Κατά αυτή την έννοια, το πρόβλημα δεν εκδηλώθηκε πρόσφατα ούτε και δημιουργήθηκε από βιομηχανικά παραπροϊόντα αλλά προϋπήρχε χωρίς όμως να έχει εκτιμηθεί. Επομένως, η λύση θα πρέπει να αναζητηθεί στην καλύτερη αξιολόγηση των πηγών ύδρευσης και στην αλλαγή υδροληψίας των οικισμών με πρόβλημα.

Από την άλλη πλευρά, είναι σαφές ότι η διάχυση νιτρικών ιόντων στον υδροφόρο ορίζοντα αποτελεί μάλιστα σε μεγάλο μέρος των οικισμών της πεδινής περιοχής του νομού. Σε σχετικά μεγάλο αριθμό δειγμάτων το νερό που διατίθεται είναι εκτός ορίων ποσιμότητας ενώ σε άκομα περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση είναι υψηλή αν και δεν ξεπερνάει το όριο των 50 mg/L . Η ύπαρξη νιτρικών ιόντων ακόμα και σε περιοχές του Πηλίου σχετίζεται

με τη μακρυχρόνια αλλόγιστη εφαρμογή λιπασμάτων σε αγροτικές καλλιέργειες. Σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, λόγω της έκτασης του προβλήματος, το πρόβλημα των νιτρικών ιόντων είναι δυσκολότερα διαχειρίσιμο παρά το γεγονός της ύπαρξης μεγαλύτερης εμπειρίας και καλύτερης πληροφόρησης γύρω από αυτό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Achterberg, E.P., van den Berg, C.M.G., Boussemart, M., and Davison, W., 1997, Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia, ***Geochim. Cosmochim. Acta***, vol. 61, pp. 5233–5253
- Bartlett, R. and James, B., 1979, Behavior of chromium in soils: III. Oxidation, *J. Environ. Qual.*, 8, 1, 31–35.
- Bartlett, R.J., 1991, Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods, *Environmental Health Perspective*, 92, 17–24.
- Beaubien, S., Nriagu, J., Blowes, D., and Lawson, G., 1994, Chromium speciation and distribution in the Great Lakes, ***Environ. Sci. Technol.***, vol. 28, pp. 730–738.
- Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H., 1988, ***Environmental Inorganic Chemistry Properties, Processes and Estimation Methods***, Bodek, I. Ed., Pergamon Press, New York
- California Air Resources Board (CARB), 2002, *Chromium and Compounds. Hexavalent Chromium*, <http://www.arb.ca.gov/toxics/tac/factshts/chromium.wp5>, 8 p.
- Chuecas, D.L. and Riley, J.P., 1966, The spectrophotometric determination of chromium in sea water, ***Analyt. Chim. Acta***, vol. 35, pp. 240–246
- Davis, A. and Olsen, R.L. 1995. The Geochemistry of Chromium Migration and Remediation in the Subsurface. *Groundwater*, 33, 759–768.
- Deutsch, M., 1972, Incidents of chromium contamination of groundwaters in Michigan, in ***Water Quality in a Stressed Environment***, Pettyjohn, W.A., Ed., Burgess Publishing, Minneapolis, MN, pp. 149–159.
- Eary, L.E. and Rai, D. 1988. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 972–977.
- Friess, S.L., 1989, Carcinogenic risk assessment criteria associated with inhalation of airborne particulates containing chromium(VI/III), ***Sci. Tot. Environ.***, vol. 86, pp. 109–112.
- Grohse, P.M., Gutknecht, W.F., Hodson, L., and Wilson, B.M., 1988, The fate of hexavalent chromium in the atmosphere: Research Triangle Institute Report on CARB Contract #A6–096–32, Report Number ARB/R–89/379, California Air Resources

Board, Sacramento, CA.

Kaczynski, S.E. and Kieber, R.J., 1994, Hydrophobic C18 bound organic complexes of chromium and their potential impact on the geochemistry of chromium in natural waters, ***Environ. Sci. Technol.***, vol. 28, pp. 799–804.

Kieber, R.J. and Heiz, G.R., 1992, Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI), ***Environ. Sci. Technol.***, vol. 26, pp. 307–312.

Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., and Mabuni, C., 1999, A critical assessment of chromium in the environment, in ***Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*** vol. 29, pp. 1–46.

Kotas, J. and Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, ***Environ. Poll.***, vol. 107, pp. 263–283.

Lieber, M., Perlmutter, N.M., and Frauenthal, H.L., 1964, Cadmium and hexavalent chromium in Nassau County ground water, ***J. AWWA***, vol. 56, pp. 739–747.

Palmer, C.D. and Puls, R.W. 1994. Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, EPA/540/5-94/505. U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Research and Development.

Rai, D., Zachara, J.M., Eary, L.E., Ainsworth, C.C., Amonette, J.E., Cowan, C.E., Szelmeczka, R.W., Resch, C.T., Schmidt, R.L., Girvin, D.C., and Smith, S.C., 1988, Chromium reactions in geological materials, Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, EPRI, Palo Alto, CA.

Seigneur, C. and Constantinou, E., 1995, ***Environ. Sci. Technol.***, vol. 29, pp. 222–231.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Δήμος Βόλου

Οικισμός	Βόλος	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	01/01/2013		
pH	7.5	Αγωγιμότητα (mS/cm)	420	NO ₃ ⁻ (mg/L)	6.3
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγχίαλος	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.65	Αγωγιμότητα (mS/cm)	642	NO ₃ ⁻ (mg/L)	18.89
Cr (VI) μg/L	3.68				

Οικισμός	Αϊδίνιον	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.06	Αγωγιμότητα (mS/cm)	605	NO ₃ ⁻ (mg/L)	17.06
Cr (VI) μg/L	7.06				

Οικισμός	Μικροθήβες	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	582	NO ₃ ⁻ (mg/L)	18.56
Cr (VI) μg/L	32.79				

Οικισμός	Γλαφυρά	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.65	Αγωγιμότητα (mS/cm)	1.034	NO ₃ ⁻ (mg/L)	8.81
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Πορταριά	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.2	Αγωγιμότητα (mS/cm)	223	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Χάνια	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	196	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Κάτω Λεχώνια	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.84	Αγωγιμότητα (mS/cm)	313	NO ₃ ⁻ (mg/L)	2.72
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγριά	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	8.02	Αγωγιμότητα (mS/cm)	77	NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.16
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγ. Βλάσιος	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.75	Αγωγιμότητα (mS/cm)	186	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ανω Λεχώνια	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.88	Αγωγιμότητα (mS/cm)	206	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Δράκεια	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	268	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Σέσκλο	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	484	NO ₃ ⁻ (mg/L)	10.04
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγ. Λαυρέντιος	Δήμος	Δ. Βόλου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.81	Αγωγιμότητα (mS/cm)	240	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Δήμος Ρήγα Φεραίου

Οικισμός	Στεφανοβείκιο	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.76	Αγωγιμότητα (mS/cm)	478	NO ₃ ⁻ (mg/L)	8.8
Cr (VI) μg/L	41.95				

Οικισμός	Βελεστίνο	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.66	Αγωγιμότητα (mS/cm)	475	NO ₃ ⁻ (mg/L)	13.54
Cr (VI) μg/L	3.7				

Οικισμός	Αγ. Γεώργιος	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/1/2013		
pH	7.52	Αγωγιμότητα (mS/cm)	439	NO ₃ ⁻ (mg/L)	11.96
Cr (VI) μg/L	3.4				

Οικισμός	Αερινό	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.91	Αγωγιμότητα (mS/cm)	423	NO ₃ ⁻ (mg/L)	16.03
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγ. Δημήτριος	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.3	Αγωγιμότητα (mS/cm)	490	NO ₃ ⁻ (mg/L)	19.17
Cr (VI) μg/L	3.5				

Οικισμός	Περίβλεπτο	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.77	Αγωγιμότητα (mS/cm)	495	NO ₃ ⁻ (mg/L)	19.12
Cr (VI) μg/L	4.8				

Οικισμός	Ελευθεροχώρι	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.71	Αγωγιμότητα (mS/cm)	778	NO ₃ ⁻ (mg/L)	50.66
Cr (VI) μg/L	24.86				

Οικισμός	Αργιθέα	Δήμος	Δ. Φαρσάλων		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.65	Αγωγιμότητα (mS/cm)	627	NO ₃ ⁻ (mg/L)	40.63
Cr (VI) μg/L	1.55				

Οικισμός	Κοκκίνα	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.68	Αγωγιμότητα (mS/cm)	481	NO ₃ ⁻ (mg/L)	18.82
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ριζόμυλος	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.82	Αγωγιμότητα (mS/cm)	534	NO ₃ ⁻ (mg/L)	13.49
Cr (VI) μg/L	4.24				

Οικισμός	Χλόη	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	05/01/2013		
pH	7.65	Αγωγιμότητα (mS/cm)	475	NO ₃ ⁻ (mg/L)	16.09
Cr (VI) μg/L	5.23				

Οικισμός	Κανάλια	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	364	NO ₃ ⁻ (mg/L)	11.8
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Κερασιά	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	290	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Κεραμίδι	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	21/01/2013		
pH	7.4	Αγωγιμότητα (mS/cm)	550	NO ₃ ⁻ (mg/L)	3.4
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Καμάρι	Δήμος	Δ. Ρ. Φεραίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	021/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	456	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Δήμος Αλμυρού

Οικισμός	Αλμυρός	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	550	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	3.68				

Οικισμός	Αγ. Θεόδωροι	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	553	NO ₃ ⁻ (mg/L)	18.29
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Πτελεός	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.83	Αγωγιμότητα (mS/cm)	560	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	5.88				

Οικισμός	Αχίλλειο	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.3	Αγωγιμότητα (mS/cm)	1.231	NO ₃ ⁻ (mg/L)	33.46
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Κρόκιον	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	560	NO ₃ ⁻ (mg/L)	66.84
Cr (VI) μg/L	4.12				

Οικισμός	Σούρπη	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.71	Αγωγιμότητα (mS/cm)	540	NO ₃ ⁻ (mg/L)	14.1
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αμαλιάπολη	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.5	Αγωγιμότητα (mS/cm)	1.380	NO ₃ ⁻ (mg/L)	62.48
Cr (VI) μg/L	12.5				

Οικισμός	Νεράϊδα	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.5	Αγωγιμότητα (mS/cm)	643	NO ₃ ⁻ (mg/L)	45.88
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ανάβρα	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.74	Αγωγιμότητα (mS/cm)	220	NO ₃ ⁻ (mg/L)	2.2
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ενδιάμεσα Ανάβρα	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	290	NO₃⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Νεοχωράκι	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.6	Αγωγιμότητα (mS/cm)	500	NO₃⁻ (mg/L)	18.01
Cr (VI) μg/L	7.6				

Οικισμός	Ευξεινούπολι	Δήμος	Δ. Αλμυρού		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	23/01/2013		
pH	7.3	Αγωγιμότητα (mS/cm)	310	NO₃⁻ (mg/L)	3.78
Cr (VI) μg/L	0				

Δήμος Ανατολικού Πηλίου

Οικισμός	Ζαγορά	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.76	Αγωγιμότητα (mS/cm)	169	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.45
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ξουρίτσι	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	83	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αγ. Δημήτριος	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	180	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Τσαγκαράδα	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.95	Αγωγιμότητα (mS/cm)	189	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				
Οικισμός	Κισσός	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.9	Αγωγιμότητα (mS/cm)	200	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				
Οικισμός	Μούρτσι	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	8.2	Αγωγιμότητα (mS/cm)	169	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Πουρί	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	8.1	Αγωγιμότητα (mS/cm)	174	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Ανήλιο	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Δημόσια βρύση	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.82	Αγωγιμότητα (mS/cm)	436	NO ₃ ⁻ (mg/L)	11.7
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Μακρυράχη	Δήμος	Δ. Ανατολικού Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.73	Αγωγιμότητα (mS/cm)	322	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Δήμος Νοτίου Πηλίου

Οικισμός	Αγ. Γεώργιος	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.78	Αγωγιμότητα (mS/cm)	183	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Πινακάτες	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.82	Αγωγιμότητα (mS/cm)	154	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Μηλιές	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.85	Αγωγιμότητα (mS/cm)	220	NO ₃ ⁻ (mg/L)	2.6
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Βυζίτσα	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.72	Αγωγιμότητα (mS/cm)	250	NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.82
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Παναγιώτικο "Τρίκερι"	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.6	Αγωγιμότητα (mS/cm)	196	NO ₃ ⁻ (mg/L)	4.93
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Τρίκερι "πηγή"	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.55	Αγωγιμότητα (mS/cm)	183	NO ₃ ⁻ (mg/L)	2.04
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αφέται	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.6	Αγωγιμότητα (mS/cm)	239	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Λαύκος	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.7	Αγωγιμότητα (mS/cm)	482	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.88
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Αργαλαστή	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.61	Αγωγιμότητα (mS/cm)	452	NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.84
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Μηλίνα	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.6	Αγωγιμότητα (mS/cm)	222	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.41
Cr (VI) μg/L	4.62				

Οικισμός	Νεοχώρι	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.86	Αγωγιμότητα (mS/cm)	183	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.41
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Χόρτο	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.42	Αγωγιμότητα (mS/cm)	565	NO ₃ ⁻ (mg/L)	12.91
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Κατηγιώργης	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.71	Αγωγιμότητα (mS/cm)	183	NO ₃ ⁻ (mg/L)	6.85
Cr (VI) μg/L	3.89				

Οικισμός	Συκή	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.66	Αγωγιμότητα (mS/cm)	425	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.34
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Πλατανιάς	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.52	Αγωγιμότητα (mS/cm)	480	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.51
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Μπούφα	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	27/01/2013		
pH	7.63	Αγωγιμότητα (mS/cm)	590	NO ₃ ⁻ (mg/L)	16.31
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Προμύρι	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.61	Αγωγιμότητα (mS/cm)	183	NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.75
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Μετόχι	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Δημόσια πηγή	Ημερομηνία δειγματοληψίας	29/01/2013		
pH	7.35	Αγωγιμότητα (mS/cm)	609	NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.4
Cr (VI) μg/L	0				

Οικισμός	Καλαμάκι	Δήμος	Δ. Νοτίου Πηλίου		
Είδος	Νερό ύδρευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας	24/01/2013		
pH	7.8	Αγωγιμότητα (mS/cm)	376	NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.19
Cr (VI) μg/L	0				