



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΓΕΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗΣ ΥΓΕΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΙΤΛΟΣ**

**Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε νερά  
ανθρώπινης κατανάλωσης**

**ΚΟΥΡΟΥΝΙΩΤΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗ**

**Αρ. Μητρώου: (20679059)**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**ΠΑΠΑΔΑΣ ΙΩΑΝΝΗ**

**ΑΘΗΝΑ 2023**



**UNIVERSITY OF WESTERN ATTICA  
SCHOOL OF PUBLIC HEALTH  
DEPARTMENT OF PUBLIC AND COMMUNITY  
HEALTH**

**THESIS**

**TITLE**

**Determination of hexavalent chromium Cr(VI) in  
waters**

**KOUROUNIOTI ANGELIKI**

Registration Number: **(20679059)**

**SUPERVISOR PROFESSOR:**

**PAPADAS IOANNIS**

**ATHENS 2023**

## Τίτλος εργασίας

Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε νερά ανθρώπινης κατανάλωσης

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

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

A/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΑΔΑ/ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1.	ΠΑΠΑΔΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ	Επίκουρος Καθηγητής	
2.	ΒΑΣΑΛΟΥ ΕΥΔΟΚΙΑ	Επίκουρη Καθηγήτρια	
3.	ΣΚΑΝΑΒΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ	Καθηγήτρια	

## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο/η κάτωθι υπογεγραμμένος/η .....ΚΟΥΡΟΥΝΙΩΤΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗ... Του ΑΠΟΣΤΟΛΟΥ..., με αριθμό μητρώου ...20679059..... φοιτητής/τρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής...ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΓΕΙΑΣ..... του Τμήματος...ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗΣ ΥΓΕΙΑΣ....., δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο/Η Δηλών/ούσα

ΚΟΥΡΟΥΝΙΩΤΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

(Υπογραφή)



ΠΑΠΑΔΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ/ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα \* Σε εξαιρετικές περιπτώσεις και μετά από αιτιολόγηση και έγκριση του επιβλέποντα, προβλέπεται χρονικός περιορισμός πρόσβασης (embargo) 6-12 μήνες. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να υπογράψει ψηφιακά ο/η επιβλέπων/ουσα καθηγητής/τρια, για να γνωστοποιεί ότι είναι ενημερωμένος/η και συναινεί. Οι λόγοι χρονικού αποκλεισμού πρόσβασης περιγράφονται αναλυτικά στις πολιτικές του Ι.Α. (σελ. 6)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία επικεντρώνεται στη διερεύνηση της παρουσίας και της ανίχνευσης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς και στους πιθανούς κινδύνους που αυτό εγκυμονεί για τη δημόσια υγεία. Το Cr(VI) αποτελεί μια εξαιρετικά τοξική και πιθανώς καρκινογόνο μορφή βαρέων μετάλλων, η οποία προέρχεται κυρίως από βιομηχανικές εκπομπές και έχει τη δυνατότητα να μολύνει τόσο τα υπόγεια όσο και τα επιφανειακά ύδατα. Έρευνες έχουν υπογραμμίσει τη σημασία της παρακολούθησης των συγκεντρώσεών του στο πόσιμο νερό, καθώς η έκθεση σε αυτό σχετίζεται με σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως η γονιδοτοξικότητα και η πιθανή πρόκληση καρκίνου.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις νερών ανθρώπινης κατανάλωσης σε συνεργασία με το Γενικό Χημείο του Κράτους. Οι μετρήσεις αυτές, που παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5, πραγματοποιήθηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους για την εξασφάλιση ακριβών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε η μέθοδος Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS/MS) για την ανάλυση του ολικού χρωμίου, ενώ η μέθοδος Ιοντικής Χρωματογραφίας (15-IC-CHRO) χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση και τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συμβάλλουν στην κατανόηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο νερό που καταναλώνεται από τον ανθρώπινο πληθυσμό, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάγκη για συνεχή έλεγχο και λήψη μέτρων μείωσης της ρύπανσης. Η έρευνα αυτή ενισχύει την επιστημονική γνώση γύρω από το συγκεκριμένο ζήτημα και προτείνει βέλτιστες πρακτικές για την παρακολούθηση και διαχείριση του εξασθενούς χρωμίου στο νερό, με γνώμονα την προστασία της δημόσιας υγείας.

## ABSTRACT

This thesis focuses on investigating the presence and detection of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water intended for human consumption, as well as the potential risks it poses to public health. Cr(VI) is a highly toxic and potentially carcinogenic form of heavy metal, primarily originating from industrial emissions, with the ability to contaminate both groundwater and surface water. Studies have highlighted the importance of monitoring its concentrations in drinking water, as exposure to Cr(VI) is associated with severe health effects, including genotoxicity and potential carcinogenicity.

As part of this thesis, water samples intended for human consumption were analyzed in collaboration with the General Chemical State Laboratory. These measurements, which are presented in detail in Chapter 5, were conducted using two different methods to ensure accurate and reliable results. Specifically, the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS) method was applied for total chromium analysis, while the Ion Chromatography (15-IC-CHRO) method was used for the isolation and determination of hexavalent chromium.

The results of these measurements contribute to understanding the concentration of Cr(VI) in drinking water, highlighting the urgent need for continuous monitoring and pollution reduction measures. This research enhances scientific knowledge on the subject and proposes best practices for monitoring and managing hexavalent chromium in water, aiming to safeguard public health.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την αμέριστη στήριξη, την πολύτιμη καθοδήγηση και τη διαρκή συμπαράσταση που έλαβα καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας, αλλά και της πρακτικής μου άσκησης.

Ιδιαίτερα, ένα μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ οφείλω στον καθηγητή μου, κύριο Παπαδά, ο οποίος ανέλαβε με αφοσίωση και επαγγελματισμό τον ρόλο του επιβλέποντα της πτυχιακής μου εργασίας. Η συμβολή του υπήρξε καθοριστική, καθώς μέσα από τις εύστοχες παρατηρήσεις του, τις πολύτιμες συμβουλές του και τις εξαιρετικά χρήσιμες συστάσεις του, με καθοδήγησε με τρόπο που ενίσχυσε τόσο τις επιστημονικές μου γνώσεις όσο και την ερευνητική μου σκέψη. Η συνεργασία μας αποτέλεσε για μένα μια μοναδική μαθησιακή εμπειρία, καθώς εκτός από επιβλέπων καθηγητής, στάθηκε επίσης ως πολύτιμος μέντορας και αρωγός στη συνολική μου πορεία κατά τη διάρκεια του τελευταίου εξαμήνου των σπουδών μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και την ειλικρινή εκτίμησή μου προς τον κύριο Νικόλη, για την αμέριστη υποστήριξη, την εξαιρετική καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης στο Γενικό Χημείο του Κράτους. Επίσης να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο κύριο Σπηλιόπουλο και στον κύριο Τσίμα για την αμέριστη βοήθεια που είχα από εκείνους κατά τη διάρκεια των εργαστηρίων όπου διεξάγονταν η μετρήσεις. Η συνεισφορά τους στη διαμόρφωση των δεξιοτήτων μου, η προθυμία τους να μοιραστούν τις γνώσεις τους καθώς και η ενθάρρυνση που μου παρείχαν, υπήρξαν καθοριστικές για την επιτυχή ολοκλήρωση της πρακτικής μου και της πτυχιακής μου.

Όλες οι μετρήσεις που παρουσιάζονται και αναλύονται στην πτυχιακή μου εργασία πραγματοποιήθηκαν στο Γενικό Χημείο του Κράτους, υπό την επίβλεψη του κυρίου Νικόλη, και με τη συνεργασία του Τμήματος Δημόσιας και Κοινωνικής Υγείας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, στο πλαίσιο της πρακτικής μου άσκησης. Η υποστήριξη και η συνεργασία όλων των εμπλεκόμενων μερών υπήρξε καθοριστικής σημασίας για την επιτυχή διεξαγωγή της ερευνητικής μου προσπάθειας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς όλους όσους με στήριξαν, με ενθάρρυναν και μου προσέφεραν πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες κατά τη διάρκεια αυτής της διαδρομής. Η συμβολή τους ήταν ανεκτίμητη και συνέβαλε σημαντικά τόσο στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας όσο και στη συνολική μου ακαδημαϊκή και επαγγελματική εξέλιξη.

Με εκτίμηση και σεβασμό,

Αγγελική Κουρουνιώτη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.Χημεία του Χρωμίου.....	10
1.1 Γενικές πληροφορίες για το χρώμιο (Cr).....	10
1.2 Δομή και ιδιότητες του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)).....	11
1.3 Διαφορές μεταξύ εξασθενούς (Cr(VI)) και τρισθενούς (Cr(III)) χρωμίου.....	14
2. Πηγές Ρύπανσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Ύδατα.....	16
2.1 Φυσικές Γεωλογικές Πηγές.....	17
2.2 Βιομηχανικές Δραστηριότητες.....	18
2.2.1 Επιχρωμίωση.....	18
2.2.2 Παραγωγή Χρωστικών και Βαφών:.....	20
2.2.3 Βυρσοδεψία:.....	20
2.2.4 Παραγωγή και Χρήση Χάλυβα:.....	21
2.2.5 Επεξεργασία ξυλείας:.....	21
2.3 Απορρίψεις από βιομηχανικά και βιολογικά απόβλητα.....	22
2.4 Απόβλητα Αστικών Περιοχών.....	23
3. Επιπτώσεις στην Υγεία και το Περιβάλλον.....	23
3.1 Επιπτώσεις στην Υγεία του Ανθρώπου:.....	23
3.1.1 Καρκινογένεση.....	25
Μηχανισμός.....	25
Βιταμίνη C και Cr (VI).....	27
Γονιδοτοξικότητα και Μεταλλαξιγένεση.....	27
Επιδημιολογικές Ενδείξεις.....	28
3.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	28
4.Κανονιστικά Πλαίσια και Πολιτικές Διαχείρισης του Εξασθενούς Χρωμίου.....	28
4.2 Εθνικές Πολιτικές και Κανονιστικά Πλαίσια στην Ελλάδα.....	29
4.3 Πολιτικές Διαχείρισης και Μείωσης του Cr(VI).....	29
5. Μέθοδοι Ανίχνευσης και Μέτρησης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Ύδατα.....	31
5.1 Μέθοδος Σύζευξης LC-MS:.....	31
5.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	32
5.3 Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα - Μαζική Φασματομετρία (ICP-MS).....	32
5.4 Ηλεκτροχημική απογυμνωτική ανάλυση.....	33
6. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: Μέτρηση Ολικού και Εξασθενούς χρωμίου σε νερό ανθρώπινης κατανάλωσης από περιοχές της Ελλάδας.....	34



6.1 Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS).....	35
6.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων για μέθοδο με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS).....	35
6.1.2 Μέθοδος Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS).....	35
6.2 Ιοντική Χρωματογραφία 15-IC-CHRO.....	36
6.2.1 Προετοιμασία για ιοντική χρωματογραφία.....	36
6.2.2 Μέθοδος Ιοντικής χρωματογραφίας 15-IC-CHRO.....	37
7. Μέθοδοι Αφαίρεσης και Αντιμετώπισης του Εξασθενούς Χρωμίου από τα Ύδατα.....	47
7.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	47
7.1.1 Προσρόφηση.....	47
Ενεργός άνθρακας.....	47
7.1.3 Ιοντική Ανταλλαγή.....	48
7.1.4 Φωτοκατάλυση.....	49
1ο Στάδιο: Ενεργοποίηση του Φωτοκαταλύτη.....	49
7.2 Βιολογικές Μέθοδοι.....	50
7.2.1 Βιοσυσσώρευση.....	50
7.2.2 Βιοαποδόμηση.....	50
7.2.3 Φυτοαπορρόφηση.....	51
7.3. Τα νανοϋλικά ως καινοτόμος μέθοδος.....	52
Συμπεράσματα.....	53
Μελλοντικές Προτάσεις.....	54
Βιβλιογραφία.....	55

## Παραρτήματα

Εικόνα 1	Καθαρό Χρώμιο	Σελ. 13
Εικόνα 2	Χρωμικό βάριο	Σελ. 13
Εικόνα 3	Διχρωμικό νάτριο	Σελ. 13
Εικόνα 4	Τριοξείδιο του χρωμίου	Σελ. 14
Εικόνα 5	Χλωριούχο χρωμύλιο	Σελ. 14
Εικόνα 6	Τερτοταγής Δομή	Σελ.15
Εικόνα 7	Κύκλος μεταξύ εξασθενους και τρισθενούς χρωμίου	Σελ. 18
Εικόνα 8	Ορυκτά Serpentine	Σελ. 20
Εικόνα 9	Συνοπτικός πιθανός μηχανισμός δράσης βιοχημικής δράσης του Cr(VI)	Σελ. 29
Εικόνα 10	Bacillus	Σελ. 50
Εικόνα 11	Pseudomonas	Σελ. 50
Εικόνα 12	Desulfovibrio	Σελ. 50
Εικόνα 13	Brassica juncea	Σελ. 51
Εικόνα 14	Typha latifolia	Σελ. 51
Πίνακας 1	Ένωσεις Χρωμίου (VI) και Εφαρμογές τους	Σελ. 24
Πίνακας 2	Σύγκριση μεθόδων ανίχνευσης	Σελ. 36
Πίνακας 3	Δείγματα- Προελευση τους- Τιμή μετρήσεων για ολικό και εξασθενές	Σελ. 40
Γράφημα 1	Αποτελέματα ολικού χρωμίου	Σελ. 45
Γράφημα 2	Αποτελέματα εξασθενούς χρωμίου	Σελ. 45

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) αποτελεί μία από τις πιο επικίνδυνες μορφές βαρέων μετάλλων, με σοβαρές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία. Η παρουσία του στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης έχει προκαλέσει ανησυχία, καθώς πολυάριθμες επιστημονικές μελέτες το έχουν συνδέσει με καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και γονιδιοτοξικές επιδράσεις. Η εισπνοή ή η κατάποση Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο αναπνευστικό και πεπτικό σύστημα, ενώ μακροχρόνια έκθεση έχει συσχετιστεί με αυξημένο κίνδυνο ανάπτυξης καρκίνου, ιδιαίτερα στον πνεύμονα και το στομάχι. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) και άλλοι ρυθμιστικοί φορείς έχουν θέσει αυστηρά όρια για τη συγκέντρωσή του στο πόσιμο νερό, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τις κανονιστικές ρυθμίσεις κάθε χώρας.

Η ανίχνευση του Cr(VI) σε δείγματα νερού αποτελεί κρίσιμο βήμα για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού και την προστασία της δημόσιας υγείας. Πολλαπλές μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί παγκοσμίως, καθώς και στην Ελλάδα, με σκοπό την εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης. Οι πιο κοινές αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του περιλαμβάνουν τη φασματοσκοπία UV-Vis με διφαινυλοκαρβαζίδη, την ατομική απορρόφηση (AAS), καθώς και την υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (LC-MS). Τα αποτελέσματα από διάφορες μελέτες υποδεικνύουν ότι το Cr(VI) ανιχνεύεται σε νερά περιοχών με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, ειδικά όπου λειτουργούν μεταλλευτικές, βυρσοδεψικές ή χημικές μονάδες.

Σε αρκετές περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) στο νερό έχουν βρεθεί να υπερβαίνουν τα όρια ασφαλείας, προκαλώντας την επιβολή μέτρων για την απομάκρυνσή του. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες απορρύπανσης περιλαμβάνουν την ιοντοανταλλαγή, τη χημική καθίζηση, την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα ή νανοϋλικά, καθώς και την ηλεκτροχημική αναγωγή. Παράλληλα, έχουν προταθεί βιοτεχνολογικές μέθοδοι, όπως η χρήση μικροοργανισμών που μπορούν να μετατρέψουν το Cr(VI) σε λιγότερο τοξικό τρισθενές χρώμιο (Cr(III)).

Συμπερασματικά, η παρακολούθηση και ο έλεγχος του εξασθενούς χρωμίου στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι ζωτικής σημασίας για τη διαφύλαξη της δημόσιας υγείας. Οι συνεχείς μετρήσεις, η εφαρμογή αυστηρών ρυθμιστικών ορίων και η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών απομάκρυνσης αποτελούν βασικές στρατηγικές για την αντιμετώπιση του προβλήματος και τη μείωση της ανθρώπινης έκθεσης σε αυτή την τοξική ουσία.

# 1.Χημεία του Χρωμίου

## 1.1 Γενικές πληροφορίες για το χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται φυσικά σε διάφορα περιβάλλοντα, όπως πετρώματα, ζώα, φυτά, έδαφος, καθώς και στη σκόνη και τα αέρια από ηφαιστειακή δραστηριότητα. Είναι ένα ατσάλι-γκρίζο, γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο μετάπτωσης. Το χρώμιο εκτιμάται για την υψηλή αντοχή στη διάβρωση και τη σκληρότητά του. Μια σημαντική εξέλιξη στην παραγωγή χάλυβα ήταν η ανακάλυψη ότι ο χάλυβας μπορούσε να γίνει εξαιρετικά ανθεκτικός στη διάβρωση και τον αποχρωματισμό με την προσθήκη μεταλλικού χρωμίου για να σχηματιστεί ανοξειδωτος χάλυβας. Ο ανοξειδωτος χάλυβας και η επιχρωμίωση μαζί αποτελούν το 85% της εμπορικής χρήσης. Το χρώμιο εκτιμάται επίσης σε μεγάλο βαθμό ως μέταλλο που μπορεί να γυαλιστεί ιδιαίτερα ενώ αντέχει στην αμαύρωση. Το όνομα του στοιχείου προέρχεται από την ελληνική λέξη χρώμα, chrōma, που σημαίνει χρώμα, επειδή πολλές ενώσεις χρωμίου είναι έντονα χρωματισμένες. Υπάρχει σε πολλές μορφές, με τις πιο συνηθισμένες να είναι το χρώμιο(0), το χρώμιο(III) και το χρώμιο(VI). Δεν φέρει ιδιαίτερη γεύση ή οσμή στις ενώσεις του. Το χρώμιο(III) εμφανίζεται φυσικά και αποτελεί θρεπτικό στοιχείο απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αντίθετα, το χρώμιο(VI) και το χρώμιο(0) παράγονται κυρίως μέσω βιομηχανικών διεργασιών. Το χρώμιο(0) χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, κυρίως για την παραγωγή χάλυβα. Επιπλέον, το χρώμιο(VI) και το χρώμιο(III) βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως η επιχρωμίωση, η κατασκευή χρωμάτων και χρωστικών, η επεξεργασία δερμάτων και η συντήρηση ξύλου. Τα ιόντα μετάλλου χρωμίου και Cr(III) θεωρούνται μη τοξικά, το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), είναι τοξικό και καρκινογόνο. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (ECHA), το τριοξείδιο του χρωμίου που χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι μια «ουσία που προκαλεί πολύ μεγάλη ανησυχία» (SVHC). Οι εγκαταλελειμμένες εγκαταστάσεις παραγωγής χρωμίου συχνά απαιτούν περιβαλλοντικό καθαρισμό. Η βιομηχανική παραγωγή χρωμίου προέρχεται από μέταλλευμα χρωμίτη (κυρίως  $FeCr_2O_4$ ) για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, ενός κράματος σιδήρου-χρωμίου, μέσω αργιλιθερμικών ή πυριτιοθερμικών αντιδράσεων. Στη συνέχεια, το σιδηρόχρωμο χρησιμοποιείται για την παραγωγή κραμάτων όπως ο ανοξειδωτος χάλυβας. Το καθαρό μέταλλο χρώμιο παράγεται με διαφορετική διαδικασία: ψήσιμο και έκπλυση του χρωμίτη για διαχωρισμό του από τον σίδηρο, ακολουθούμενη από αναγωγή με άνθρακα και στη συνέχεια με αλουμίνιο. (ATSD),(Periodic table)



Εικ.1: Καθαρό Χρόμιο Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendelejew.de) (FAL or GFDL 1.2), via Wikimedia Commons <https://pse-info.de/en/element/Cr>

## **1.2 Δομή και ιδιότητες του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI))**

Το εξασθενές χρώμιο παραμένει σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά όταν έρθει σε επαφή με οργανικές ουσίες, στο νερό, το έδαφος ή σε ζωντανούς οργανισμούς, μετατρέπεται γρήγορα σε τρισθενές χρώμιο. Η μορφή και η συγκέντρωσή του καθορίζονται από διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες. Τυπικές μορφές του περιλαμβάνουν τα ανιόντα χρωμικού ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) και διχρωμικού ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), καθώς και ενώσεις όπως το χρωμικό βάριο ( $\text{BaCrO}_4$ ) και το διχρωμικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), που είναι σταθερές ενώσεις και ισχυρά οξειδωτικά. (Guertin J et al.)



Εικ.2: Χρωμικό βάριο ( $\text{BaCrO}_4$ )

<https://gr.tianfuchem.com/photoresist-chemicals/57264237.html>



Εικ.3: Διχρωμικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

<https://www.ceramic-glazes.com/sodium-dichromate-Natrii-dichromas>

Το τριοξείδιο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ) αποτελεί μία άλλη ένωση του εξασθενούς χρωμίου με υψηλή υδατοδιαλυτότητα, παράγοντας χρωμικό οξύ  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  όταν διαλύεται. Είναι ένας πολύ ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, γεγονός που το καθιστά επικίνδυνο στη χρήση, καθώς μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη οργανικών υλικών με τα οποία έρχεται σε επαφή. Η παρασκευή του γίνεται με ανάμειξη διχρωμικών ιόντων με θειικό οξύ.



Εικ.4: Τριοξείδιο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ )

<http://m.gr.changyuancorp.com/chromium/chromic-acid/chromium-trioxide-for-metal-chromium.html>

Μια άλλη σημαντική ένωση είναι το χλωριούχο χρωμύλιο ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), γνωστό για την πτητικότητά του και την υψηλή τοξικότητα. Πρόκειται για ένα έντονα κόκκινο υγρό που εξωτερικά θυμίζει υγρό βρώμιο. Η παρασκευή του απαιτεί εξαιρετική προσοχή, καθώς η εισπνοή των ατμών του μπορεί να μεταφέρει το εξασθενές χρώμιο απευθείας στους πνεύμονες, αυξάνοντας τον κίνδυνο τοξικότητας. (Holleman et al.)



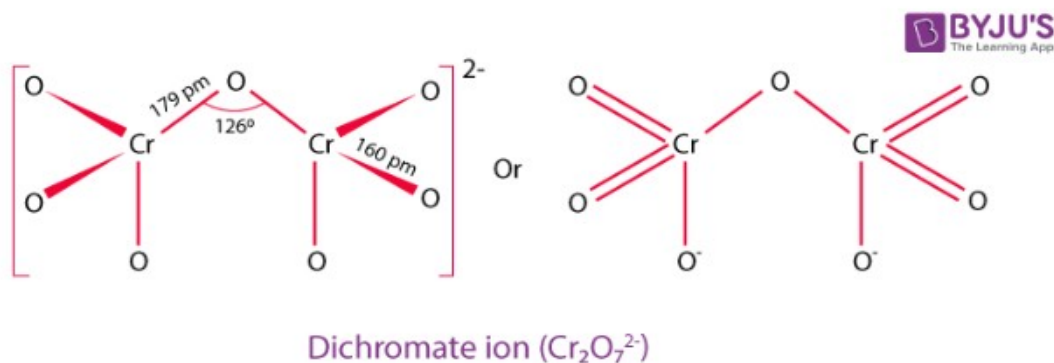
Εικ.5: Χλωριούχο χρωμύλιο ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )

[https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Chromyl\\_chloride](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Chromyl_chloride)



Τα χρωμικά ιόντα έχουν τετραεδρική γεωμετρία. Η δομή περιλαμβάνει τέσσερα άτομα οξυγόνου γύρω από το άτομο χρωμίου. Ενώ τα διχρωμικά ιόντα προκύπτουν από την ένωση δύο χρωμικών ιόντων με κοινή γέφυρα οξυγόνου. Το χρωμικό ιόν και το διχρωμικό ιόν είναι αλληλομετατρέψιμα σε υδατικό διάλυμα. Η πιο κοινή γνωστή ένωση είναι το διχρωμικό κάλιο που είναι ένα πορτοκαλί κρυσταλλικό στερεό που αποσυντίθεται εύκολα για να δώσει χρωμικό κάλιο και οξείδιο του χρωμίου. (John W. Moore)

### Δομή Διχρωμικού – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Εικ.6: Τεττοταγής Δομή <https://byjus.com/chemistry/dichromate/>

Οι σύμπλοκες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr(VI)}$ ) είναι διαλυτές στο νερό και μπορούν να παραμένουν σε υδατικά διαλύματα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στα φυσικά νερά, ανάλογα με τη διακύμανση του pH, οι κύριες μορφές του  $\text{Cr(VI)}$  είναι τα κίτρινα χρωμικά ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ , το μονοπρωτονιωμένο ιόν  $\text{HCrO}_4^-$  και τα πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Η αναλογία αυτών των μορφών επηρεάζεται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου:

- Σε  $\text{pH} > 7$ , κυριαρχούν τα πλήρως αποπρωτονιωμένα χρωμικά ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).
- Σε  $\text{pH}$  μεταξύ 1 και 6, η επικρατέστερη μορφή είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ , ειδικά σε συγκεντρώσεις έως  $10^{-2}$  M. Σε αυτές τις συνθήκες, μπορεί να παρατηρηθεί συμπύκνωση των μορίων, που οδηγεί στον σχηματισμό διχρωμικών ιόντων μέσω της αντίδρασης:  $2 \text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- Σε  $\text{pH} > 1$ , οι αποπρωτονιωμένες μορφές του  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  είναι κυρίαρχες. (Greenwood Norman N et al., Niebbore E)

### **1.3 Διαφορές μεταξύ εξασθενούς (Cr(VI)) και τρισθενούς (Cr(III)) χρωμίου**

Το χρώμιο (Cr) είναι ένας διαδεδομένος ρύπος στα εδάφη και απαντάται σε διάφορες καταστάσεις οξειδωσης, που κυμαίνονται από -2 έως +6. Το στοιχειακό χρώμιο (Cr(0)), το οποίο είναι χημικά αδρανές και δεν αντιδρά με βιολογικά υλικά, δεν απαντάται φυσικά στα εδάφη (Zayed and Terry, 2003). Οι χαμηλές καταστάσεις οξειδωσης, όπως το μονοσθενές (Cr(I)) και το δισθενές (Cr(II)), είναι σπάνιες στο περιβάλλον, με το Cr(II) να είναι ασταθές και να μετατρέπεται εύκολα σε Cr(III) μέσω οξειδωσης.

Οι ενδιάμεσες καταστάσεις, το τετρασθενές (Cr(IV)) και το πεντασθενές (Cr(V)) χρώμιο, δεν υπάρχουν φυσικά και αποτελούν μεταβατικά στάδια στις αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής μεταξύ Cr(III) και Cr(VI) (Zayed and Terry, 2003). Οι πιο κοινές και σταθερές μορφές του χρωμίου στα εδάφη είναι το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές (Cr(VI)) χρώμιο (Iyaka, 2009). Το Cr(III) είναι λιγότερο κινητικό και τοξικό και παίζει σημαντικό βιολογικό ρόλο, ενώ το Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό, κινητικό και καρκινογόνο. Αυτές οι διαφορές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον με διαφορετικό τρόπο (Saha et al., 2011).

Το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) αποτελεί ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, συντελώντας στη ρύθμιση της μεταφοράς γλυκόζης και στη λειτουργία του μεταβολισμού. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) είναι εξαιρετικά τοξικό και επιβλαβές για τους μικροοργανισμούς, τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο (Coetzee et al., 2018). Η τοξικότητα του Cr(VI) έγκειται στην ικανότητά του να παράγει πολύ αντιδραστικά ενδιάμεσα προϊόντα κατά τη μείωσή του στα κύτταρα, όπως το Cr(V) και το Cr(IV), τα οποία μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στο DNA. Επομένως, η έκθεση μέσω εισπνοής, κατάποσης ή δερματικής επαφής με το Cr(VI) συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη καρκίνου (Dayan and Paine, 2016).

Αναφορικά με την κινητικότητα, το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) παρουσιάζει σχεδόν μηδενική κίνηση στο έδαφος, καθώς σχηματίζει τέσσερις κυρίως αδιάλυτες μορφές. Αυτή η συμπεριφορά περιορίζει σημαντικά τη δυνατότητά του να μετακινείται στο περιβάλλον. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) υπάρχει στο περιβάλλον σε διαλυτές μορφές, όπως τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Αυτές οι μορφές είναι εξαιρετικά κινητικές, γεγονός που επιτρέπει τη μετακίνησή τους με ευκολία μέσω του εδάφους και των υδάτινων συστημάτων. Ο συνδυασμός της υψηλής διαλυτότητας και της κινητικότητας του Cr(VI), μαζί με την τοξικότητά του, το καθιστά σημαντικά πιο επικίνδυνο για το περιβάλλον σε σύγκριση με το Cr(III) (Kotas and Stasicka, 2000).

Οι πηγές του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα περιλαμβάνουν τόσο ανθρωπογενείς όσο και γεωγενείς πηγές, καθώς και την οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)). Παρόμοια, το Cr(III) στο περιβάλλον προέρχεται επίσης από τις ίδιες κατηγορίες πηγών, ενώ η οξειδωσή του αποτελεί μια βασική τρίτη πηγή για το Cr(VI). Γεωγενώς, το Cr(III) προκύπτει από τη φυσική διάβρωση ορυκτών, όπως ο χρωμίτης και ο

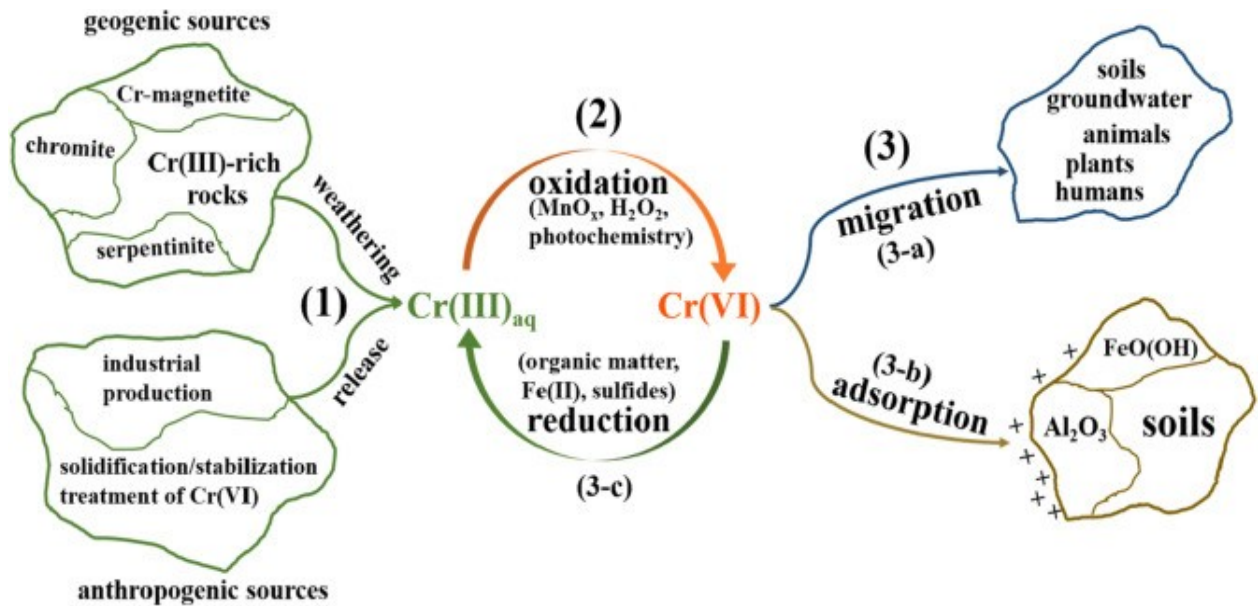


χρωμιούχος μαγνητίτης (Cheng et al., 2011). Η οξειδωση του γεωγενούς Cr(III) έχει καταγραφεί ως κύρια αιτία ρύπανσης από Cr(VI) σε περιοχές με υψηλή φυσική συγκέντρωση Cr(III), όπου τα επίπεδα του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα συχνά υπερβαίνουν τα τοπικά πρότυπα (Dermatas et al., 2017).

Η οξειδωση του ανθρωπογενούς Cr(III) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ειδικά στα αποκατασταθέντα εδάφη όπου το Cr(VI) μπορεί να «αναπηδήσει» μέσω επαναοξειδωσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παρατεταμένη επαναοξειδωση του Cr(III), που προκύπτει από τη μείωση του Cr(VI) σε συνθήκες απονιτροποίησης, μπορεί να συμβεί σε περιβάλλοντα πλούσια σε οξυγόνο (Varadharajan et al., 2017). Παράλληλα, έχει διαπιστωθεί ότι το Cr(III) μπορεί να επαναοξειδώνεται σε υγρά, αλκαλικά περιβάλλοντα (Liu et al., 2020). Αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της διερεύνησης των διαδικασιών που οδηγούν στον σχηματισμό Cr(VI) μέσω οξειδωσης του Cr(III) και της παρακολούθησης της μετανάστευσης και των μετασχηματισμών του, προκειμένου να εκτιμηθούν οι πιθανοί κίνδυνοι για το περιβάλλον.

Σε φυσικά περιβάλλοντα, το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)), είτε βρίσκεται ενσωματωμένο σε ορυκτά (γεωγενής προέλευση) είτε σε στερεοποιημένες μορφές (ανθρωπογενής προέλευση), μπορεί να υποστεί μετατροπή σε εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) μέσω διαδικασιών καιρικής διάβρωσης και οξειδωσης. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην περαιτέρω μετανάστευση και μετασχηματισμό του Cr(VI) στο περιβάλλον (Miyata et al., 2007). Τα κύρια στάδια αυτής της διαδικασίας περιλαμβάνουν: (1) την αποδέσμευση Cr(III) στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα, (2) τη μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI) μέσω φυσικών οξειδωτικών παραγόντων και (3) τη μετακίνηση και τις χημικές μεταβολές του Cr(VI) μέσα στο περιβαλλοντικό σύστημα.

Το στάδιο της μετανάστευσης του Cr(VI) περιλαμβάνει τρεις βασικές υποκατηγορίες: (α) την κίνηση του Cr(VI) σε όλο το φυσικό σύστημα, η οποία εντείνει τη διασπορά ρύπων και τον περιβαλλοντικό κίνδυνο, (β) την προσρόφηση του Cr(VI) από τα σωματίδια του εδάφους, και (γ) τη μείωσή του σε λιγότερο τοξικές μορφές μέσω φυσικών αναγωγικών διαδικασιών (Chrysochoou et al., 2016). Ενώ η μετανάστευση μπορεί να αυξήσει την επικινδυνότητα της ρύπανσης, οι μηχανισμοί προσρόφησης και αναγωγής λειτουργούν ως προστατευτικοί παράγοντες, περιορίζοντας τη διάδοση και την τοξικότητα του Cr(VI) στο περιβάλλον.



Εικ.7: Κύκλος μεταξύ εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721008299>

## 2. Πηγές Ρύπανσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Ύδατα

### ΗΠΑ

Οι Ηνωμένες Πολιτείες έχουν για δεκαετίες παράγει ή εισάγει μεγάλες ποσότητες ενώσεων χρωμίου, με μερικές από αυτές να εξάγονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες. Η συνολική παραγωγή νατρίου χρωμικού και διχρωμικού έφτασε περίπου τα 280 εκατομμύρια λίβρες στα τέλη της δεκαετίας του 1990 (HSDB 2009), ποσότητα που παρέμεινε παρόμοια μέχρι το 2015, συμπεριλαμβανομένων των εισαγωγών διχρωμικού νατρίου. Αντίθετα, η παραγωγή τριοξειδίου του χρωμίου αυξήθηκε σημαντικά, από περίπου 66 εκατομμύρια λίβρες στα τέλη της δεκαετίας του 1970 στη δεκαετία του 1980 (IARC 1990, HSDB 2009) [39]

### ΕΛΛΑΔΑ

Τα διαθέσιμα στατιστικά δεδομένα σχετικά με την παραγωγή, εισαγωγή και κατανάλωση χρωμίου στην Ελλάδα είναι περιορισμένα. Σύμφωνα με την Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛΣΤΑΤ), η αξία των πωληθέντων προϊόντων στον κλάδο της μεταλλουργίας, που περιλαμβάνει και το χρώμιο, παρουσιάζει διακυμάνσεις ανά έτος.[40]. Μία χαρακτηριστική περίπτωση σχετικά με της υψηλές δόσεις εξασθενούς χρωμίου είναι η λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, όπου έχει γίνει καταγραφεί υψηλών συγκεντρώσεων στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Αυτές οι τιμές, είναι πιθανόν να οφείλονται κατά ένα ποσοστό σε ανθρωπογενή δραστηριότητα αλλά και λόγω της γηγενούς προέλευσης του χρωμίου από τα υπερβασικά πετρώματα. (TZANABAPH ΙΩΑΝΝΑ)

## 2.1 Φυσικές Γεωλογικές Πηγές

Το Cr στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η διάβρωση των πετρωμάτων, η υγρή βροχόπτωση και η ξηρή πτώση από την ατμόσφαιρα και η απορροή από τα χερσαία συστήματα. Η συγκέντρωση Cr σε ποτάμια και λίμνες συνήθως περιορίζεται στα 0,5-100 nM (Handa, 1988 , Kaczynski and Kieber, 1993 , Beaublen et al., 1994 ), ενώ στα θαλάσσια ύδατα κυμαίνεται από 0,1 έως 16 nM (DeJong, DeJong και 1978 , Mayer, 1988 , Richard and Bourg, 1991). Οι συγκεντρώσεις Cr σε μολυσμένες περιοχές από βιομηχανική δραστηριότητα μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες.

Το φυσικό Cr(VI) έχει πρόσφατα εντοπιστεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Πετρώματα που περιέχουν Cr(III), όπως ο χρωμίτης, βρίσκονται συχνά κοντά σε συγκλίνοντα περιθώρια πλακών. Το Cr(III) σε εδάφη και ιζήματα που προέρχονται από υπερμαφικά πετρώματα και σερπεντίτη μπορεί να οξειδωθεί και να διαλυθεί μέσω φυσικών διαδικασιών, οδηγώντας σε επικίνδυνα επίπεδα Cr(VI) σε υδάτινα συστήματα. Το Cr(III) στον χρωμίτη μπορεί να οξειδωθεί όταν συνδέεται με τον κοινό ορυκτό μαγνητόβιο μπιρνεσίτη, επιτρέποντας τη δημιουργία Cr(VI) από έναν ορυκτό που θεωρείται γεωχημικά αδρανής. (C Oze, etal. LP Gough, etal. Robles-Camacho etal., T Becquer etal., JW Ball etal., D Fantoni etal.) Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί τις πρόσφατες παρατηρήσεις του φυσικώς παρουσιαζόμενου Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα και τη συσσώρευση του χρωμίου στα φυτά. (GRC Cooper, Q Kfayatullah)

Το Cr(III) μπορεί να διαλυθεί από υπερμαφικά ή σερπεντινίτικα πετρώματα, και στη συνέχεια να οξειδωθεί, σχηματίζοντας υδατικό Cr(VI). Από μελέτες ερευνών φαίνεται πως η οξείδωση και διάλυση του χρωμίτη συμβαίνει λόγω του ορυκτού Mn birnessite, το οποίο είναι ένα οξείδιο του μαγγανίου (Mn(IV/III)) μικτού σθένους. Το birnessite έχει στρωματοποιημένη δομή και συνήθως σχηματίζει επιφανειακές επικαλύψεις σε αποξηραμένα ορυκτά των υπερμαφικών πετρωμάτων και των σερπεντινιτών. (C. Oze, DK. Bird, S. Fendorf)

Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στα εδάφη και τα ιζήματα που προέρχονται από υπερμαφικά ή σερπεντινίτικα πετρώματα εξαρτώνται από την ισορροπία μάζας μεταξύ των ρυθμών παραγωγής και κατανάλωσης. Οι ρυθμοί κατανάλωσης επηρεάζονται κυρίως από τη διαδικασία της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), η οποία μπορεί να συμβεί είτε άμεσα μέσω ενζυματικών διεργασιών είτε έμμεσα μέσω μεταβολιτών από μικροοργανισμούς. Επιπλέον, το Cr(VI) μπορεί να προσροφηθεί σε οξειδωμένα μέταλλα όπως τα Fe(III) και Al(III). Οι ρυθμοί παραγωγής του Cr(VI) ελέγχονται από την ταχύτητα διάλυσης των ορυκτών που περιέχουν Cr(III), την τιμή του pH του διαλύματος και την παρουσία οξειδίων μικτού σθένους Mn(IV/III), τα οποία βρίσκονται σε επιφάνειες ορυκτών και πόρους σε εδάφη και ιζήματα υπερμαφικών πετρωμάτων. Η παρουσία πυριτικών ορυκτών που περιέχουν Cr(III) θα επιταχύνει την παραγωγή Cr(VI), και οι επιδράσεις του pH θα διαφέρουν ανάλογα με το περιβάλλον. (C Oze, etal. LP Gough, etal. Robles-Camacho etal., T Becquer etal., JW Ball etal., D Fantoni etal.) Για παράδειγμα, η παραγωγή Cr(VI) από χρωμίτη σε σερπεντινίτες αναμένεται να είναι περιορισμένη σε εξαιρετικά αλκαλικά νερά, ενώ σε εδάφη με pH κάτω από 7, η παραγωγή Cr(VI) θα είναι σημαντικά υψηλότερη. Η διάλυση των ορυκτών πυριτικού Cr θα εντείνεται σε αλκαλικές συνθήκες και θα οδηγεί σε ταχύτερους ρυθμούς παραγωγής Cr(VI). (C. Oze, DK. Bird, S. Fendorf)



Εικ.4: Ορυκτά Serpentine

<https://miamiminingco.com/el/2023/01/04/serpentine-minerals-characteristics-uses-and-formation/>

## **2.2 Βιομηχανικές Δραστηριότητες**

### **2.2.1 Επιχρωμίωση:**

Η απελευθέρωση διαλυτών ενώσεων Cr(VI) από επικάλυψη μετατροπής χρωμίου chromate conversion coating (CCC) αποτελεί κρίσιμο ζήτημα σε συστήματα αντιδιαβρωτικής προστασίας, ιδιαίτερα σε αεροπορικές εφαρμογές με αλουμίνιο. Το Cr(VI) θεωρείται ουσιαστικό συστατικό αυτών των επιστρώσεων, καθώς συμβάλλει στην προστασία από τη διάβρωση. Αν και μια απλοποιημένη υπόθεση είναι ότι το Cr(VI) παγιδεύεται στο CCC υπό μορφή διαλυτού άλατος (π.χ.  $K_2Cr_2O_7$ ), η πραγματική διαδικασία απελευθέρωσης του είναι πιο σύνθετη. (Lin Xia etal.)

Οι πιο συχνές εφαρμογές διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου περιλαμβάνουν διακοσμητική και σκληρή επιχρωμίωση, επιχρίσματα μετατροπής αλουμινίου, λαμπερή εμβάπτιση χαλκού και κραμάτων του, ανοδίωση με χρωμικό οξύ και επιστρώσεις μετατροπής χρωμίου σε υλικά όπως κάδμιο, ψευδάργυρο, ασήμι και χαλκό. [39]

- Διακοσμητική Επιχρωμίωση

Η διακοσμητική επιχρωμίωση προσφέρει μια ανθεκτική επίστρωση με ελκυστική αισθητική και εφαρμόζεται σε πάχη από 0,002 έως 0,020 mils. Συνήθως τοποθετείται πάνω σε επιφάνειες επινικελωμένου χάλυβα, αλουμινίου, πλαστικού, κραμάτων χαλκού και ψευδαργυρικών χυτών. Το πάχος της διακοσμητικής επιχρωμίωσης κυμαίνεται από 0,005 έως 0,01 mils. Παραδείγματα προϊόντων που συχνά φέρουν διακοσμητική επιχρωμίωση περιλαμβάνουν οικιακές συσκευές, κοσμήματα, πλαστικά εξαρτήματα, εξοπλισμό, εργαλεία χειρός και διακοσμητικά αυτοκινήτων.

- Λειτουργική Επιχρωμίωση (Σκληρό Χρώμιο)

Η επιχρωμίωση για λειτουργικούς σκοπούς, όταν η εμφάνιση δεν αποτελεί πρωτεύον χαρακτηριστικό, είναι γνωστή ως σκληρή ή λειτουργική επιχρωμίωση. Το πάχος της επίστρωσης κυμαίνεται συνήθως από 0,1 έως 10 mils. Οι βασικές εφαρμογές της περιλαμβάνουν υδραυλικούς κυλίνδρους και ράβδους, στροφαλοφόρους άξονες, πλάκες και ρολά εκτύπωσης, έμβολα κινητήρων εσωτερικής καύσης, καλούπια για πλαστικά και υαλοβάμβακα, καθώς και εργαλεία κοπής. Χρησιμοποιείται επίσης για την αποκατάσταση φθαρμένων εξαρτημάτων, όπως μήτρες καλουπώματος, επενδύσεις κυλίνδρων και στροφαλοφόροι άξονες.

Η επίστρωση προσφέρει:

- Υψηλή σκληρότητα (700-1.000 Vickers).
- Ανθεκτικότητα στη διάβρωση.
- Φωτεινή εμφάνιση χωρίς αποχρωματισμό.
- Εύκολη εφαρμογή και χαμηλό κόστος.

Ωστόσο, παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες:

- Χαμηλή απόδοση καθόδου.
- Ανισομερή κατανομή του μετάλλου.
- Έλλειψη κάλυψης γύρω από τρύπες.
- Δυσκολία χρήσης στην επιμετάλλωση κάννης.

Αν και είναι οικονομική, η διαδικασία δεν είναι φιλική προς το περιβάλλον και απαιτεί πολλή εργασία. Σημαντικές παράμετροι αξιολόγησης της επίστρωσης περιλαμβάνουν το πάχος, τη σκληρότητα, τον ρυθμό εφαρμογής και την απόδοση καθόδου.

Η τεχνολογία εξασθενούς επιχρωμίωσης περιλαμβάνει τυπικά μια σειρά βημάτων: λουτρό ενεργοποίησης (προαιρετικά), λουτρό χρωμίου και δύο διαδοχικά ξεπλύματα.

- **Λουτρό Ενεργοποίησης:** Πρόκειται για ξεχωριστή δεξαμενή με χρωμικό οξύ, όπου με αντίστροφο ρεύμα αφαιρούνται τα οξείδια από την επιφάνεια των εξαρτημάτων, βελτιώνοντας την πρόσφυση της επικάλυψης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το βήμα αυτό γίνεται στο λουτρό χρωμίου.

- **Λουτρό Χρωμίου:** Αποτελείται από χρωμικό οξύ και θειικό, σε αναλογίες 75:1 έως 250:1 κατά βάρος, με πολύ χαμηλό pH (~0). Μερικές φορές περιλαμβάνει συν-καταλύτες όπως το φθόριο. Το χρώμιο μειώνεται από  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$  και τελικά σε μεταλλικό  $\text{Cr}^0$ . Ένα μικρό ποσοστό  $\text{Cr}^{3+}$  είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία, αλλά συγκεντρώσεις άνω του 2-3% μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα, όπως μειωμένη απόδοση του λουτρού.
- **Επιπτώσεις Ρύπων:** Παρουσία άλλων μετάλλων, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός ή το νικέλιο, μαζί με υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{3+}$  μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας.

Η όλη μέθοδος είναι ευαίσθητη σε παραμέτρους που καθορίζουν την ποιότητα και την αποτελεσματικότητα της επίστρωσης. [43]

### **2.2.2 Παραγωγή Χρωστικών και Βαφών:**

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr(VI)}$ ) χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Στον τομέα των βαφών και μελανιών, αξιοποιούνται στη βαφή υφασμάτων, την παραγωγή μελανιών εκτύπωσης και χρωμάτων. Ο χρωμικός μόλυβδος ( $\text{PbCrO}_4$ ) χρησιμοποιείται ως χρωστική σε βινύλιο, καουτσούκ και χαρτί, ενώ το χρωμικό κάλιο είναι σημαντικό για την παραγωγή βαφών και τη βαφή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Το διχρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) έχει αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από το διχρωμικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), το οποίο παραμένει απαραίτητο για την παραγωγή βαφών και την επεξεργασία κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, καθώς και για τη συντήρηση ξύλου και την επεξεργασία νερού. Το χρωμικό στρόντιο ( $\text{SrCrO}_4$ ) λειτουργεί ως αναστολέας διάβρωσης και βελτιωτικό μετάλλων, ενώ οι χρωμικοί ψευδάργυροι ( $\text{ZnCrO}_4$ ) χρησιμοποιούνται σε χρώματα, βερνίκια και λαδομπογιές. Επίσης, οι ενώσεις  $\text{Cr(VI)}$  έχουν εφαρμογές σε πυροτεχνήματα, επιχρωμίωση, και ελέγχους θειικών ιόντων σε ηλεκτροχημικές διαδικασίες. Το διχρωμικό νάτριο αποτελεί το κύριο βασικό υλικό για πολλές από αυτές τις χρήσεις, ενώ χρησιμοποιείται επίσης σε φωτομηχανικές διαδικασίες και την παραγωγή χρωστικών.

### **2.2.3 Βυρσοδεψία:**

Η βυρσοδεψία είναι η διαδικασία που μετατρέπει τα ακατέργαστα δέρματα σε σταθερά και ανθεκτικά προϊόντα, διατηρώντας την ευκαμψία τους. Το χρώμιο σταθεροποιεί τις ίνες κολλαγόνου, αποτρέποντας την αποσύνθεση και προσδίδοντας αντοχή. Η διαδικασία περιλαμβάνει την προεπεξεργασία των δερμάτων με διαλύματα χρωμίου σε χαμηλό pH, επιτρέποντας τη διείσδυση του χρωμίου. Τα δέρματα που υποβάλλονται σε δέψη με χρώμιο παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην υγρασία και τη θερμότητα, ενώ αποκτούν χαρακτηριστική ελαστικότητα. Ορισμένες ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως τα θειικά άλατα (π.χ.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$  και  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ ), καθώς και τα φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα, καθώς και το διχρωμικό νάτριο βρίσκουν εφαρμογή στη βυρσοδεψία για την επεξεργασία δερμάτων, καθιστώντας τα ιδανικά για την κατασκευή δερμάτινων τσαντών και ενδυμάτων. (National Research Council (U.S.), 1974).



#### **2.2.4 Παραγωγή και Χρήση Χάλυβα:**

Το Cr(VI) χρησιμοποιείται σε κράματα χάλυβα, με απόβλητα που συχνά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

Το χρωμικό ασβέστιο χρησιμοποιείται κυρίως ως αναστολέας της διάβρωσης και ως αποπολωτής σε μπαταρίες (IARC 1973, 1990, HSDB 2009).

Το διχρωμικό νάτριο είναι το κύριο βασικό υλικό για την παραγωγή του ενώσεις χρωμίου και χρησιμοποιείται ως αναστολέας διάβρωσης, σε μέταλλο επεξεργασίες. Το χρωμικό χρησιμοποιείται ως αναστολέας διάβρωσης και βελτιωτικό μετάλλων [39]

#### **2.2.5 Επεξεργασία Ξυλείας:**

Τα συντηρητικά που περιέχουν αρσενικό, χρώμιο και χαλκό χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ξυλείας υπό πίεση στις ΗΠΑ από τη δεκαετία του 1940. Μέχρι το 2003, το ξύλο επεξεργασμένο με CCA (χρώμιο, χαλκός, αρσενικό) χρησιμοποιούνταν ευρέως για την κατασκευή καταστρωμάτων και παιδικών χαρών σε οικιστικές περιοχές. Το 2003, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) και η βιομηχανία ξυλείας συμφώνησαν να σταματήσει η χρήση του ξύλου επεξεργασμένου με CCA σε νέες οικιστικές κατασκευές. Σκοπός αυτής της απόφασης ήταν να προστατευτεί η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, μειώνοντας την έκθεση στο αρσενικό. Ως αποτέλεσμα, το ξύλο επεξεργασμένο με CCA δεν χρησιμοποιείται πια για την κατασκευή οικιστικών δομών, όπως παιδικές χαρές, καταστρώματα και φράχτες. Η EPA όμως κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι υπάρχουσες κατασκευές με ξύλο επεξεργασμένο με CCA δεν ενέχουν υπερβολικούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία και δεν απαιτείται η αφαίρεσή τους. Παρόλα αυτά, το ξύλο αυτό εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για εμπορικούς, βιομηχανικούς και ορισμένους γεωργικούς σκοπούς. [47],[48]

Το 1996, περίπου το 52% όλων των ενώσεων χρωμίου που χρησιμοποιήθηκαν στη χημική βιομηχανία των Ηνωμένων Πολιτειών προοριζόταν για την παραγωγή συντηρητικών ξύλου. Οι υπόλοιπες χρήσεις κατανέμονταν στη βυρσοδεψία δέρματος (13%), το φινίρισμα μετάλλων (13%), τις χρωστικές ουσίες (12%), τα πυρίμαχα υλικά για επενδύσεις βιομηχανικών φούρνων υψηλής θερμοκρασίας (3%) και άλλες εφαρμογές (7%) (ATSDR 2000). Η χρήση ενώσεων χρωμίου (VI) στα συντηρητικά ξύλου αυξήθηκε σημαντικά από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 2000. Ωστόσο, αυτή η χρήση αναμένεται να μειωθεί λόγω της εθελοντικής διακοπής όλων των οικιακών χρήσεων ξύλου που επεξεργάζεται με χρωμιωμένο αρσενικό χαλκό (γνωστό ως ξύλο επεξεργασμένο με πίεση), η οποία τέθηκε σε ισχύ στις 31 Δεκεμβρίου 2003 (Brooks 2009). [39]

Ένωση Χρωμίου (VI)	Εφαρμογές
Διχρωμικό αμμώνιο	Χρωστική για βαφές υφασμάτων, βυρσοδεψία δέρματος
Χρωμικό κάλιο	Χρωστική για βαφές, μελάνια, και πλαστικά
Χρωμικό νάτριο	Χρωστική για βαφές, μελάνια, αναστολέας διάβρωσης, συντηρητικά ξύλου, επεξεργασία νερού
Χρωμικός μόλυβδος	Χρωστική για χρώματα, μελάνια, και πλαστικά
Χρωμικός ψευδάργυρος	Αναστολέας διάβρωσης, χρωστική για βαφές, και πλαστικά
Χρωμικό βάριο	Αναστολέας διάβρωσης, χρωστική για βαφές, μελάνια
Χρωμικό ασβέστιο	Αναστολέας διάβρωσης, χρωστική για βαφές, μελάνια
Τριοξείδιο του χρωμίου	Συντηρητικό ξύλου, φινίρισμα μετάλλων, επιχρωμίωση
Χρωμικό στρόντιο	Φινίρισμα μετάλλων, επιχρωμίωση
Διχρωμικό κάλιο	Χρωστική για βαφές, χρώματα, μελάνια

Πίνακας 1: (NTP, 2005; OHCOW, 2005; OSHA, 2006)

[https://publications.iarc.fr/\\_publications/media/download/5224/5637a4f4ad9cfd4e81ab40a8fa057015a3e8911b.pdf](https://publications.iarc.fr/_publications/media/download/5224/5637a4f4ad9cfd4e81ab40a8fa057015a3e8911b.pdf)

### **2.3 Απορρίψεις από βιομηχανικά και βιολογικά απόβλητα**

Σύμφωνα με το Toxics Release Inventory, οι εκτιμώμενες εκπομπές χρωμίου ανήλθαν σε 111.384 λίβρες στο νερό, προερχόμενες από 3.391 μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, που αντιστοιχούν περίπου στο 0,3% των συνολικών περιβαλλοντικών εκπομπών (ATSDR 2000). Βιομηχανίες όπως αυτές της επιμετάλλωσης, της βυρσοδεψίας και της κλωστοϋφαντουργίας συμβάλλουν σημαντικά στην απελευθέρωση χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα. Επιπλέον, φυσικές πηγές, όπως η έκπλυση από εδάφη και πετρώματα, αποτελούν κύρια οδό εισόδου του χρωμίου στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Παράλληλα, στερεά απόβλητα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας χρωμάτων που απορρίπτονται ανεπαρκώς σε χώρους ταφής ενδέχεται να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το χρώμιο μπορεί να παραμείνει στα υπόγεια αποθέματα για πολλά χρόνια, δημιουργώντας μακροχρόνια προβλήματα ρύπανσης. (ATSDR 2000)



Η πλειονότητα του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η βιομηχανική οξείδωση εξορυσσόμενων κοιτασμάτων χρωμίου και πιθανώς από την καύση ορυκτών καυσίμων, ξύλου και χαρτιού. Σε αυτή την οξειδωτική κατάσταση, το χρώμιο είναι σχετικά σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά όταν έρχεται σε επαφή με οργανική ύλη σε ζωντανούς οργανισμούς, έδαφος ή νερό, μπορεί να μειωθεί στην τρισθενή κατάσταση. Το χρώμιο συμμετέχει σε έναν περιβαλλοντικό κύκλο που περιλαμβάνει μεταφορά από πετρώματα και εδάφη σε νερό, ζωντανούς οργανισμούς, αέρα και επιστροφή στο έδαφος. Ωστόσο, ένα σημαντικό ποσοστό, που υπολογίζεται σε περίπου 6,7 εκατομμύρια κιλά ετησίως, απομακρύνεται από αυτόν τον κύκλο μέσω απορροών σε ρέματα και θάλασσες. Τελικά, το χρώμιο καταλήγει ως ίζημα στους ωκεανούς, που αποτελούν το τελικό αποθετήριο του. (INCHEM 1988)

## **2.4 Απόβλητα Αστικών Περιοχών**

Τα λύματα από οικισμούς που συνδέονται με δραστηριότητες όπως η πλύση ρούχων ή οικιακά καθαριστικά προϊόντα ενδέχεται να περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου. Παρουσία χρωμίου συναντάμε κυρίως στα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, λόγω απόρριψης υλικών που περιέχουν χρώμιο όπως ηλεκτρονικά απόβλητα (εξαρτήματα ηλεκτρονικών συσκευών, όπως πλακέτες κυκλωμάτων και μπαταρίες) αλλά και κατασκευαστικά απόβλητα (τσιμέντο και σκυρόδεμα) τα οποία περιέχουν τρισθενές χρώμιο (Cr(III)), το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε Cr(VI) υπό συγκεκριμένες συνθήκες. (Tchounwou et al., Gabby, PN et al.)

## **3. Επιπτώσεις στην Υγεία και το Περιβάλλον**

### **3.1 Επιπτώσεις στην Υγεία του Ανθρώπου:**

Η φυσιολογική έκθεση είναι οι ημερήσιες ανάγκες σε χρώμιο για τους ενήλικες υπολογίζονται σε 0,5–2 μg απορροφήσιμου χρωμίου (III). Με δεδομένο ότι η απορρόφηση του "βιολογικά ενσωματωμένου" χρωμίου (III) από τις τροφές εκτιμάται περίπου στο 25%, αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της καθημερινής διατροφής με πρόσληψη 2–8 μg χρωμίου (III). Αυτό αντιστοιχεί σε 0,03–0,13 μg χρωμίου (III) ανά κιλό σωματικού βάρους ημερησίως για έναν ενήλικα 60 κιλών.

Αντίθετα οξεία έκθεση θεωρείται η λήψη 1–5 γραμμαρίων χρωμικών ενώσεων (μη περαιτέρω προσδιορισμένων) μπορεί να προκαλέσει σοβαρές οξείες επιπτώσεις, όπως γαστρεντερικές διαταραχές, αιμορραγική διάθεση και σπασμούς. Θάνατος μπορεί να προκληθεί λόγω καρδιαγγειακού σοκ (Janus JA et al.)

Οι βασικές επιπτώσεις της έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο και τις ενώσεις του εντοπίζονται κυρίως στο αναπνευστικό και γαστρεντερικό σύστημα, ενώ επηρεάζουν επίσης το αιματολογικό, το ανοσολογικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, καθώς και την ανάπτυξη των παιδιών και των νέων. Επιπλέον, δερματικές και οφθαλμικές παθήσεις μπορεί να εμφανιστούν

σε περιπτώσεις άμεσης επαφής με ενώσεις χρωμίου. Σύμφωνα με δεδομένα από μελέτες σε ανθρώπους και ζώα, τα πιο ευάλωτα συστήματα (πέραν της πιθανότητας καρκίνου) περιλαμβάνουν:

- **Αναπνευστικό σύστημα:** Εμφάνιση ρινικών και πνευμονικών βλαβών, αυξημένων καρδιακών παλμών και άλλων επιπλοκών.
- **Γαστρεντερικό σύστημα:** Ερεθισμός, έλκη, δομικές αλλοιώσεις και βλάβες στο στομάχι και το λεπτό έντερο.
- **Αιματολογικό σύστημα:** Εμφάνιση μικροκυτταρικής και υποχρωμικής αναιμίας.
- **Αναπαραγωγικό σύστημα:** Βλάβες στα ανδρικά γεννητικά όργανα, όπως μείωση και αλλοίωση του σπέρματος, καθώς και ιστοπαθολογικές αλλαγές στην επιδιδυμίδα.

Οι κύριες οδοί εισόδου του χρωμίου στον οργανισμό είναι η εισπνοή και η κατάποση. Η ευαισθητοποίηση στο χρώμιο μπορεί να οδηγήσει σε αλλεργική δερματίτιδα και αναπνευστικές διαταραχές, όπως το άσθμα. Η τυχαία κατάποση μεγάλων ποσοτήτων εξασθενούς χρωμίου έχει συνδεθεί με σοβαρές επιπτώσεις στο αναπνευστικό, το καρδιαγγειακό, το γαστρεντερικό, το αιματολογικό και το ηπατικό σύστημα, καθώς και με βλάβες στη ρινική κοιλότητα και το νευρικό σύστημα, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν ακόμη και στον θάνατο ή σε σοβαρές ασθένειες που απαιτούν ιατρική παρέμβαση.

Στο αιματολογικό σύστημα, η χρόνια έκθεση στο εξασθενές χρώμιο έχει συνδεθεί με μείωση του αιματοκρίτη (Hct), της αιμοσφαιρίνης (Hgb), του μέσου όγκου κυττάρου (MCV) και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης (MCH). Οι επιπτώσεις εξαρτώνται από τις δόσεις και εμφανίζονται από την τέταρτη έως την 300ή ημέρα έκθεσης, με τα μέγιστα αποτελέσματα να καταγράφονται μετά την τρίτη εβδομάδα.

Οι οφθαλμικές βλάβες μπορεί να προκύψουν από άμεση επαφή ενώσεων χρωμίου με τα μάτια. Υπάρχουν αναφορές για σοβαρές βλάβες, όπως η καταστροφή του κερατοειδούς από σταγόνα διχρωμικού καλίου. Άλλες επιπτώσεις περιλαμβάνουν πληγές ή καταστροφή του βολβού, επιπεφυκίτιδες και εγκαύματα, ιδιαίτερα σε εργαζόμενους σε μεταλλουργικές βιομηχανίες.

Πειραματικές μελέτες σε ζώα έχουν επίσης δείξει βλάβες στο σπέρμα και στο ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα μετά από έκθεση σε χρώμιο (VI). Επιπλέον, η επαφή του δέρματος με συγκεκριμένες ενώσεις του χρωμίου (VI) μπορεί να προκαλέσει έλκη, ενώ ορισμένα άτομα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα και ενδέχεται να εμφανίσουν αλλεργικές αντιδράσεις, όπως έντονη ερυθρότητα και πρήξιμο του δέρματος. [51] (Health Protection Agency, UK)

Οι διεθνείς οργανισμοί, όπως το Υπουργείο Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των Η.Π.Α. (DHHS), ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και η EPA, έχουν ταξινομήσει τις ενώσεις του χρωμίου (VI) ως γνωστές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο. Η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου συνδέεται με την ανάπτυξη καρκίνου του πνεύμονα τόσο σε εργαζόμενους όσο και σε πειραματόζωα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αυξημένη εμφάνιση όγκων στομάχου σε ανθρώπους και ζώα που εκτέθηκαν σε χρώμιο (VI) μέσω του πόσιμου νερού. (ATSDR)

### 3.1.1 Καρκινογένεση

Το καρκινογόνο δυναμικό του Cr(VI) υποστηρίζεται από την ικανότητά του να προκαλεί βλάβες και μεταλλάξεις στο DNA. Αν και η μεταλλαξιογόνος δράση του είναι μέτρια και συνήθως ανιχνεύεται σε πολύ τοξικές δόσεις, το Cr(VI) θεωρείται προκαρκινογόνο, καθώς δημιουργεί αντιδραστικά είδη που βλάπτουν το DNA μέσω της αναγωγικής του ενεργοποίησης στα κύτταρα, κυρίως από την ασκορβική οξύ (Asc) και μικρές θειόλες όπως η κυστεΐνη και η γλουταθειόνη. Αυτές οι χημικές ουσίες προάγουν την τοξικότητα του Cr(VI) και την πρόκληση γενετικών βλαβών που οδηγούν σε καρκινογένεση. (Cohen et al., Zhitkovich) Σύμφωνα με το πανεπιστήμιο της Οξφόρδη υπάρχουν άμεσες ενδείξεις για βλάβη που προκαλείται από ρίζες υδροξυλίου σε νουκλεϊκά οξέα από είδη που προέρχονται από χρώμιο(VI): επιπτώσεις για την καρκινογένεση του χρωμίου (Michael J. et al.)

#### Μηχανισμός

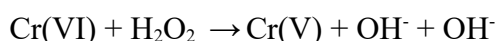
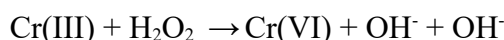
Η καρκινογόνος δράση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) βασίζεται σε πολλαπλούς μηχανισμούς που περιλαμβάνουν βλάβες στο DNA, οξειδωτικό στρες, και παρεμβολή στη φυσιολογική κυτταρική λειτουργία. Οι κυριότεροι μηχανισμοί περιγράφονται παρακάτω:

- Είσοδος του Cr(VI) στο Κύτταρο και Αναγωγή Σε Cr(III)

Το Cr(VI), λόγω της δομικής ομοιότητάς του με τα θειικά και φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω των φυσιολογικών μηχανισμών μεταφοράς αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων, υφίσταται αναγωγή από αναγωγικές ουσίες, όπως το ασκορβικό οξύ, η γλουταθειόνη και άλλες μικρές θειόλες, μετατρέποντας το Cr(VI) σε ενδιάμεσες μορφές όπως Cr(V) και Cr(IV) και τελικά σε Cr(III). (Xianglin Shi, et al.) [58]

- Σχηματισμός Δραστικών Οξυγονούχων Ειδών (ROS)

Η αναγωγή του Cr(VI) συνοδεύεται από την παραγωγή δραστικών οξυγονούχων ειδών (Reactive Oxygen Species - ROS), όπως η ρίζα υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ), μέσω αντιδράσεων παρόμοιων με την αντίδραση Fenton [73] όπως:



Η αντίδραση του Cr(VI) με ασκορβικό και υπεροξείδιο του υδρογόνου δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου και προκαλεί βλάβη στο DNA: ο ρόλος μιας αντίδρασης τύπου Fenton με τη μεσολάβηση Cr(IV) (Xianglin Shi, et al.)

Αυτά τα ROS προκαλούν:

- Οξειδωτικές βλάβες στο DNA.
- Θραύση μονόκλωνων και δίκλωνων τμημάτων DNA.
- Οξειδωτικές βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες και τις πρωτεΐνες.

- Σχηματισμός Προσθηκών Cr(III)-DNA

Το Cr(III), το οποίο είναι το προϊόν που σχηματίζεται στο κύτταρο κατά την αναγωγή του Cr(VI), σχηματίζει σταθερές προσθήκες με το DNA, γνωστές ως DNA-Cr(III) adducts. Αυτές οι ενώσεις παρεμβαίνουν στις φυσιολογικές διαδικασίες αντιγραφής και επιδιόρθωσης του DNA, οδηγώντας σε:

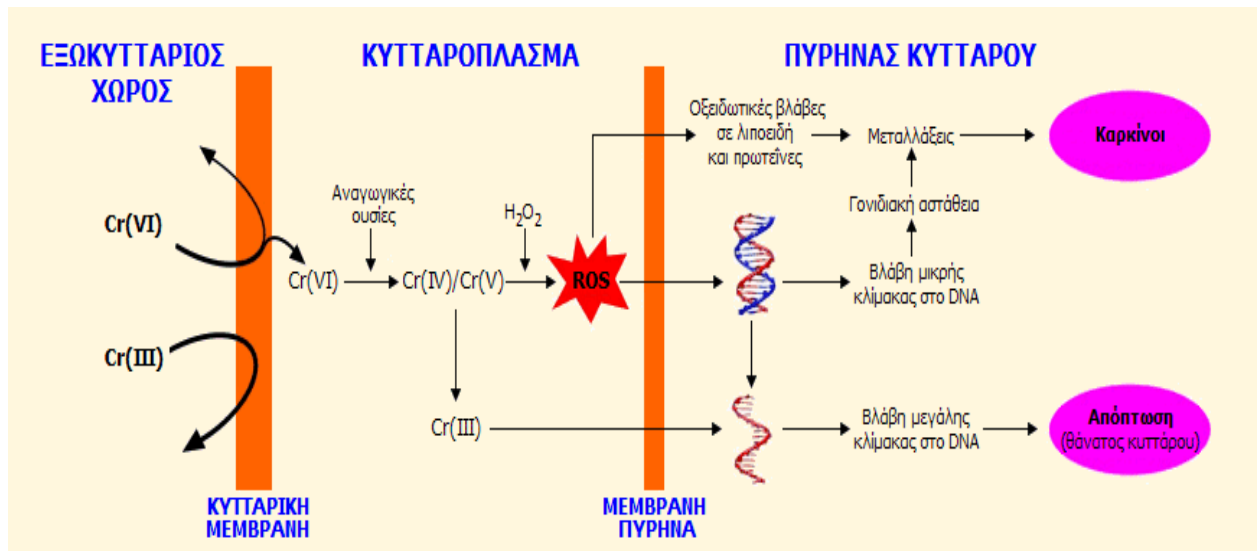
- Γενετικές μεταλλάξεις.
- Αναστολή των μηχανισμών επιδιόρθωσης του DNA.

- Διακλωνικές Συνδέσεις DNA-DNA

Το Cr(III) μπορεί να συνδέσει δύο ξεχωριστές αλυσίδες DNA, δημιουργώντας διακλωνικές συνδέσεις. Οι OPO;IEW εμποδίζουν την κανονική αποδιάταξη του DNA κατά τη διάρκεια της αντιγραφής και της επιδιόρθωσης, αυξάνοντας τον κίνδυνο μεταλλάξεων.

- Πρωτεϊνικές-Διασταυρωμένες Ενώσεις

Το Cr(III) μπορεί επίσης να δημιουργήσει διασταυρωμένες ενώσεις μεταξύ πρωτεϊνών και DNA, εμποδίζοντας την κανονική λειτουργία των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στις διαδικασίες αντιγραφής, μεταγραφής και επιδιόρθωσης του DNA. Αυτές οι διασταυρωμένες ενώσεις παρεμποδίζουν τη σωστή λειτουργία των μηχανισμών επιδιόρθωσης του DNA, επιδεινώνοντας τη γενετική αστάθεια. (Fan AM. etal., Wetterhahn KE. etal., Bridgewater LC etal, Xu J etal, De Flora etal S, Voitkun etal)



Εικ 9: Συνοπτικός πιθανός μηχανισμός δράσης βιοχημικής δράσης του Cr(VI)

[http://webapps.chem.uoa.gr/efs/chemicals/chem\\_CR6.htm](http://webapps.chem.uoa.gr/efs/chemicals/chem_CR6.htm)

### Βιταμίνη C και Cr (VI)

Ακόμη και μικρές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου μπορούν να οδηγήσουν σε καρκινογένεσις, σύμφωνα με ερευνητές του Πανεπιστημίου Brown, με την εμπλοκή της βιταμίνης C να αποτελεί έναν απρόσμενο παράγοντα ενίσχυσης αυτής της τοξικότητας. Η φυσική βιταμίνη C, όταν έρχεται σε επαφή με το χρώμιο 6 μέσα στα ανθρώπινα πνευμονικά κύτταρα, προκαλεί σοβαρές βλάβες στο DNA. Οι μελέτες έδειξαν ότι χαμηλές δόσεις χρωμίου 6, σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C, πολλαπλασιάζουν τις χρωμοσωμικές διακοπές και τις μεταλλάξεις έως και 15 και 10 φορές αντίστοιχα, συγκριτικά με κύτταρα χωρίς βιταμίνη C.

Η βιταμίνη C λειτουργεί γενικά ως ισχυρό αντιοξειδωτικό, προστατεύοντας τα κύτταρα από τις ελεύθερες ρίζες, προσφέροντας ηλεκτρόνια και μετατρέποντάς τις σε αβλαβείς ενώσεις. Ωστόσο, όταν το χρώμιο 6 εισέρχεται στα κύτταρα, η αλληλεπίδραση με τη βιταμίνη C έχει το αντίθετο αποτέλεσμα. Εντός των κυττάρων, η βιταμίνη C μετατρέπει το Cr(VI) σε Cr(III), μία πιο ακίνδυνη μορφή, αλλά η διαδικασία αυτή παράγει ταυτόχρονα τοξικούς ενδιάμεσους που καταστρέφουν το DNA.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ανθρώπινα πνευμονικά κύτταρα ενισχυμένα με βιταμίνη C αποκάλυψαν ότι η παρουσία της βιταμίνης προκαλεί προοδευτική αύξηση σε μεταλλάξεις και βλάβες στο DNA. Οι επιστήμονες υποστηρίζουν πως αυτή η ανακάλυψη εξηγεί τον λόγο για τον οποίο ακόμη και ελάχιστες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου μπορούν να είναι εξαιρετικά καρκινογόνες, με τον ρόλο της βιταμίνης C να είναι κεντρικός σε αυτή τη διαδικασία. (W. Lawton)

## Γονιδιοτοξικότητα και Μεταλλαξιγένεση

Σύμφωνα με μελέτες, σε εργαζόμενους που εκτίθενται σε ενώσεις χρωμίου (VI), το Cr(VI) έχει γονιδιοτοξικές ιδιότητες που προκαλούν:

- Χρωμοσωμικές ανωμαλίες, όπως θραύσεις και ανταλλαγές αδελφών χρωματιδίων.
- Ενεργοποίηση ογκογονιδίων.
- Αναστολή ογκοκατασταλτικών γονιδίων. (EPA 2010, Wise et al. 2008)

## Επιδημιολογικές Ενδείξεις

Μελέτες σε επαγγελματικούς χώρους έχουν δείξει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της επαγγελματικής έκθεσης σε ενώσεις Cr(VI) και αυξημένου κινδύνου για καρκίνο του πνεύμονα και περιστατικά γονιδιοτοξικών επιδράσεων, όπως χρωμοσωμικές ανωμαλίες και ανταλλαγές αδελφών χρωματιδίων. Η τοξικότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση, τη διάρκεια της έκθεσης, και τη διαλυτότητα των ενώσεων του Cr(VI). (Health Protection Agency, Janus JA et al.)

### **3.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον**

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα υδάτινα συστήματα είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς συνδυάζει υψηλή τοξικότητα με σημαντική κινητικότητα. Επειδή το Cr(VI) είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, μεταφέρεται εύκολα μέσω των υδάτινων οδών, μολύνοντας ποτάμια, λίμνες και υπόγεια νερά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των κινδύνων για τους ζωντανούς οργανισμούς που έρχονται σε επαφή με μολυσμένα υδάτινα σώματα.

Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)), το οποίο έχει μικρότερη κινητικότητα λόγω της τάσης του να προσροφάται στο έδαφος και να παραμένει σταθερό, το Cr(VI) μπορεί να διαδοθεί εύκολα στο περιβάλλον, γεγονός που το καθιστά πιο επικίνδυνο. Επιπλέον, η παρουσία του στις τροφικές αλυσίδες αυξάνει την πιθανότητα συσσώρευσης σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, με αποτέλεσμα να επηρεάζει αρνητικά τη χλωρίδα, την πανίδα και τελικά την ανθρώπινη υγεία. Η διαλυτότητα και η κινητικότητα του Cr(VI) το καθιστούν απειλή που απαιτεί προσεκτική διαχείριση και έλεγχο. (IARC, Kimbrough et al.)

## **4.Κανονιστικά Πλαίσια και Πολιτικές Διαχείρισης του Εξασθενούς Χρωμίου**

Η διαχείριση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα ύδατα και το περιβάλλον αποτελεί σημαντική πρόκληση λόγω της τοξικότητας και της καρκινογόνου δράσης του. Παγκοσμίως, τα κανονιστικά πλαίσια και οι πολιτικές έχουν αναπτυχθεί για να περιορίσουν την έκθεση στο Cr(VI) και να προστατεύσουν τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

### **4.1 Διεθνή Κανονιστικά Πλαίσια**

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) και το Διεθνή Οργανισμού Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) groups Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει το χρώμιο (VI) στην Ομάδα 1 (καρκινογόνο για τον άνθρωπο), ενώ το μεταλλικό χρώμιο και το χρώμιο (III) κατατάσσονται στην Ομάδα 3 (μη ταξινομήσιμα ως προς την καρκινογένεσή τους στον άνθρωπο) [83]

#### **Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ):**

Βάσει οδηγιών του WHO για την ποιότητα του νερού προοριζόμενου για ανθρώπινη κατανάλωση, το ανώτατο όριο για το συνολικό χρώμιο (Cr(III) και Cr(VI)) είναι **50 µg/L**. Αυτή η τιμή βασίζεται σε τοξικολογικές μελέτες που αποδεικνύουν τις επιπτώσεις του Cr(VI) στην ανθρώπινη υγεία. [84]

Το εξασθενές χρώμιο περιλαμβάνεται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών που χρήζουν παρακολούθησης στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ (Οδηγία-Πλαίσιο για τα Ύδατα). [85]

#### **Ηνωμένες Πολιτείες (EPA):**

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) έχει ορίσει το ανώτατο όριο (Maximum Contaminant Level, MCL) για το συνολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό στα 100 µg/L.

Το Cr(VI) είναι υπό αυστηρή παρακολούθηση λόγω της ταξινόμησής του ως καρκινογόνου ουσίας από τον Οργανισμό Περιβαλλοντικής Έρευνας (Environmental Research Agency).

### **4.2 Εθνικές Πολιτικές και Κανονιστικά Πλαίσια στην Ελλάδα**

Η ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου που περιέχεται σε αυτό διασφαλίζεται από την **Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 27829/2023 με ΦΕΚ 3525/Β` 25.5.2023**.

Η Ελλάδα ακολουθεί τις ευρωπαϊκές οδηγίες για την ποιότητα του πόσιμου νερού, όπως η **Οδηγία 2020/ 2184** [88]

Σύμφωνα με αυτό παραμετρική τιμή του ορίου του **ολικού χρωμίου** θα πρέπει να φτάσει τα 25 µg/l έως τις 12 Ιανουαρίου του 2036. Μέχρι τότε **τα όρια παραμένουν στα 50µg/l**

Όσον αφορά τη παράμετρο του **εξασθενούς χρωμίου** θα πρέπει να παρακολουθείται συστηματικά. Η μετρούμενη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε ένα δείγμα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, ως τιμή της συγκέντρωσης του (ολικού) χρωμίου του δείγματος, θα είναι μικρότερη της ανώτατης παραμετρικής τιμής του χρωμίου. Σε κάθε περίπτωση οι υπεύθυνοι φορείς ύδρευσης σε συνεργασία με τις αρμόδιες Αρχές θα πρέπει να λαμβάνουν όλα τα δέοντα μέτρα για την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Η παράμετρος του εξασθενούς χρωμίου παρακολουθείται έως 12/1/2036. [87]

### **4.3 Πολιτικές Διαχείρισης και Μείωσης του Cr(VI)**

Στην Ελλάδα, η διαχείριση και μείωση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) αποτελεί σημαντικό ζήτημα περιβαλλοντικής πολιτικής, δεδομένων των τοξικών και καρκινογόνων ιδιοτήτων του. Η χώρα έχει υιοθετήσει νομοθετικά μέτρα και κανονισμούς για τον έλεγχο και τη μείωση της παρουσίας του Cr(VI) στο περιβάλλον. Κατά τη λήψη μέτρων δίνεται προοδευτικά η προτεραιότητα στις περιοχές με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης (ΦΕΚ 3525/Β` 25.5.2023).

- **Παρακολούθηση και Μέτρηση**

Η κύρια πολιτική που ακολουθείται είναι η συνεχής παρακολούθηση και μέτρηση των συγκεντρώσεων στο νερό ολικού και εξασθενούς χρωμίου. Αυτό γίνεται οργανωμένα μέσω κρατικών οργανισμών όπως το Γενικό Χημείο του Κράτους ή ιδιωτικών εταιριών ποιοτικού ελέγχου νερού. Έτσι γίνεται τακτική παρακολούθηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στα ύδατα μέσω διαπιστευμένων μεθόδων (π.χ. φασματοφωτομετρία, ICP-MS) και δημιουργία μητρώων ρύπανσης σε περιοχές υψηλού κινδύνου (π.χ. Ασωπός ποταμός). Η διαρκή παρακολούθηση επιτρέπει την γρήγορη λήψη μετρων.

- **Μείωση στη Βιομηχανία**

Η **ΚΥΑ 20488 (ΦΕΚ 749/Β'31-05-2010)** «Καθορισμός Ποιοτικών Περιβαλλοντικών Προτύπων στους ποταμούς Ασωπό και Οργανικών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού» έχει θεσπισεί ως ετήσια μέση συγκέντρωση για το εξασθενές χρώμιο τα 3 μg/L, ενώ ως μέγιστη επιτρεπόμενη τα 11 μg/L. [89]

Η **Οδηγία 2010/75/ΕΕ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, γνωστή ως **Οδηγία για τις Βιομηχανικές Εκπομπές (Industrial Emissions Directive - IED)**, καθορίζει το πλαίσιο για την πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης που προέρχεται από βιομηχανικές δραστηριότητες στην Ευρωπαϊκή Ένωση. [90]

Ο **Κανονισμός REACH (1907/2006)** περιορίζει τη χρήση του Cr(VI) σε βιομηχανικές διαδικασίες και προϊόντα και απαιτεί από τις επιχειρήσεις να αξιολογούν και να διαχειρίζονται τους κινδύνους από τη χρήση του. [91]

Το **Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 (ΦΕΚ 82/Α` 5.3.2004)** ενσωματώνει την Οδηγία 2000/53/ΕΚ σχετικά με τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους, απαγορεύοντας τη χρήση εξασθενούς χρωμίου σε κατασκευαστικά στοιχεία οχημάτων που διατίθενται στην αγορά από την 1η Ιουλίου 2003. [92]



- **Απορρύπανση και Διαχείριση Αποβλήτων**

**Απορρύπανση Εδάφους και Υπόγειων Νερών:**

Εξειδικευμένες εταιρείες στην Ελλάδα, όπως η INTERGEO, δραστηριοποιούνται στον σχεδιασμό και την εφαρμογή προγραμμάτων απορρύπανσης υπεδάφους και υπόγειων νερών, χρησιμοποιώντας τεχνικές in situ ή on site. [93]

**Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων:**

Το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας έχει εκπονήσει στρατηγικές για τη βελτίωση της διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων και ρυπασμένων εδαφών, εστιάζοντας στη δημιουργία στρατηγικής για τη διάχυτη ρύπανση, η οποία είναι σημαντική για την Ελλάδα λόγω της νιτρορύπανσης και της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. [94]

Ο Νόμος 4819/2021 (ΦΕΚ 129/Α' 23.7.2021) παρέχει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για τη διαχείριση των αποβλήτων, ενσωματώνοντας τις Οδηγίες 2018/851 και 2018/852 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου [95]

Ο Νόμος 3199/2003 θέτει το πλαίσιο για την ολοκληρωμένη διαχείριση των υδάτινων πόρων, με βάση την Οδηγία 2000/60/EK (Οδηγία-Πλαίσιο για τα Ύδατα). Προβλέπει μέτρα παρακολούθησης και αποκατάστασης σε περιοχές που επηρεάζονται από τη ρύπανση με Cr(VI). [96]

## **5. Μεθόδους Ανίχνευσης και Μέτρησης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Ύδατα**

Η ανίχνευση και μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα ύδατα αποτελεί μια σημαντική διαδικασία για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού και της προστασίας της δημόσιας υγείας. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό, μερικές από τις οποίες είναι:

### **5.1 Μέθοδος Σύζευξης LC-MS:**

Η μέθοδος αυτή συνδιάζει την **Χρωματογραφία Υγρών (LC)** και τη **Φασματοφωτομετρική Μέθοδο (MS) με Διφαινυλοκαρβαζίδη**. Ο συνδυασμός της υψηλής ευαισθησίας της φασματομετρίας μάζας (MS) με την εκλεκτικότητα της υγρής χρωματογραφίας (LC) συμβάλλει στην αντιμετώπιση σημαντικών προκλήσεων στην περιβαλλοντική ανάλυση. Η MS αποτελεί έναν από τους πιο αξιόπιστους ανιχνευτές μικρο-ρύπων σε σύγκριση με άλλους ανιχνευτές που συνδυάζονται με την LC. Με κατάλληλες ρυθμίσεις, η τεχνική LC-MS μπορεί να εντοπίσει άγνωστες ενώσεις ή ουσίες σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμα και σε επίπεδα μερών ανά τρισεκατομμύριο. Η σύζευξη των δύο αυτών μεθόδων, η οποία αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970, επέκτεινε τις εφαρμογές τους, καθώς η υγρή χρωματογραφία επιτρέπει τον ακριβή διαχωρισμό σύνθετων φυσικών μειγμάτων, όπως βιολογικά υγρά, περιβαλλοντικά δείγματα και φαρμακευτικές ουσίες. Σήμερα, η LC-MS αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χημικής ανάλυσης, δεδομένου ότι πάνω από το 85% των φυσικών χημικών ενώσεων είναι πολικές και θερμοικά ασταθείς. [97]

- **Ιοντική Χρωματογραφία (IC)**

Η ιοντική χρωματογραφία (IC) χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την ανάλυση γενικά ιόντων και πολικών μορίων με βάση την έλξη τους προς έναν ιοντοανταλλάκτη. Η αρχή λειτουργίας της ιοντικής χρωματογραφίας βασίζεται στη χρήση μιας στατικής φάσης, η οποία αποτελείται από ιονανταλλακτικές ρητίνες που φέρουν φορτισμένες ομάδες. Ανάλογα με τον τύπο των ιόντων που θέλουμε να διαχωρίσουμε, χρησιμοποιούνται κατιονανταλλακτικές ή ανιονανταλλακτικές ρητίνες. Στη περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι κατιονανταλλακτικές. Η κινητή φάση είναι συνήθως ένα υδατικό διάλυμα οξέος ή βάσης, το οποίο μεταφέρει τα ιόντα μέσω της στήλης.

Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, τα ιόντα του δείγματος ανταλλάσσονται με τα ιόντα της ρητίνης, με βάση την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των φορτισμένων ομάδων. Τα ιόντα με μεγαλύτερη έλξη προς τη ρητίνη καθυστερούν περισσότερο στη στήλη, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα εκλύονται νωρίτερα. Η ανίχνευση των εκλούμενων ιόντων γίνεται ανιχνευτές πχ MS. (Γεωργίου et al., James S et al.)

- **Φασματοφωτομετρική Μέθοδος με Διφαινυλοκαρβαζίδη**

Βασίζεται στη χημική αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου με διφαινυλοκαρβαζίδη, που σχηματίζει ένα κόκκινο-ιώδες σύμπλοκο. Στη συνέχεια η απορρόφηση του συμπλόκου μετρείται σε μήκος κύματος 540 nm με τη χρήση φασματοφωτομέτρου. Η MS μέθοδος παρόλο που είναι χαμηλότερου κόστους από άλλες μεθόδους εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία σε παρεμβολές από άλλες ουσίες. Για αυτό και συνδιάζεται με τεχνικές χρωματογραφίας όπως η ιοντική χρωματογραφία (Βλέπε Κεφ. 5) (ΑΡΗΑ, 2017, Rump H. et al.)

## **5.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)**

Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση συνολικών επιπέδων χρωμίου, αλλά σε συνδυασμό με χημικό διαχωρισμό μπορεί να εφαρμοστεί και στο Cr(VI). Συνδυάζεται με προ-επεξεργασία του δείγματος, όπως η εκχύλιση ή η εκλεκτική καθίζηση. Δίνει την ικανότητα μέτρησης πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων και παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος που απορροφούν τα μέταλλα σε ατομική μορφή, όταν βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Όταν ένα άτομο μετάλλου δεχτεί ακτινοβολία, δημιουργεί ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Η απορρόφηση αυτή προκαλεί τη διέγερση του ατόμου. Ωστόσο, οι διεγερμένες καταστάσεις είναι ασταθείς, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να επιστρέφει στην αρχική του στιβάδα, εκπέμποντας ακτινοβολία.

Στην πρακτική εφαρμογή της μεθόδου, το υγρό δείγμα αραιώνεται με μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνη (MIBK) και εισάγεται στη συσκευή μέσω αναρρόφησης. Στη συνέχεια, μετατρέπεται σε λεπτό ψεκάσμο, διαλύεται και εξατμίζεται. Η εξάτμιση των μεταλλικών στοιχείων εξαρτάται από παράγοντες όπως ο χρόνος παραμονής τους στη φλόγα, η θερμοκρασία και η σύσταση του αερίου καύσης. Μετρώντας την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα. Η ποσότητα της απορροφούμενης ενέργειας σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των ατόμων στη φλόγα, καθιστώντας τη μέθοδο αυτή αξιόπιστη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων. (Welz, B et al., ChemWatch)

### **5.3 Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα - Μαζική Φασματομετρία (ICP-MS)**

Πρόκειται για μια εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική που ανιχνεύει Cr(VI) ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Έχει πολύ υψηλή ευαισθησία και δυνατότητα μέτρησης σε ppt (parts per trillion) αλλά υψηλό κόστος εξοπλισμού. (Montaser, A. etal.)

Το ICP-MS χρησιμοποιεί ένα πλάσμα αργού (Ar) – το ICP – για να μετατρέψει το δείγμα σε ιόντα που στη συνέχεια μετρώνται χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο μάζας – το MS. Ένα όργανο ICP-MS αποτελείται από την πηγή ιόντων (the ICP), ένα φασματόμετρο μάζας (MS) – συνήθως ένα τετραπολικό φίλτρο μάζας σάρωσης και έναν ανιχνευτή. Το ICP βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ το MS και ο ανιχνευτής λειτουργούν σε θάλαμο κενού, επομένως ένα ICP-MS απαιτεί επίσης μια αντλία κενού, μια διεπαφή κενού, και μερικά “lenses” ηλεκτροστατικών ιόντων για την εστίαση των ιόντων μέσω του συστήματος. Τα σύγχρονα συστήματα ICP-MS περιέχουν επίσης συνήθως κάποια συσκευή ή μηχανισμό για την επίλυση φασματικών παρεμβολών. Το ICP-MS χρησιμοποιείται συνήθως για την ανάλυση δειγμάτων που είναι υγρά (όπως το νερό) ή που μπορούν να διαλυθούν ή να χωνευτούν με οξύ, για να δώσουν ένα υγρό. (Βλέπε Κεφ. 5) (Agilent)

### **5.4 Ηλεκτροχημική απογυμνωτική ανάλυση**

Είναι μια ευαίσθητη και επιλεκτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των ειδών χρωμίου σε δείγματα νερού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην προσυγκέντρωση των ιόντων χρωμίου σε μια ηλεκτροδίο επιφάνεια, ακολουθούμενη από μια ηλεκτροχημική διαδικασία απογύμνωσης, επιτρέποντας τον ακριβή προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους.

Η ανάλυση περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια:

1. Στάδιο εναπόθεσης – Τα ιόντα χρωμίου ( $Cr^{3+}$  ή  $Cr^{6+}$ ) στο δείγμα νερού ανάγονται και συσσωρεύονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας μέσω εφαρμοζόμενης τάσης.
2. Στάδιο απογύμνωσης – Τα εναποτιθέμενα είδη χρωμίου οξειδώνονται εκ νέου κατά τη διάρκεια ενός ελεγχόμενου δυναμικού σάρωσης, παράγοντας ένα μετρήσιμο ρεύμα, το οποίο είναι ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους.

Όσον αφορά την Ανίχνευση των ειδών χρωμίου, το εξασθενές χρώμιο ( $Cr^{6+}$ ): ανιχνεύεται συνήθως έμμεσα μέσω μετατροπής του σε  $Cr^{3+}$  ή με προσρόφηση σε πολύπλοκες ενώσεις πριν την απογύμνωση ενώ το τρισθενές χρώμιο ( $Cr^{3+}$ ): Μπορεί να εναποτεθεί απευθείας στο ηλεκτρόδιο και να αναλυθεί μέσω απογυμνωτικής βολταμετρίας.

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής απογυμνωτικής ανάλυσης έχει υψηλή ευαισθησία, επιτρέποντας την ανίχνευση σε ίχνη συγκεντρώσεων (επίπεδα ppb). Είναι οικονομική μέθοδος συγκριτικά με τις παραδοσιακές φασματοσκοπικές τεχνικές και χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Επιπλέον δίνεται η δυνατότητα φορητών συσκευών για επιτόπιες

μετρήσεις και γρήγορης απόκρισης αποτελεσμάτων, παράλαυτα επηρεάζονται από την παρουσία άλλων ιόντων στο δείγμα και για αυτό δεν προτιμάται σε σύνθετα περιβαλλοντικά μη επεξεργασμένα δείγματα. (Wang, J.)

Μέθοδος	Αποτελεσματικότητα	Κόστος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>Σύζευξη Υγρής Χρωματογραφίας-Μαζικής Φασματομετρίας (LC-MS)</b>	Υψηλή για ανάλυση οργανικών ενώσεων	Υψηλό	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ικανότητα ανάλυσης σύνθετων μειγμάτων</li> <li>- Υψηλή ευαισθησία και ειδικότητα</li> </ul>	Υψηλό κόστος εξοπλισμού και συντήρησης Απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό
<b>Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)</b>	Καλή για ανάλυση συγκεκριμένων μετάλλων	Μέτριο	<ul style="list-style-type: none"> <li>Σχετικά χαμηλό κόστος εξοπλισμού</li> <li>- Απλή λειτουργία</li> </ul>	Περιορισμένη σε ανάλυση ενός στοιχείου κάθε φορά Χαμηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με ICP-MS
<b>Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα - Μαζική Φασματομετρία (ICP-MS)</b>	Πολύ υψηλή για ανάλυση ιχνοστοιχείων	Πολύ υψηλό	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης</li> <li>- Δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων</li> </ul>	Πολύ υψηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας
<b>Ηλεκτροχημική Απογυμνωτική Ανάλυση</b>	Υψηλή για ανάλυση ιχνοστοιχείων	Χαμηλό	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης</li> <li>- Χαμηλό κόστος εξοπλισμού</li> </ul>	Περιορισμένη σε συγκεκριμένα ιόντα Ευαισθησία σε παρεμβολές από το δείγμα

## 6. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: Μέτρηση Ολικού και Εξασθενούς χρωμίου σε νερό ανθρώπινης κατανάλωσης από περιοχές της Ελλάδας

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν Οι Μέθοδος εξέτασης εξασθενους χρωμίου με Ιοντική Χρωματογραφία (15-IC-CHRO) και ολικού χρωμίου με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS). Η προέλευση των δειγμάτων ήταν κυρίως από την κεντρική Ελλάδα συμπεριλαμβανομένων και κάποιον νησιών και η δειγματοληψία έγινε από εμπειρογνώμονες επόπτες υγείας των εκάστοτε περιφερειών. Οι δυο μέθοδοι ανιχνεύσεις είναι διαπιστευμένες μέθοδοι. Η μέθοδος εφαρμόζεται στο εργαστήριο του Γ' Τμήματος της Α' Χ.Υ. Αθηνών (Εργαστήριο Νερών)

### 6.1 Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS)

#### 6.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων για μέθοδο με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS)

Για την προετοιμασία των δειγμάτων κάνουμε τη διαδικασία της Οξύνισης η οποία προσφέρει σταθερότητα στα δείγματα μέχρι αυτά να εξασταθούν, μένουν αναλλοιωτα τα χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων και βοηθά στο να μην καθιζάνουν στα δείγματα.

Υλικά και εργαλεία για προεργασία και μέθοδο	Τύπος εταιρίας	Κωδικός παρτίδας	Περιεχόμενα
KX Syringe Filter (Φιλτράκι)	Target	LOT:20230320	25mm, 0.45μm
Σωλήνας φυγοκέντρισης	Falcon	-	-
Σύριγγα	B/Braun	-	-
Πρότυπο διάλυμα 1 g/L Cr	Agilent	ICP-024 LOT 0006528176	c(Cr)= 1000±2 μg/mL [Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O in 2 % HNO <sub>3</sub> ]
Hydrochloric acid	NormatomVWR Chemicals	83871 LOT 4121060	Hydrochloric acid 34-37% for trace metal analysis
Nitric acid	NormatomVWR Chemicals	83872 LOT 1122110	Nitric acid

### **Διαδικασία:**

- 1) Ξεπλένουμε τη σύριγγα με το δείγμα 3 φορές και λαμβάνουμε δείγμα
- 2) Τοποθετούμε στη σύριγγα με το δείγμα φιλτράκι (0,45mm)
- 3) Ξεπλένουμε το Falcon με 5ml δείγματος με τη χρήση της σύριγγας με το φιλτράκι
- 4) Ρίχνουμε στο Falcon 10 ml δείγματος με τη χρήση της σύριγγας με το φιλτράκι κ αναγραφούμε το κωδικό δείγματος (πχ. 608)
- 5) Προσθέτουμε 3 σταγόνες νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>) με ειδική πιπέτα
- 6) Προσθέτουμε 1 σταγόνα υδροχλωρικό οξύ (HCL) με ειδική πιπέτα
- 7) Ανακινούμε καλά και τα τοποθετούμε για φύλαξη στο ψυγείο μέχρι να εξετασθούν

### **6.1.2 Μέθοδος Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP- MS/MS)**

Ένα όργανο ICP-MS χρησιμοποιεί ένα (ICP) πλάσματος για να ιονίσει τα στοιχεία σε ένα δείγμα και στη συνέχεια μετρά τα ιόντα χρησιμοποιώντας ένα φασματομέτρο μάζας (MS). Τα κύρια συστατικά ενός μονού τετραπολικό ICP-MS όργανο είναι:

1. Σύστημα εισαγωγής δειγμάτων για να διαμορφώσει μια λεπτή ομίχλη αερολύματος από το υγρό δείγμα
2. Πλάσμα (ICP) για τη μετατροπή των στοιχείων στο αεροζόλ του δείγματος σε ιόντα
3. Διεπαφή για την εξαγωγή των ιόντων στο σύστημα κενού
4. Φακός ιόντων για την εστίαση των ιόντων και τον διαχωρισμό τους από τα σήματα φόντου
5. Κύτταρο σύγκρουσης/αντίδρασης (CRC) για την επίλυση των ιόντων αναλυόμενης ουσίας από παρεμβαλλόμενα ιόντα
6. Φασματομέτρο μάζας (MS) για φιλτράρισμα των ιόντων αναλυόμενης ουσίας κατά μάζα
7. Ο ανιχνευτής πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων
8. Επεξεργασία δεδομένων

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία προσδιορισμού ιχνοστοιχείων (trace elements) μετάλλων διαλυμένων σε νερό (ανθρώπινης κατανάλωσης, επιφανειακό και υπόγειο) και είναι κατάλληλη για συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες των ορίων ποσοτικού προσδιορισμού κάθε μέταλλου. Ειδικότερα, καλύπτει τον ποσοτικό προσδιορισμό του διαλυμένων μετάλλων συμπεριλαμβανομένου του Χρωμίου, σε συγκεντρώσεις 1,0 - 100 μg/L. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε δείγματα συγκεντρώσεων μεγαλύτερων του χρωμίου με κατάλληλες αραιώσεις. Συγκεκριμένα, το δείγμα λαμβάνεται από αυτόματο δειγματολήπτη και διοχετεύεται μέσω περισταλτικής αντλίας με σταθερή ροή στον εκνεφωτή του συστήματος εισαγωγής του οργάνου, όπου και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το δείγμα υπό μορφή αερολύματος μεταφέρεται με τη βοήθεια κενού στην περιοχή του πλάσματος (αέριο αργό σε διεγερμένη κατάσταση με την μορφή νέφους ατόμων, ιόντων και ηλεκτρονίων σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, που δημιουργείται και συντηρείται επαγωγικά με την βοήθεια γεννήτριας RF όπου ο διαλύτης εξατμίζεται, ενώ τα περιεχόμενα στοιχεία του δείγματος ατομοποιούνται και ιοντίζονται. Τα σχηματιζόμενα ιόντα διέρχονται από διάταξη, η οποία αποτελείται από δύο τετράπολα (Q1 και Q3) μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται κελί συγκρούσεων/αντιδράσεων

(Q2), όπου και διαχωρίζονται ανάλογα με τον λόγο μάζα/φορτίο (m/z) αφού αφαιρεθούν ενδεχόμενες παρεμποδίσσεις και καταλήγουν στον ανιχνευτή όπου μετατρέπονται σε σήμα και μετρώνται ως κτύποι ανά δευτερόλεπτο (CPS). Η συγκέντρωση κάθε στοιχείου στο δείγμα είναι ανάλογη των σχηματιζόμενων ιόντων και μπορεί να υπολογιστεί με πρότυπη καμπύλη αναφοράς (μέθοδος εξωτερικού προτύπου).

## **6.2 Ιοντική Χρωματογραφία 15-IC-CHRO**

### **6.2.1 Προετοιμασία για ιοντική χρωματογραφία**

<b>Υλικά και εργαλεία για προεργασία και μέθοδο</b>	<b>Τύπος εταιρίας</b>	<b>Κωδικός παρτίδας</b>	<b>Περιεχόμενα</b>
Ammonium sulfate (NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	PENTA	-	-
Sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-	-	95-97%
Ammonium hydroxide	Fluka	-	-
Diphenylcarbazine	AppliChem	LOT:0000636418	-

#### **Διαδικασία:**

- Εναποθέτουμε το δείγμα σε μικρά Vials πλαστικά η γυάλινα
- Στο πρώτο vial που θα μπει για ανάλυση βάζουμε αφιονισμένο νερό. Το συγκεκριμένο είναι το τυφλό μας δείγμα (ορισμός κάτω)
- Στο δεύτερο vial θα μπει το πρότυπο δείγμα δηλαδή ένα δείγμα με γνωστή συγκέντρωση εξασθενούς το όπιο έχει την συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο όριο ανίχνευσης
- Ενεργοποίηση του χρωματογραφου
- Νερό αφιονισμένο για καθαρισμό βελόνας που κάνει τη νύξη στο δείγμα

#### **Δημιουργία Αντιδραστηρίου παραγωγοποίησης / Δικαρβαζιδίου :**

1. Σε φιάλη 1000 ml βάζουμε 500 ml υπερκάθαρο νερό κ έπειτα ρίχνουμε 28ml πυκνό θειικό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κ ανακινούμε μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
2. Σε ογκομετρικής φιάλη των 100 ml διαλύουμε 0,5gr διφαινυλοκαρβαζιδιο σε 75 ml μεθανόλης και συμπληρώνουμε με μεθανόλη μέχρι τα 100 ml
3. Προσθέτουμε το διάλυμα διφαινυλοκαρβαζιδίου στο διάλυμα με το θειικό οξύ και αραιώνουμε με υπερκάθαρο έως τα 1000 ml

#### **Δημιουργία εκλουστικού διαλύματος:**

1. Σε φιάλη 1000 ml διαλύουμε 33 gr θειικού αμμώνιο (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε 500 ml υπέρκαθαρου νερού
2. Προσθέτουμε 7,5 ml υδροξειδίων του αμμώνιου NH<sub>4</sub>OH στο διάλυμα και συμπληρώνουμε μέχρι τα 1000 ml

Άνοιγμα μπουκαλας ηλίου για πίεση

## 6.2.2 Μέθοδος Ιοντικής χρωματογραφίας 15-IC-CHRO

Η παρούσα μέθοδος βασίζεται στη μέθοδο EPA 218.6 και καλύπτει τον ποσοτικό προσδιορισμό του διαλυμένου εξασθενούς χρωμίου, με τη μορφή χρωμικών ανιόντων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), με ιοντική χρωματογραφία, σε πόσιμα νερά κλπ. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες κατηγορίες νερών, υπό την προϋπόθεση ότι τα δείγματα δεν περιέχουν χημικούς αναγωγικούς παράγοντες όπως θειώδες οξύ. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως διαλυτικό εναιώρημα διάλυμα διτανθρακικού νατρίου (όχι πάνω από 5%) ή διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Οι απαιτήσεις για λόγους υπεράσπισης της αναλυτικής στήλης (όπως αναφέρεται στη μέθοδο) είναι το νερό να έχει pH περίπου 9. Η παρούσα μέθοδος περιγράφει μια βελτιωμένη μέθοδο ιοντικής χρωματογραφίας για την ποσοτικοποίηση του εξασθενούς χρωμίου σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε νερά διαφόρων κατηγοριών. Το εύρος βαθμονόμησης της μεθόδου είναι 0.2-100  $\mu\text{g/L}$ . Το εύρος συγκεντρώσεων που μπορεί να μετρηθεί με την παρούσα μέθοδο είναι 0.2-1000  $\mu\text{g/L}$  (με κατάλληλη αραιώση του δείγματος). Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου έχει υπολογιστεί στα 0.1  $\mu\text{g/L}$ . Ένας όγκος δείγματος (200  $\mu\text{L}$ ) εισάγεται στο σύστημα του Ιοντικού Χρωματογράφου Dionex. Τα χρωμικά ιόντα διαχωρίζονται και προσδιορίζονται ποσοτικά, χρησιμοποιώντας ένα σύστημα που περιλαμβάνει: προστήλη, αναλυτική στήλη, σύστημα παραγωγής παρεμβολής και ένα ανιχνευτή UV-VIS. Εφαρμόζεται σταθερή αντίδραση παραγωγής παρεμβολής και δεν ανιχνεύει  $\text{Cr}^{+3}$ . Η ταυτοποίηση γίνεται με βάση τον χρόνο κατακράτησης, ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου και μέτρηση της απορρόφησης στα 530 nm

### Διαδικασία ενεργοποίησης χρωματογράφου:

- Ενεργοποίηση προγράμματος Chromeleon
- Τοποθέτηση των vials στις κυψελίδες του χρωματογράφου
- Έλεγχος πίεσης
- Μετά από περίπου 4 λεπτά εμφανίζεται η καμπύλη του εξασθενούς σε ένα γράφημα ποσότητας (ppb) ανά χρόνο. Υπάρχει υψηλή ευαισθησία όποτε συνήθως υπάρχει μεγάλος θόρυβος στο γράφημα  
Επεξήγηση για το χρόνο: Με βάση τη καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα διαλύματα

Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται δείγματα με τυχαία σειρά που προέρχονται από περιοχές της Ελλάδας και η συγκεντρωση ολικού και εξασθενούς χρωμίου που βρέθηκε:

Δείγμα	Προέλευση	Αποτέλεσμα Εξασθενούς χρωμίου, $\mu\text{g/L}$	Αποτέλεσμα Ολικού Χρωμίου, $\mu\text{g/L}$
493	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Ελευσίνας	<1,0 (2)	<1,25 (1)



558	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μεγαρέων/ Ζαχούλι	38,0	43,6
559	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μεγαρέων/ Αλεποχώρι	38,8	42
560	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μεγαρέων/ Αλεποχώρι	38,6	45,5
589	Νερό δικτύου ύδρευσης της Βαρυμπόμπης	<1,0 (2)	1,2
590	Νερό γεώτρησης Βαρυμπόμπης	1	1,3
591	Νερό πόσιμο	-	<0,3 (1)
592	Νερό πόσιμο	-	<0,3 (1)
593	Νερό πόσιμο	-	<0,3 (1)
626	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αίγινας/ Σουβάλα	-	<0,3 (1)
627	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αίγινας/ Αλωνες	-	<0,3 (1)
628	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αίγινας/ Αγ. Μαρίνα	-	<0,3 (1)
629	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αίγινας/ Αίγινα	-	<0,3 (1)
630	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αίγινας/ Πέρδικα	-	<0,3 (1)
658	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μάνδρας – Ειδυλλίας/ Ερυθρές	<1,0 (1)	<1,0(2)
659	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μάνδρας – Ειδυλλίας/Βίλια	<1,0 (1)	<0,3 (1)
660	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μάνδρας – Ειδυλλίας/ Πόρτο Γερμενό	<1,0 (1)	<0,3 (1)

669	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγκιστριού/ Σκάλα	-	<1,0 (2)
670	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγκιστριού/ Μεγαλοχώρι	-	<0,3 (1)
671	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγκιστριού/Λιμεναριά	-	<0,3 (1)
677	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας – Μεθάνων/ Καράτζας	-	<1,0 (2)
678	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας – Μεθάνων/	-	1,2
679	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας - Μεθάνων	-	1,1
680	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας - Μεθάνων	-	<0,3 (1)
681	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας - Μεθάνων	-	<1,0 (2)
682	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας - Μεθάνων	-	<1,0 (2)
683	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζινίας - Μεθάνων	-	<0,3 (1)
691	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Πόρου/ Λιμάνι Πόρου	-	<0,3 (1)
692	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Πόρο/ Αγ. Στέφανος	-	<1,0(2)
693	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Πόρο	-	<1,0(2)
694	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Πόρο/ Αγ. Σεραφείμ	-	<0,3 (1)

711	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/ Ταρνανάς	-	<1,0(2)
712	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/ Κοκκιναριά	-	<1,0(2)
713	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/	-	<1,0(2)
714	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/ Αγ. Ανδριανός	-	<1,0(2)
715	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/	-	<1,0(2)
716	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/	-	<1,0(2)
717	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Σπετσώ/	-	<1,0(2)
779	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Ύδρας	-	<0,3 (1)
780	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Ύδρας	-	<1,0(2)
781	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Κυθήρων/ Χώρα	-	<1,0(2)
782	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Κυθήρων/ Λιβάδι	-	<1,0(2)
783	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Κυθήρων/ Καρβουνάδες	-	<1,0(2)
784	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Κυθήρων/ Χλαμπέας	-	<0,3 (1)
785	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Κυθήρων/ Καραβάς	-	<0,3 (1)
794	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζηνίας - Μεθάνων	-	2,27
795	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζηνίας – Μεθάνω/	-	1,6

	Μεγαλοχωρι		
796	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζηνίας – Μεθάνων/ Βαθύ	-	1,4
797	Πόσιμο νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Τροιζηνίας – Μεθάνων/ Τακτικούπολ	-	6,4
841	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μάνδρας - Ειδυλλία	-	6,7
842	Νερό από Ιδιωτικό Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Μάνδρας - Ειδυλλία	-	<0,3 (1)
1292	Νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγ. Παρασκευής	-	<0,3 (1)
1293	Νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγ. Παρασκευής	-	<0,3 (1)
1294	Νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγ. Παρασκευής	-	<0,3 (1)
1295	Νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγ. Παρασκευής	-	<1,0(2)
1296	Νερό δικτύου ύδρευσης Δήμου Αγ. Παρασκευής	-	<0,3 (1)
1298	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Φυλή/ Χασιά	-	<0,3 (1)
1299	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Φυλή/ Χασιά	-	<0,3 (1)
1301	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Φυλή Χασιά	-	<0,3 (1)
1302	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Φυλή Χασιά	-	<0,3 (1)

1303	Νερό από Δίκτυο Ύδρευσης Δήμου Φυλή Χασιά	-	<1,0(2)
1417	Νερό από Δίκτυο Ύδρευση	-	<0,3 (1)
1539	Πόσιμο νερό υδατόδεξαμενή πλοίου/ Πειραιάς	-	2,4
1540	Πόσιμο νερό υδατόδεξαμενή πλοίου/ Πειραιάς	-	1,5

## Σημειώσεις:

<sup>(1)</sup>Μικρότερο του ορίου ανίχνευσης. Αναφέρεται το όριο.

LOD<sup>1</sup> Ολικού Χρωμίου: 0,3 µg/l      LOD Εξασθενούς Χρωμίου: 0,1 µg/l

<sup>(2)</sup>Μικρότερο του ορίου ποσοτικού προσδιορισμού. Αναφέρεται το όριο.

LOQ<sup>2</sup> Ολικού Χρωμίου: 1 µg/l      LOQ Εξασθενούς Χρωμίου: 1 µg/l

<sup>(3)</sup>Δεδομένου ότι το εξασθενές χρώμιο αποτελεί υποσύνολο του ολικού χρωμίου, όταν η συγκέντρωση του δεύτερου είναι πολύ χαμηλή, κάτω από το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, το πρώτο δεν μπορεί να μετρηθεί αξιόπιστα.

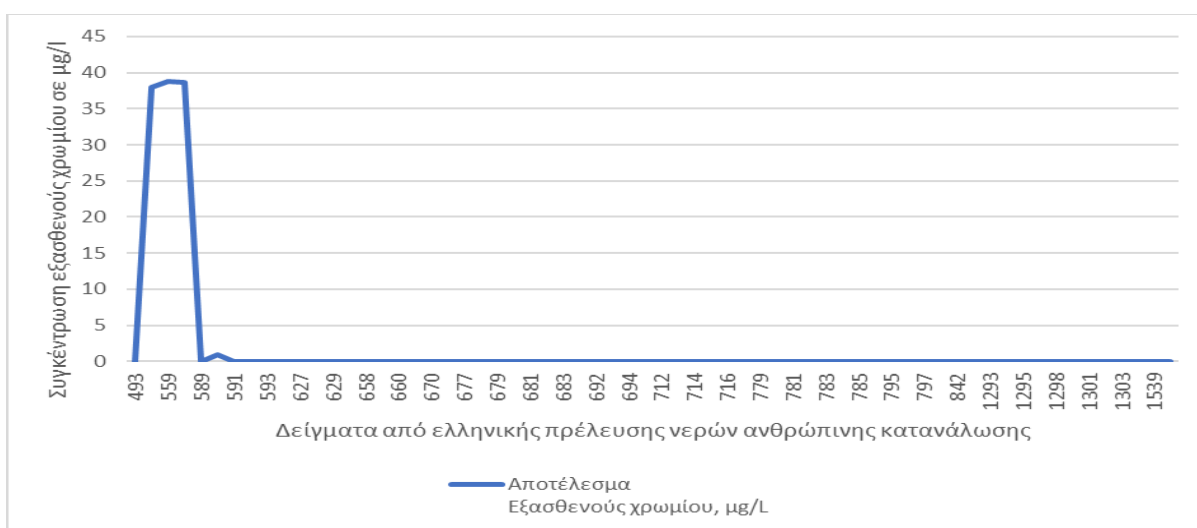
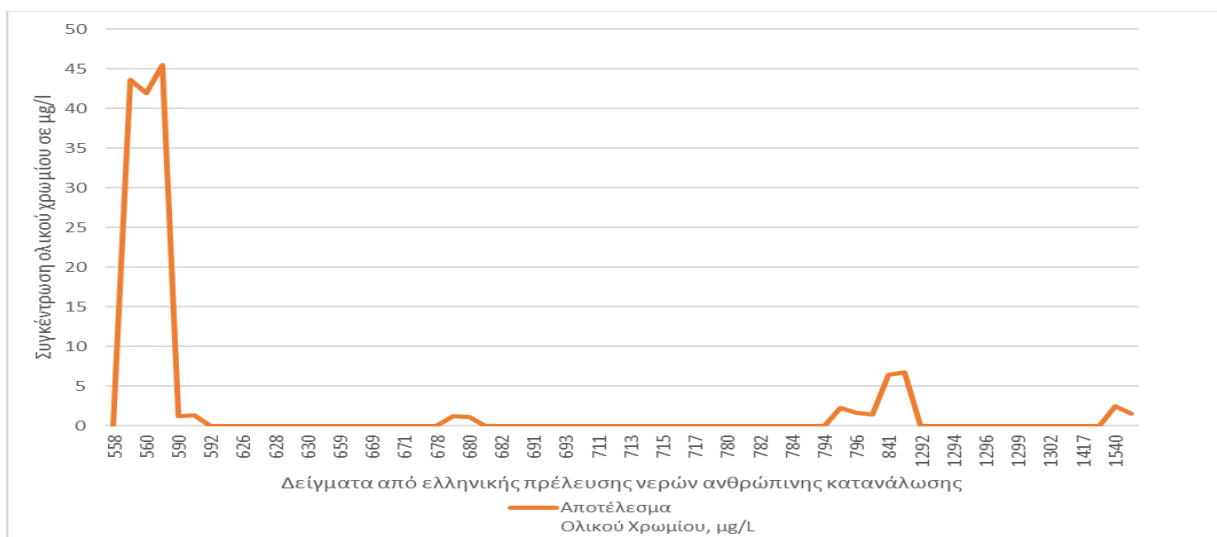
---

### <sup>1</sup> Όριο ανίχνευσης (LOD)

Το όριο ανίχνευσης είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί από μια αναλυτική μέθοδο, αλλά δεν μπορεί απαραίτητα να ποσοτικοποιηθεί με ακρίβεια. Στην πράξη, το LOD καθορίζεται από το σημείο στο οποίο το σήμα ανίχνευσης της ουσίας ξεχωρίζει με στατιστική βεβαιότητα από τον θόρυβο του συστήματος.

### <sup>2</sup> Όριο ποσοτικοποίησης

Το όριο ποσοτικοποίησης είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να μετρηθεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και επαναληψιμότητα από μια αναλυτική μέθοδο. Εξασφαλίζει ακρίβεια και αξιοπιστία στις μετρήσεις.



### ΓΝΩΜΑΤΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Τα δείγματα είναι **ΚΑΝΟΝΙΚΑ**, ως προς τις Χημικές Παραμέτρους της **(ΚΥΑ) 27829/2023 με ΦΕΚ 3525/Β` 25.5.2023 με τιμή χαμηλότερη των 50 µg/l για το ολικό χρώμιο**

Οι μετρήσεις έδειξαν ότι και τα 64 δείγματα που αναλύθηκαν βρίσκονται εντός των ορίων που ορίζει η νομοθεσία. Ωστόσο, στις περιοχές Ζαχούλη (558) και Αλεποχώρι (559), (560) καταγράφηκαν υψηλότερες τιμές, γεγονός που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση για την προστασία της δημόσιας υγείας.

Πιθανά αίτια αυτής της αύξησης είναι είτε η επιμόλυνση των υδάτων από απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου λόγω πιθανόν της εκτεταμένης βιομηχανικής ζώνης της ευρύτερης περιοχής (βιομηχανική ζώνη Μεγάρων και Ελευσίνας-Ασπροπύργου), είτε ο φυσικός εμπλουτισμός λόγω γεωλογικών παραγόντων και της σύστασης του υπεδάφους.

Σε γενικές γραμμές, οι πολιτικές διαχείρισης του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου στην Ελλάδα θεωρούνται αποτελεσματικές. Παρ' όλα αυτά, η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεών του είναι απαραίτητη, ώστε να προλαμβάνονται πιθανές αποκλίσεις στο μέλλον.

## **7. Μέθοδοι Αφαίρεσης και Αντιμετώπισης του Εξασθενούς Χρωμίου από τα Ύδατα**

Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) από τα υγρά απόβλητα αποτελεί μια διαδικασία μεγάλης περιβαλλοντικής και υγειονομικής σημασίας. Το Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο, με σοβαρές συνέπειες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η διαδικασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση, εξουδετέρωση ή κατάλληλη τροποποίηση των επιβλαβών χαρακτηριστικών του Cr(VI), ώστε να μειωθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις του στους τελικούς αποδέκτες, όπως τα επιφανειακά νερά, το έδαφος και το υπέδαφος.

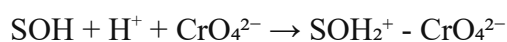
Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας πρέπει να πληροί ορισμένες βασικές προϋποθέσεις, όπως η συμβατότητα με τις υπάρχουσες εφαρμογές, το χαμηλό κόστος, η προσαρμοστικότητα στις διακυμάνσεις της ποιότητας και ποσότητας των αποβλήτων, καθώς και η αξιοπιστία. Επιπλέον, οι μέθοδοι απομάκρυνσης διακρίνονται σε φυσικές χημικές και βιολογικές τεχνικές, ενώ οι καινοτόμες τεχνολογίες όπως τα νανοϋλικά και η ηλεκτρόλυση κερδίζουν διαρκώς έδαφος.

### **7.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι**

#### **7.1.1 Προσρόφηση**

Τα χρωμικά ιόντα μπορούν να προσροφηθούν όταν υπάρχουν ορυκτά με εκτεθειμένες στην επιφάνειά τους υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι ανόργανες. Τέτοια ορυκτά περιλαμβάνουν τα οξειδία μαγγανίου, αργιλίου και σιδήρου, τα υδροξείδια (με θετικά φορτισμένες επιφάνειες), καθώς και αργιλικά ορυκτά, όπως ο καοлинίτης και ο μοντμοριλλονίτης, καθώς και φυσικά στερεά και κολλοειδή. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συνίσταται σε μια επιφανειακή αντίδραση συμπλοκοποίησης, στην οποία εμπλέκονται οι ενώσεις Cr(VI), όπως τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$ , και οι επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων.

Η αντίδραση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Όπου το SOH αναφέρεται στη στερεά φάση που φέρει την ομάδα υδροξυλίων, η οποία μπορεί να βρίσκεται είτε σε οξειδία του σιδήρου ή του αλουμινίου, είτε στις άκρες πυριτικών στρωμάτων. Η ένωση που σχηματίζεται είναι το επιφανειακό σύμπλοκο. (D. Rai et al.)

#### **Ενεργός άνθρακας**

Το πιο μελετημένο και αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του χρωμίου είναι ο ενεργός άνθρακας, (Mojdeh Owlad et al.) λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του,

όπως η υψηλή επιφάνεια (500 έως 1500 m<sup>2</sup>/g), η καλή ανάπτυξη μικροπορωδών δομών και η υψηλή επιφανειακή δραστηριότητα σε σχέση με άλλα υλικά προσρόφησης. Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από διάφορα υλικά, όπως το κεφάλι καρύδας, το φλοιό φουντουκιού, τον ξυλάνθρακα, τη λιγνίτη, το πριονίδι, το φλοιό ρυζιού και διάφορα απόβλητα, περιλαμβανομένων των ελαστικών καουτσούκ. (D. Mohan, Ch. U Pittman)

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις τύπους: σκόνη (Powder-Activated Carbon - PAC), κοκκώδης (Granular Activated Carbon - GAC), ινώδης (Activated Carbon Fibrous - ACF) και ο τύπος Zorflex (Activated Carbon Clothe - ACC). Κάθε τύπος ενεργού άνθρακα έχει συγκεκριμένες εφαρμογές και πλεονεκτήματα για την επεξεργασία λυμάτων, ανάλογα με το υλικό προέλευσης, τον βαθμό χημικής ενεργοποίησης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του.

Ο ενεργός άνθρακας έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, έως και 400 mg Cr(VI)/L, ωστόσο η αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου από το πόσιμο νερό δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία έως σήμερα. (Kurniawan T. et al.)

Οι μέθοδοι προσρόφησης γενικά απευθύνονται χαμηλού κόστους εγκαταστάσεις και είναι απλές στη λειτουργία. Παρολαυτα είναι μειωμένης απορροφητικής ικανότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις και απαιτούν αντικατάσταση των υλικών

### **7.1.2 Χημική αναγωγή και κατακρήμνιση**

Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο είναι η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση. Σε αυτήν τη διαδικασία, το εξασθενές χρώμιο αναγάγεται σε τρισθενές και στη συνέχεια ιζηματοποιείται ως υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου [Cr(OH)<sub>3</sub>↓] (Eckenfelder, 1989). Τα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται συχνά περιλαμβάνουν ενώσεις θείου και άλατα δισθενή σιδήρου. Στην πράξη, προστίθενται διάφοροι δότες ηλεκτρονίων, όπως το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) (Thornton και Amonette, 1999), το Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fruchter et al., 2000), το NaHSO<sub>3</sub>, το CaHSO<sub>3</sub>, το FeSO<sub>4</sub>, το CaS (Jacobs et al., 2001), το Fe(II) (Seaman et al., 1999), το Fe(0) (Ponder et al., 2000) ή το χλωριούχο κασσίτερο (II), SnCl<sub>2</sub>.

Η διαδικασία αποτελείται από δύο διαδοχικά στάδια:

- το στάδιο της αναγωγής, το οποίο πραγματοποιείται σε περιβάλλον με pH<3,
- το στάδιο της κατακρήμνισης, το οποίο πραγματοποιείται σε περιβάλλον με pH>3 (Barrera-Diaz et al., 2012).

Η διαδικασία της χημικής αναγωγής είναι μια μέθοδος υψηλή αποτελεσματικότητας και χαμηλού κόστους για μικρές κλίμακες. Η μόνη πρόκληση που έχει όμως αντιμετωπιστεί με την διαδικασία της καθίζησης, είναι η παραγωγή ιζήματος και παραπροϊόντων.

- Μπορεί να υπάρχουν παρενέργειες από τα παραπροϊόντα.

**Καθίζηση:** Ως τελευταίο στάδιο γίνεται η καθίζηση η οποία συνδιάζεται και με άλλες μεθόδους για την απομάκρυνση του Cr(III) που προκύπτει από τη χημική αναγωγή.



### 7.1.3 Ιοντική Ανταλλαγή

Πρόκειται για μια χημική διαδικασία κατά την οποία τα ιόντα ενός διαλύματος ανταλλάσσονται με ιόντα που βρίσκονται σε μια στερεή ουσία. Η στερεή αυτή ουσία περιέχει φορτισμένες ομάδες (- ή +) που συγκρατούν αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Κατά την ιοντοανταλλαγή, αυτά τα ιόντα μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα που υπάρχουν στο διάλυμα. (Allen and Ming, 1995) (Mumpton and Fishman, 1977). Υλικά όπως οι ζεόλιθοι, οι ρητίνες, το πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτή τη διαδικασία. Με αυτόν τον τρόπο, η μέθοδος επιτρέπει την απομάκρυνση του χρωμίου από τα απόβλητα, βελτιώνοντας την ποιότητα του νερού. (Owlad et al., 2009). Η ιοντική ανταλλαγή έχει υψηλή εκλεκτικότητα για το Cr(VI) και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των υλικών. Σαν μέθοδος όμως είναι αρκετά ακριβή για μεγάλες ποσότητες νερού και απαιτεί τακτική ανανέωση των ρητινών.

### 7.1.4 Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης και αποτοξίνωσης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) από υδάτινα συστήματα. Είναι μια διεργασία οξειδοαναγωγής που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός φωτοκαταλύτη, όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), όταν αυτός ενεργοποιείται από φως κατάλληλου μήκους κύματος (υπεριώδους ακτινοβολίας ή και του ορατού φωτός). Κατά τη φωτοκατάλυση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οδηγούν στη μετατροπή του τοξικού Cr(VI) στο λιγότερο τοξικό τρισθενές χρώμιο (Cr(III)). Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης χωρίζεται σε τρία στάδια με τελευταίο την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές

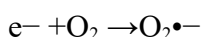
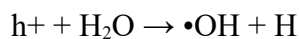
#### 1ο Στάδιο: Ενεργοποίηση του Φωτοκαταλύτη

Ο φωτοκαταλύτης (π.χ. διοξείδιο του τιτανίου, TiO<sub>2</sub>) εκτίθεται σε φως συγκεκριμένου μήκους κύματος (συνήθως UV ακτινοβολία), απορροφά ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό του χάσμα και προκαλεί τη μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. (Fujishima, A et al.)



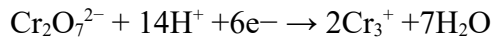
#### 2ο Στάδιο: Δημιουργία Ενεργών Ειδών

Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές αλληλεπιδρούν με τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (νερό, διαλυμένα οξυγόνα ή ιόντα) και παράγουν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) όπως ρίζες υδροξυλίου (•OH) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Αυτά τα είδη είναι ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά και συμβάλλουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. (Yoshio Nosaka et al.)



### 3ο Στάδιο: Αναγωγή του Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο (Cr VI) αντιδρά με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας ή με τα παραγόμενα αντιδραστικά είδη και ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr III).



Το Cr(III) είναι λιγότερο τοξικό, αδιάλυτο σε όξινα περιβάλλοντα, και καθιζάνει ως υδροξείδιο του χρωμίου ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). (Zunaira Z. et al.)

Μια πιθανή ανεπιθύμητη αντίδραση είναι ο επανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων ( $\text{e}^-$ ) με τις οπές ( $\text{h}^+$ ) πριν πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Αυτό μειώνει την αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης. Για την αποφυγή του επανασυνδυασμού, συχνά προστίθενται τροποποιητές ή ενισχύεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με τη χρήση νανοσωματιδίων και συνδυασμένων υλικών. (Tachikawa, T)

Η φωτοκατάλυση θεωρείται υψηλής αποτελεσματικότητας μεθοδος και απομακρύνει έως και το 90% του εξασθενούς χρωμίου. Επίσης είναι μία φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος και μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα υδάτινα συστήματα, όπως βιομηχανικά απόβλητα και υπόγεια ύδατα. Hoffmann, M et al. Chong, M et al.)

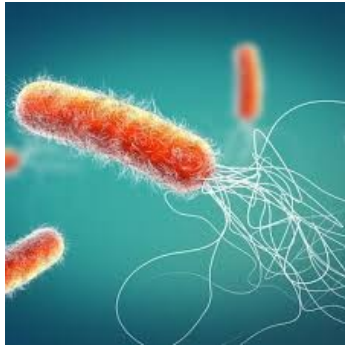
## 7.2 Βιολογικές Μέθοδοι

### 7.2.1 Βιοσυσσώρευση

Η διαδικασία της βιοσυσσώρευσης περιλαμβάνει τρεις διακριτές φάσεις. Πρώτον, λαμβάνει χώρα μια ταχεία φάση που συνίσταται στη φυσική προσρόφηση ή την ιοντική ανταλλαγή του χρωμίου στην επιφάνεια των κυττάρων. Στη συνέχεια, το χρώμιο μετακινείται εντός του κυττάρου και ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η ενδοκυτταρική αυτή αναγωγή θεωρείται ο βασικός μηχανισμός αποτοξίνωσης (Gadd, 1990; Donmez and Koerber, 2005). Η βιοσυσσώρευση συνοδεύεται από διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν γενετικές τροποποιήσεις στα κύτταρα, οδηγώντας σε μεταβολές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά (Langley and Beveridge, 1999; Mejáre and Bülow, 2001). Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τη βιοσυσσώρευση (Badar et al., 2000; Saxena et al., 2000; Srinath et al., 2002; Zouboulis et al., 2004), καταδεικνύοντας ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπερβαίνουν το 90%.

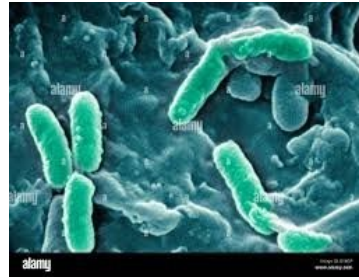
### 7.2.2 Βιοαποδόμηση

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από μικροοργανισμούς πραγματοποιείται είτε άμεσα μέσω ενζυμικών διεργασιών είτε έμμεσα, μέσω της παραγωγής υδροθείου. Το υδροθείο αντιδρά με το εξασθενές χρώμιο, οδηγώντας στην καθίζηση του ως σουλφίδιο του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{S}_3\downarrow$ ) (Losi et al., 1994). Η άμεση μικροβιακή αναγωγή μπορεί να συμβεί σε αερόβιες συνθήκες (Garbisu et al., 1998; Pal et al., 2005), σε αναερόβιες (Pattanapitipaisal et al., 2001) ή και υπό συνδυασμό αυτών (McLean and Beveridge, 2001). Παραδείγματα Μικροοργανισμών είναι τα *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Desulfovibrio*.



Εικ 10: *Bacillus*

<https://www.frontiersin.org/research-topics/58903/bacillus-and-pseudomonas-as-plant-friends-molecular-physiological-and-ecological-interactions>



Εικ 11: *Pseudomonas*



Εικ 12: *Desulfovibrio*

<https://www.alamy.com/stock-photo/pseudomonas-aeruginosa.html?sortBy=relevant>

<https://sciencephotogallery.com/featured/3-desulfovibrio-vulgaris-dennis-kunkel-microscopy-science-photo-library.html?product=metal-print>

Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση μικροοργανισμών έδειξαν ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα ακολουθεί τα εξής στάδια:

1. Δέσμευση του χρωμίου στην επιφάνεια των κυττάρων.
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στις κροκίδες της ιλύος (Singh Rajesh et al., 2010).

Σαν μέθοδος θεωρείται οικολογικά φιλική χωρίς να παράγει τοξικά παραπροϊόντα. Παρολαυτα για να θεωρηθεί αποτελεσματική χρειάζεται συγκεκριμένες συνθήκες (pH, θερμοκρασία) και έχει εριορισμένη εφαρμογή σε μεγάλες κλίμακες.

### 7.2.3 Φυτοαπορρόφηση

Η φυτοαπορρόφηση είναι μια πράσινη τεχνολογία που χρησιμοποιεί φυτά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το έδαφος και το νερό. Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), ορισμένα φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν το τοξικό μέταλλο μέσω των ριζών τους και να το συσσωρεύουν στους ιστούς τους. Αυτή η μέθοδος είναι περιβαλλοντικά φιλική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες απορρύπανσης. Ο Μηχανισμός Δράσης της αποτελείται από τρία στάδια:

1. Απορρόφηση από τις Ρίζες: Το Cr(VI) απορροφάται μέσω του συστήματος των ριζών των φυτών και στη συνέχεια μεταφέρεται στους ιστούς τους.
2. Μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III): Στις ρίζες, το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)), που είναι λιγότερο τοξικό.
3. Συσσώρευση στους Ιστούς: Το χρώμιο μπορεί να αποθηκευτεί στις ρίζες ή να μεταφερθεί στα υπέργεια μέρη, όπως στους βλαστούς και τα φύλλα, ανάλογα με το φυτό. (Salt, D. E et al., Meharg, A. A. et al.)

Ένα Παράδειγμα φυτών είναι το είδος *Brassica juncea* (Μουστάρδα) το οποίο μπορεί να συσσωρεύσει σημαντικές ποσότητες Cr(VI) στις ρίζες και τους βλαστούς της και περιλαμβάνει

την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και τη συσσώρευσή του στις ρίζες. (Chandra, R. et al.) Παρόμοιο μηχανισμό ακολουθεί και το είδος *Typha latifolia* (Καλάμια), ένα υδροχαρές φυτό που απαντάται συχνά σε υγροτόπους. Το χρώμιο απορροφάται κυρίως από τις ρίζες και σε μικρότερο βαθμό από τα υπέργεια μέρη. (Wang, Y et al.). Είναι και αυτή σαν μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, διότι δεν απαιτεί τη χρήση χημικών ουσιών που μπορεί να προκαλέσουν δευτερογενή ρύπανση. Είναι επίσης οικονομικά αποδοτική σε σύγκριση με χημικές και φυσικές μεθόδους αλλά μπορεί να είναι χρονοβόρα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Επιπλέον η διαχείριση της φυτικής βιομάζας που περιέχει τοξικό χρώμιο αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση και το πιο σημαντικό είναι πως αυτή η μέθοδος περιορίζεται στα φυτά που μπορούν να επιβιώσουν στις μολυσμένες περιοχές. (Ali, H et al., Kumar, P et al., Panda, S et al.)



Εικ. 12: *Brassica juncea*  
<https://www.inaturalist.org/taxa/64241-Brassica-juncea>  
<https://www.gardenia.net/plant/typha-latifolia>



Εικ. 13: *Typha latifolia*

### 7.3. Τα νανοϋλικά ως καινοτόμος μέθοδος

Η χρήση νανοϋλικών για την απομάκρυνση του χρωμίου από υδατικά διαλύματα έχει αναδειχθεί ως μια καινοτόμος και αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας βαρέων μετάλλων. Τα νανοϋλικά, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της μοναδικής τους χημικής δραστηριότητας, επιτρέπουν τη βελτιωμένη προσρόφηση και αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)).

Η απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω νανοϋλικών μπορεί να συμβεί μέσω διαφόρων μηχανισμών:

- Προσρόφηση: Τα νανοϋλικά δεσμεύουν τα ιόντα Cr(VI) μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή σχηματισμού συμπλόκων.
- Αναγωγή: Ορισμένα νανοϋλικά, όπως τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους σιδήρου (nZVI), μειώνουν το Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο μπορεί να κατακρημνιστεί ως Cr(OH)<sub>3</sub>.
- Καταλυτική αντίδραση: Νανοϋλικά όπως τα οξειδία μετάλλων (π.χ. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>) επιταχύνουν την αναγωγή και απομάκρυνση του χρωμίου. (Weikang Liu, et al. Eman M et al.)

Οι τύποι νανοϋλικών που χρησιμοποιούνται στην απομάκρυνση είναι τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους σιδήρου (nZVI) τα οποία είναι πολύ αποτελεσματικά για την αναγωγή του

Cr(VI) λόγω της υψηλής δραστηριότητας του  $Fe^0$ . Τα μαγνητικά νανοσωματίδια ( $Fe_3O_4$ ) που διευκολύνουν την απομάκρυνση λόγω της εύκολης ανάκτησής τους με μαγνητικό πεδίο. Τα νανοσωματίδια άνθρακα (Graphene, Carbon nanotubes) τα οποία παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους. Τέλος υπάρχουν τα οξειδία μετάλλων ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) τα οποία δρουν ως καταλύτες και προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του Cr(VI).

Η χρήση νανοϋλικών για την απομάκρυνση του χρωμίου αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα των υφιστάμενων μεθόδων επεξεργασίας αποβλήτων, συμβάλλοντας στη βιώσιμη διαχείριση βαρέων μετάλλων. Έχουν υψηλή επιλεκτικότητα και ευαισθησία. Παρέχουν δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των νανοϋλικών. Επιπλέον διαθέτουν την ικανότητα επεξεργασίας νερού σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI). Αν μπορούμε να θεωρήσουμε κάτι αρνητικό σε αυτή τη μέθοδο είναι το υψηλό κόστος παραγωγής και διαχείρισης, λόγω της δυσκολίας στη μαζική παραγωγή και εφαρμογή. Πλεονεκτήματα της Νανοτεχνολογίας στην Απομάκρυνση του Χρωμίου (Tianwen S et al., Sayak M et al.

## Συμπεράσματα

Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) αποτελεί μια τοξική μορφή του χρωμίου με σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλά επίπεδα Cr(VI) έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα, ιδιαίτερα σε εργαζόμενους βιομηχανιών όπως η μεταλλουργία, η επιχρωμίωση και η βυρσοδεψία. Επιπλέον, η εισπνοή ενώσεων εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, ενώ η επαφή με το δέρμα μπορεί να οδηγήσει σε ερεθισμούς και αλλεργικές αντιδράσεις.

Η παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον αποτελεί σοβαρή απειλή για τα οικοσυστήματα. Η τοξικότητά του επηρεάζει αρνητικά τη χλωρίδα και την πανίδα, ενώ η ρύπανση των υδάτων μπορεί να οδηγήσει σε βιοσυσσώρευση, επηρεάζοντας την τροφική αλυσίδα. Επιπλέον, η ρύπανση του εδάφους με Cr(VI) μπορεί να μειώσει τη γονιμότητά του και να επηρεάσει την ανάπτυξη των φυτών.

Παρά τις προσπάθειες για τον έλεγχο και τη μείωση των εκπομπών του, η παρουσία του σε υδάτινα συστήματα εξακολουθεί να προκαλεί ανησυχία. Συγκεκριμένα, μετρήσεις σε διάφορες περιοχές έχουν δείξει ότι, ενώ τα περισσότερα δείγματα πληρούν τα νομοθετικά όρια, ορισμένες περιοχές, όπως το Ζαγούλι και το Αλεποχώρι, παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI). Αυτό υποδεικνύει την ανάγκη για συνεχή παρακολούθηση και περαιτέρω διερεύνηση των πηγών ρύπανσης, είτε αυτές προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είτε από φυσικούς γεωλογικούς παράγοντες.

Η αποτελεσματική διαχείριση του εξασθενούς χρωμίου απαιτεί την εφαρμογή προηγμένων μεθόδων ανάλυσης και απομάκρυνσης. Τεχνικές όπως η ιοντική χρωματογραφία, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) και η επαγωγικά συζευγμένη πλάσμα-μαζική

φασματομετρία (ICP-MS) προσφέρουν υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του Cr(VI) σε περιβαλλοντικά δείγματα. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου θα πρέπει να βασίζεται σε παράγοντες όπως η αποτελεσματικότητα, το κόστος, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και η δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα.

Η αντιμετώπιση της ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο απαιτεί μια ολιστική προσέγγιση που συνδυάζει την ακριβή ανάλυση, την αποτελεσματική απομάκρυνση και τη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων του στο περιβάλλον. Η συνεργασία μεταξύ ερευνητικών ιδρυμάτων, βιομηχανιών και κρατικών φορέων είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη και εφαρμογή βιώσιμων λύσεων που θα διασφαλίσουν την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος.

Γενικά, οι πολιτικές διαχείρισης του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου στην Ελλάδα θεωρούνται αποτελεσματικές. Η νομοθεσία καθορίζει αυστηρά όρια για τις επιτρεπτές συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό, με στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Κοινότητα, η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 0,05 mg/L. Ωστόσο, η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του χρωμίου είναι απαραίτητη, ώστε να προλαμβάνονται πιθανές αποκλίσεις στο μέλλον.

## Μελλοντικές Προτάσεις

Για τη διασφάλιση της ποιότητας του νερού και την προστασία της δημόσιας υγείας, προτείνεται η διεξαγωγή περαιτέρω μελετών στις περιοχές όπου εντοπίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI). Συγκεκριμένα, θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθούν λεπτομερείς αναλύσεις του νερού για την ανίχνευση άλλων βαρέων μετάλλων που ενδέχεται να υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να γίνει εξακρίβωση για την προέλευση του ρύπου και το είδος της βιομηχανίας που μπορεί να ευθύνεται για αυτό. Επιπλέον, η μελέτη του υπεδάφους των περιοχών αυτών, μέσω ανάλυσης των ορυκτών τους, θα μπορούσε να προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις πηγές του χρωμίου και άλλων ρύπων.

Μια πρόταση για μελλοντική έρευνα, είναι να συγκριθούν διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης του Cr(VI) από το νερό, λαμβάνοντας υπόψη την αποτελεσματικότητα και το κόστος τους. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως η χημική αναγωγή, η προσρόφηση και η ιοντική ανταλλαγή, έχουν μελετηθεί εκτενώς για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η χημική αναγωγή περιλαμβάνει τη μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο είναι λιγότερο τοξικό και μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα από το νερό. Η προσρόφηση χρησιμοποιεί διάφορα υλικά, όπως ενεργό άνθρακα, ζεόλιθους και νανοϋλικά, για τη δέσμευση του χρωμίου από το νερό. Η ιοντική ανταλλαγή βασίζεται στην αντικατάσταση των ιόντων χρωμίου με άλλα ιόντα σε ειδικές ρητίνες.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι σύγχρονες μέθοδοι απομάκρυνσης του Cr(VI), όπως η φωτοκατάλυση και η χρήση νανοϋλικών. Η φωτοκατάλυση αξιοποιεί την ενέργεια του φωτός για την ενεργοποίηση καταλυτών, οι οποίοι προάγουν την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Η χρήση νανοϋλικών, όπως τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους σιδήρου (nZVI) και τα μαγνητικά νανοσωματίδια (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), έχει δείξει υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του χρωμίου λόγω της μεγάλης επιφάνειας και της αντιδραστικότητάς τους. Ωστόσο, η

εφαρμογή αυτών των μεθόδων σε μεγάλη κλίμακα αντιμετωπίζει προκλήσεις, όπως η σταθερότητα των νανοϋλικών και το κόστος παραγωγής τους.

Επιπλέον, η βιολογική απομάκρυνση του Cr(VI) αποτελεί έναν τομέα που αξίζει περαιτέρω διερεύνησης. Η χρήση μικροοργανισμών και φυτών για τη βιοαποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων και εδαφών έχει δείξει υποσχόμενα αποτελέσματα. Ορισμένα βακτήρια και φυτά έχουν την ικανότητα να μειώνουν το Cr.

Τέλος η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις Cr(VI), την έκταση της μόλυνσης, τους διαθέσιμους πόρους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για υψηλές συγκεντρώσεις, η χημική αναγωγή ή η ηλεκτρόλυση είναι οι πιο αποτελεσματικές λύσεις. Για περιβαλλοντικά φιλικές εφαρμογές, προτείνονται οι βιολογικές μέθοδοι ή οι φυσικές τεχνικές όπως η φυτοαπορρόφηση. Οι καινοτόμες μέθοδοι, όπως τα νανοϋλικά, έχουν τεράστιες δυνατότητες, αλλά απαιτούν περαιτέρω ανάπτυξη για οικονομικά βιώσιμη χρήση.

## Βιβλιογραφία

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Chromium. 2021.CDC
2. <https://wwwn.cdc.gov/tsp/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=17>
3. Periodic table. Chromium
4. <https://pse-info.de/en/element/Cr>
5. Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press
6. Holleman, Arnold F, Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, (1985). "Chromium" (in German). Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1081 1095. ISBN 3-11-007511-3
1. John W. Moore, Conrad L. Stanitski. Chemistry The Molecular Science. 2014. 5th Edition. Vaia  
<https://www.vaia.com/en-us/textbooks/chemistry/chemistry-the-molecular-science-5-edition/chapter-20/problem-102-use-vsepr-theory-to-predict-the-shape-and-bond-a>
2. Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.
3. Nriagu J. O., Niebbore E., (1988). «Chromium in the natural and human environment», Wiley Interscience, New York. (1988)  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_06%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Chromium/Chemistry\\_of\\_Chromium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_06%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Chromium/Chemistry_of_Chromium)
4. Jialiang Liang, Xinmiao Huang, Jingwen Yan, Yunyi Li, Zhiwei Zhao, Yuanyuan Liu, Jiangyu Ye, Yunmei Wei. A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III)



- oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment*. Volume 774.2021  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721008299>
5. A.M. Zayed, N. Terry. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*, 249 (2003), pp. 139-156  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0038026994&origin=inward&txGid=878d3d6e08d6d9b276688a84768d0737>
  6. Y.A. Iyaka. Chromium in soils: a review of its distribution and impacts. *J. Environ. Sci.*, 3 (2009), pp. 13-18  
[https://academicjournals.org/article/article1380729502\\_Iyaka.pdf](https://academicjournals.org/article/article1380729502_Iyaka.pdf)
  7. R. Saha, R. Nandi, B. Saha. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *J. Coord. Chem.*, 64 (2011), pp. 1782-1806  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-79957472379&origin=inward&txGid=0b9ced1ae4285071abbec59791db8ee4>
  8. J.J. Coetzee, N. Bansal, E.M.N. Chirwa. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation. *Expo. Health.*, 12 (2018), pp. 51-62  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12403-018-0284-z>
  9. A.D. Dayan, A.J. Paine. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Hum. Exp. Toxicol.*, 20 (2016), pp. 439-451  
<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1191/096032701682693062>
  10. C. Oze, S. Fendorf, D.K. Bird, R.G. Coleman. Chromium geochemistry of serpentine soils. *Int. Geol. Rev.*, 46 (2004), pp. 97-126  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-1842785356&origin=inward&txGid=9706a99d1e20d2fec6533cb8f22f76c2>
  11. R. Dai, J. Liu, C. Yu, R. Sun, Y. Lan, J.D. Mao. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere.*, 76 (2009), pp. 536-541  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-67349182621&origin=inward&txGid=ecdb5ae9d30ea6dc4880264a20250113>
  12. J. Kotaś, Z. Stasicka. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.*, 107 (2000), pp. 263-283  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749199001682>
  13. C.H. Cheng, S.H. Jien, Y. Iizuka, H. Tsai, Y.H. Chang, Z.Y. Hseu. Pedogenic chromium and nickel partitioning in serpentine soils along a toposequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 75 (2011), pp. 659-  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-83155175741&origin=inward&txGid=a8b67ee268477d6e4a5790e16be5cb4a>
  14. J.J. Coetzee, N. Bansal, E.M.N. Chirwa. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation. *Expo. Health.*, 12 (2018), pp. 51-  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12403-018-0284-z>



15. D. Dermatas, I. Panagiotakis, T. Mpouras, K. Tettas. The origin of hexavalent chromium as a critical parameter for remediation of contaminated aquifers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 98 (2017), pp. 331-337  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84997159399&origin=inward&txGid=73ab98efd1b8e05c732b735c37057a66>
16. C. Varadharajan, H.R. Beller, M. Bill, E.L. Brodie, M.E. Conrad, R. Han, C. Irwin, J.T. Larsen, H.C. Lim, S. Molins, C.I. Steefel, A. van Hise, L. Yang, P.S. Nico. Reoxidation of Chromium(III) products formed under different biogeochemical regimes. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (2017), pp. 4918-4927  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85020404148&origin=inward&txGid=edf1f95f96dc6f06688c741188d523a4>
17. Q. Liu, H. Liu, H. Chen, X. Wang, D. Hu, X. Cheng, H. Xu. Thermodynamic investigation with chemical kinetic analysis on the reoxidation phenomenon of the Cr(III) in air. *RSC Adv.*, 10 (2020), pp. 27775-27787  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85089306988&origin=inward&txGid=03d595bf4108a5ac2ad04f3dfa7531c4>
18. N. Miyata, Y. Tani, M. Sakata, K. Iwahori. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *J. Biosci. Bioeng.*, 104 (2007), pp. 1-8  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-34547698867&origin=inward&txGid=942680c480e79bbc50c92f048c37cade>
19. Chrysochoou, E. Theologou, N. Bompoti, D. Dermatas, I. Panagiotakis. Occurrence, origin and transformation processes of geogenic chromium in soils and sediments. *Curr. Pollut. Rep.*, 2 (2016), pp. 224-235  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85043952319&origin=inward&txGid=818c5ffadabb7a0ccbfcf0a99d1a224b>
20. B.K. Handa. Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India. Water Research Institute Chandigarh, India  
[https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=49oGjgz8riQC&oi=fnd&pg=PA189&ots=WxyGOKczYP&sig=cSudtYdETaBpGvoqJQTex\\_GFubo&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=49oGjgz8riQC&oi=fnd&pg=PA189&ots=WxyGOKczYP&sig=cSudtYdETaBpGvoqJQTex_GFubo&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
21. S.E. Kaczynski, R.J. Kieber. Aqueous trivalent chromium photoproduction in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993), pp. 1572-1576  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0027338076&origin=inward&txGid=ea0dc459f50cb3cac1d2bde492dd9379>
22. S. Beaublen, J. Nriagu, D. Blowes, G. Lawson. Chromium speciation and distribution in the great lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994), pp. 730-736  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00053a029>
23. G.J. DeJong, U.A. Brinkman Jr. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by atomic absorption spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, 98 (1978), pp. 243-250  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0017865266&origin=inward&txGid=a967de969263abce09c34269c21c061a>

24. L.M. Mayer. Geochemistry of chromium in the oceans. Program in Oceanography Center for Marine Studies  
[https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=49oGjgz8riQC&oi=fnd&pg=PA173&ots=WxyGOKcD1N&sig=9NRsBiC46dArlDALoeAMRpASGgw&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=49oGjgz8riQC&oi=fnd&pg=PA173&ots=WxyGOKcD1N&sig=9NRsBiC46dArlDALoeAMRpASGgw&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
25. F.C. Richard, A.C.M. Bourg. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Res.*, 25 (1991), pp. 807-816  
<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0026191749&origin=inward&txGid=e01d4138dfb4ecf437c40e46d18e8df9>
26. Christopher Oze, Dennis K. Bird, and Scott Fendorf. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. 2007  
<https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.0701085104>
27. C Oze, S Fendorf, DK Bird, RG Coleman *Int Geol Rev* 46, 97–126 (2004)  
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.2747/0020-6814.46.2.97>
28. LP Gough, GR Meadows, LL Jackson, S Dudka *US Geol Surv Bull* 1901, 1–24 (1989).
29. J Robles-Camacho, MA Armienta *J Geochem Explor* 68, 167–181 (2000).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674299000837>
30. T Becquer, C Quantin, M Sicot, JP Boudot *Sci Total Environ* 301, 251–261 (2003).  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12493201/>
31. JW Ball, JA Izbicki *Appl Geochem* 19, 1123–1135 (2004).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329270400023X>
32. D Fantoni, G Brozzo, M Canepa, F Cipolli, L Marini, G Ottonello, MV Zuccolini *Environ Geol* 42, 871–882 (2002).  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s00254-002-0605-0>
33. GRC Cooper *Appl Geochem* 17, 981–986 (2002).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702000148>
34. Q Kfayatullah, MT Shah, M Arfan *Environ Geol* 40, 1482–1486 (2001).  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s002540100374>
35. Report on Carcinogens, Fifteenth Edition. Chromium Hexavalent Compounds CAS No. 18540-29-9. <https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/chromiumhexavalentcompounds.pdf>
36. ΕΛΣΤΑΤ. Αξία Πωληθέντων ανά Κλάδο 2017  
<https://www.statistics.gr/documents/20181/9497797/01>
37. ΤΖΑΝΑΒΑΡΗ ΙΩΑΝΝΑ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ ΠΛΑΙΣΙΟΥ ΒΑΣΕΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ & ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ – Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ. 2019. ΠΕΙΡΑΙΑΣ  
[https://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/12028/tzanavari\\_tms1705.pdf?isAllowed=y&sequence=2&utm\\_source=chatgpt.com](https://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/12028/tzanavari_tms1705.pdf?isAllowed=y&sequence=2&utm_source=chatgpt.com)
38. Lin Xia, Ejii Akiyama, Gerald Frankel and Richard McCreery. Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings Equilibrium Aspects of Cr<sup>VI</sup>. The Electrochemical Society. 2000.

- <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1393568/pdf>
39. Pollution Prevention Technology Profile Trivalent Chromium Replacements for Hexavalent Chromium Plating November 18, 2003  
<https://web.archive.org/web/20110720153833/http://www.newmoa.org/prevention/p2tech/TriChromeFinal.pdf>
  40. Επιστήμη και τεχνολογία στη Βιομηχανία δέρματος. Παραγωγή CONSTANCE  
[https://www.euroleather.com/doc/tanweekEL.pdf?utm\\_source=com](https://www.euroleather.com/doc/tanweekEL.pdf?utm_source=com)
  41. Η εφαρμογή του βασικού θεικού χρωμίου. TIANJIN JOY CO.,LTD  
[https://gr.ruisterexport.com/info/the-application-of-basic-chromium-sulphate-80650513.html?utm\\_source=.com](https://gr.ruisterexport.com/info/the-application-of-basic-chromium-sulphate-80650513.html?utm_source=.com)
  42. Διχρωμικό νάτριο .TIANJIN JOY CO.,LTD  
<https://gr.ruisterexport.com/leather/sodium-dichromate.html>
  43. Regulation of CCA Treated Wood. National Pesticide Information Center  
<https://web.archive.org/web/20200323194939/http://npic.orst.edu/ingred/ptype/treatwood/ccareg.html>
  44. Chromated Arsenicals (CCA). United Environmental Protection Agency (EPA)  
<https://web.archive.org/web/20200324040107/https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chromated-arsenicals-cca>
  45. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Chromium. 2000.CDC  
<https://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/docs/chromium.pdf>
  46. INCHEM, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988).  
<https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#SubSectionNumber:1.1.2>
  47. Αποσπάσματα από την πρόσφατη Έκθεση του Τμήματος Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών (Τομέας Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών) των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (2008- 2009)  
<https://messapiagaia.blogspot.com/2009/11/blog-post.html>
  48. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). *Heavy metal toxicity and the environment*. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, 133-164.  
<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4144270/>
  49. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts7.pdf>
  50. Cohen MD, Kargacin B., Klein CB, Costa M. Mechanisms of Chromium carcinogenicity and toxicity. Κριτ. Rev. Toxicol. 1993  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8260068/>
  51. Zhitkovich A. Σημασία των προϊόντων προσθήκης χρωμίου-DNA στη μεταλλαξιογένεση και την τοξικότητα του χρωμίου (VI) Chem. Res. Toxicol. 2005  
<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC1802609/>
  52. Michael J. Molyneux, Michael J. Davies. Direct evidence for hydroxyl radical-induced damage to nucleic acids by chromium(VI)-derived species: implications for chromium carcinogenesis.Carcinogenesis, Volume 16, 1995,  
<https://academic.oup.com/carcin/article-abstract/16/4/875/448651?login=false>
  53. Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium"  
<https://ehp.niehs.nih.gov/journal/ehpdocs/2000/108-9/focus.pdf>

54. Xianglin Shi, Yan Mao, Alan D. Knapton, Min Ding, Yongyut Rojanasakul, Peter M. Gannett, Naresh Dalal, Kejian Liu. Reaction of Cr(VI) with ascorbate and hydrogen peroxide generates hydroxyl radicals and causes DNA damage: role of a Cr(IV)-mediated Fenton-like reaction. *Carcinogenesis*, Volume 15, 1994  
<https://academic.oup.com/carcin/article-abstract/15/11/2475/284891?login=false>
55. Fan AM, Harding-Barlow J: "Chromium", in "Genotoxic and carcinogenic metals. Environmental and occupational occurrence exposure. Advances in modern environmental toxicology", Vol. XI. eds. Fishbein et al., Princetown, Princetown Scientific Publishing, 87-125, 1987.
56. Wetterhahn KE, Hamilton JW: "Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression", *Sci Total Environ*. 1989.
57. [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?db=PubMed&cmd=Retrieve&list\\_uids=2602931&dopt=Citation](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?db=PubMed&cmd=Retrieve&list_uids=2602931&dopt=Citation)
58. Bridgewater LC, Manning FCR, Woo ES, Patierno SR: "DNA polymerase arrest by adducted trivalent chromium", *Molecular Carcinogenesis*. 1994.  
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/112718517/ABSTRACT?CRETRY=1&SRETRY=0>
59. Xu J, Bublely GJ, Detrick B, Blankenship LJ, Patierno SR: "Chromium(VI) treatment of normal human lung cells results in guanine-specific DNA polymerase arrest, DNA-DNA cross-links and S-phase blockade of cell cycle", *Carcinogenesis*. 1996.  
<http://carcin.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/17/7/1511>
60. De Flora S, Camoirano A, Bagnasco M, Bennicelli C, Corbett GE, Kerger BD: "Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity", *Carcinogenesis*. 1997.  
<http://carcin.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/18/3/531>
61. Voitkun V, Zhitkovich A, Costa M: "Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells", *Nucleic Acids Research*. 1998.  
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/picrender.fcgi?artid=147496&blobtype=pdf>
62. Molyneux MJ, Davies MJ: "Direct evidence for hydroxyl radical-induced damage to nucleic acids by chromium (VI)-derived species: implications for chromium carcinogenesis", *Carcinogenesis*. 1995.  
<http://carcin.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/16/4/875>
63. Shi X, Mao Y, Knapton AD, Ding M, Rojanasakul Y, Gannett PM, Dalal N, Liu K: "Reaction of Cr(VI) with ascorbate and hydrogen peroxide generates hydroxyl radicals and causes DNA damage: role of Cr(IV)-mediated Fenton-like reaction", *Carcinogenesis*. 1994.  
<http://carcin.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/15/11/2475>
64. Tsou TC, Chen CL, Liu TY, Yang JL: "Induction of 8-hydroxydeoxyguanosine in DNA by chromium(III) plus hydrogen peroxide and its prevention by scavengers ", *Carcinogenesis*. 1996.  
<http://carcin.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/17/1/103>
65. Qi W, Reiter RJ, Tan D-X, Garcia JJ, Manchester LC, Karbownik M, Calvo JR: "Chromium(III)-induced 8-hydroxy-deoxyguanosine in DNA and its reduction by antioxidants: comparative effects of melatonin, ascorbate, and vitamin E", *Environ Health Perspect*. 2000.  
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/picrender.fcgi?artid=1638051&blobtype=pdf>

66. Wang XF, Xing ML, Shen Y, Zhu X, Xu LH: "Oral administration of Cr(VI) induced oxidative stress, DNA damage and apoptotic cell death in mice", *Toxicology*. 2006.  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TCN-4KPN476-1&\\_user=10&\\_coverDate=11/10/2006&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&view=c&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=7d0ccec a24de5ee44cfееea5ae4ed67f](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TCN-4KPN476-1&_user=10&_coverDate=11/10/2006&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=7d0ccec a24de5ee44cfееea5ae4ed67f)
67. Bagchi D, Stohs SJ, Downs BW, Bagchi M, Preuss HG: "Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium", *Toxicology*. 2002.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?db=pubmed&uid=12324196&cmd=showdetailview&indexed=google>
68. Fenton's reaction  
<https://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>
69. Τοξικολογική Επισκόπηση του Χρωμίου (Chromium) από τον Οργανισμό Προστασίας της Υγείας (HealthProtectionAgency), του Ηνωμένου Βασιλείου. Ινστιτούτο «Περιβάλλον & Υγεία», Πανεπιστήμιο Granfield, UK. 2013  
[https://www.patt.gov.gr/koinonia/perivallon/perivallon\\_arthra/t-e/?utm.com](https://www.patt.gov.gr/koinonia/perivallon/perivallon_arthra/t-e/?utm.com)
70. Wendy Lawton. Chromium 6: A Killer Compound With An Improbable Trigger. 2007. Brown University Home Media Relations Home 2006-07 Release Index e-Subscribe  
[https://www.brown.edu/Administration/News\\_Bureau/2006-07/06-115.html](https://www.brown.edu/Administration/News_Bureau/2006-07/06-115.html)
71. Wise, SS; Holmes, AL; Wise, JP, Sr. (2008) Hexavalent chromium-induced DNA damage and repair mechanisms. *Rev Environ Health* 23(1):39–57.  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18557597/>
72. EPA. TOXICOLOGICAL REVIEW OF HEXAVALENT CHROMIUM. 2010  
[file:///C:/Users/Orestis/Downloads/HEX\\_IASC\\_TOXREVIEW\\_4-09-10.PDF](file:///C:/Users/Orestis/Downloads/HEX_IASC_TOXREVIEW_4-09-10.PDF)
73. Janus JA, Krajnc EI. Integrated criteria document chromium: effects. Appendix. Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1990.  
[https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference\\_id/1238490](https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1238490)
74. Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2003  
<https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chromium-background-document.pdf>
75. Gabby, PN. Lead: in Mineral Commodity Summaries. Reston, VA: U.S. Geological.2006.  
<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lead-statistics-and-information>
76. Gabby, PN. "Lead." Environmental Defense "Alternatives to Lead-Acid Starter Batteries," Pollution Prevention Fact Sheet. 2003  
[http://www.cleancarcampaign.org/FactSheet\\_BatteryAlts.pdf](http://www.cleancarcampaign.org/FactSheet_BatteryAlts.pdf)
77. IARC (International Agency for Research on Cancer). (2012). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium (VI) Compounds*. (2012).
78. Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., & Mabuni, C. *A critical assessment of chromium in the environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. (1999).  
<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=3746306>
79. International Agency for Research on Cancer. Some metals and metallic compounds  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK419324/> .



80. Chromium in drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. 2020.  
<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/338062/WHO-HEP-ECH-WSH-2020.3-eng.pdf?ua=1>
81. Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας  
<https://ypen.gov.gr/perivallon/ydatikoi-poroi/odigia-plaisio-gia-ta-nera/>
82. EPA. Chromium in Drinking Water. 2024  
<https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>
83. Υ.Α. Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023 (ΦΕΚ 3525/Β` 25.5.2023). ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
<https://www.elinyae.gr/ethniki-nomothesia/ya-d1dgp-oik-278292023-fek-3525b-2552023>
84. Οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2020 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/el/TXT/?uri=CELEX%3A32020L2184>
85. Υ.Α. 20488/2010 (ΦΕΚ 749/Β` 31.5.2010)  
<https://www.elinyae.gr/ethniki-nomothesia/ya-204882010-fek-749b-3152010>
86. Οδηγία 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 24ης Νοεμβρίου 2010 , περί βιομηχανικών εκπομπών  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/ALL/?uri=celex%3A32010L0075>
87. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 18ης Δεκεμβρίου 2006 , για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH)....  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=celex%3A32006R1907>
88. Π.Δ. 117/2004 (ΦΕΚ 82/Α` 5.3.2004). ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
<https://www.elinyae.gr/ethniki-nomothesia/pd-1172004-fek-82a-532004>
89. Ν. 4819/2021 (ΦΕΚ 129/Α` 23.7.2021). ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
<https://elinyae.gr/ethniki-nomothesia/n-48192021-fek-129a-2372021>
90. Ν. 3199/2003 (ΦΕΚ 280/Α` 9.12.2003). ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ  
<https://www.elinyae.gr/ethniki-nomothesia/n-31992003-fek-280a-9122003>
91. Σχεδιασμός & Εφαρμογή Απορρύπανσης Υπεδάφους & Υπόγειων Νερών με in situ είτε με on site Τεχνικές. INTEREGIO  
[https://intergeo.gr/sxediasmos-efarmogi-aporrypansis-insitu/?utm\\_.com](https://intergeo.gr/sxediasmos-efarmogi-aporrypansis-insitu/?utm_.com)
92. Βελτίωση Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων και Ρυπασμένου Εδάφους στην Ελλάδα. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας.2021  
[https://ypen.gov.gr/wp-content/uploads/2021/09/FR\\_%CE%97azardous\\_waste\\_contaminated\\_soil\\_GR.pdf?utm\\_.com](https://ypen.gov.gr/wp-content/uploads/2021/09/FR_%CE%97azardous_waste_contaminated_soil_GR.pdf?utm_.com)
93. Chromatography and Mass Spectrometry for Environmental Analysis. 2015. AZO MATERIALS.  
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12518>
94. Vitória Aparecida Procópio , Rodrigo Mendes Pereira, Camila Neves Lange, Bruna Moreira Freire and Bruno Lemos Batista. 2023. Chromium Speciation by HPLC-DAD/ICP-MS: Simultaneous Hyphenation of Analytical Techniques for Studies of Biomolecules. 2023. International Journal of Environmental Research and Public Health  
<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10049150/>

95. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd Edition), APHA, 2017.  
<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2459667>
96. Rump, H. H., & Krist, H. (1992). *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*. Wiley-VCH Verlag.  
<https://www.abebooks.com/9783527284405/Laboratory-Manual-Examination-Water-Waste-3527284400/plp>
97. Welz, B., & Sperling, M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd Edition). Wiley-VCH Verlag.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527611690>
98. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. ChemWatch  
<https://chemwatch.net/el/resource-center/atomic-absorption-spectroscopy/>
99. Montaser, A. (Ed.). (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH Verlag.  
<https://www.wiley.com/en-us/Inductively+Coupled+Plasma+Mass+Spectrometry+-p-9780471186205>
100. An Introduction to the Principles of Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS). Agilent  
<https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs>
101. Wang, J. (2000). *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*. VCH Publishers.  
<https://www.osti.gov/biblio/1174700>
102. D. Rai, L.E. Eary, J.M. Zachara. Environmental chemistry of chromium. *Science of The Total Environment*. Volume 86, Issues 1–2, 1 October 1989, Pages 15-23  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969789901897>
103. Mojdeh Owlad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud & Saeid Baroutian. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution*. Volume 200, pages 59–77, (2009)  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-008-9893-7>
104. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 137, Issue 2, 21 September 2006, Pages 762-811  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406006996>
105. Tonni Agustiono Kurniawan a, Gilbert Y.S. Chan a , Wai-Hung Lo a , Sandhya Babel b. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. Volume 118, Issues 1–2, 1 May 2006, Pages 83-98  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706000362>
106. Eckenfelder Jr., W.W. (1989) *Industrial Wastewater Pollution Control*. McGraw-Hill, New York.
107. <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2033017>
108. Thornton E.C., and J.E. Amonette. 1999. Hydrogen Sulfide Gas Treatment of Cr(VI)-Contaminated Sediment Samples from a Plating-Waste Disposal Site- Implications for In-Situ Remediation. *Environmental Science & Technology*
109. <https://www.pnnl.gov/publications/hydrogen-sulfide-gas-treatment-crvi-contaminated-sediment-samples-plating-waste>
- 110.

111. Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., & Raskin, I. (1995). Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Nature Biotechnology*, 13(5), 468–474. <https://doi.org/10.1038/nbt0595-468>
112. Meharg, A. A., & Hartley-Whitaker, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154(1), 29–43. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00363.x>
113. Chandra, R., Yadav, S., & Yadav, K. D. (2009). Phytoremediation of chromium: a green technology. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170(1), 645–664. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1251-5>
114. Wang, Y., Li, J., Cui, X., & Zhang, X. (2008). The uptake and translocation of chromium by wetland plants: Potential use for phytoremediation. *Ecological Engineering*, 34(3), 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.09.005>
115. Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
116. Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H., & Raskin, I. (1995). Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science & Technology*, 29(5), 1232–1238. <https://doi.org/10.1021/es00005a014>
117. Panda, S. K., Choudhury, S., & Patra, H. K. (2003). Chromium stress in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 15(2), 109–116. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202003000200004>
118. Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1389556700000022>
119. Chen, X., & Mao, S. S. (2007). *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications*. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0500535>
120. Yoshio Nosaka, Atsuko Y. Nosaka. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. 2017. *Chemical Reviews Vol 117/Issue 17*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00161?com>
121. Zunaira Zahid, Abdul Rauf, Mohsin Javed, Ahmad Alhujaily, Shahid Iqbal, Adnan Amjad, Muhammad Arif, Sajjad Hussain, Ali Bahadur, Nasser S. Awwad, Hala A. Ibrahim, Foziah F. Al-Fawzan, Eslam B. Elkaeed. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Antifungal Activity of Ag/TiO<sub>2</sub> Composites Synthesized via the Template Induced Route. 2023 <https://www.mdpi.com/2304-6740/11/3/133?com>
122. Tachikawa, T., Tojo, S., & Fujitsuka, M. (2004). Preparation of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticle Powders Submitting Reactive Oxygen Species (ROS) under Dark Conditions <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2919948>
- 123.
124. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00033a004>



125. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135410001739>
126. Weikang Liu,<sup>a</sup> Liang Yang, Shihao Xu, Yao Chen, Bianhua Liu, Zhong Li, Changlong Jiang. Efficient removal of hexavalent chromium from water by an adsorption–reduction mechanism with sandwiched nanocomposites. Issue 27, 2018. RSC Advances  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra01805g?utm.com>
127. Eman M. Saad, Mohammed F. Abd-Elhafiz, Eman M. Ahmed & Ahmad Abo Markeb Scientific Reports volume. Hexavalent chromium ion removal from wastewater using. 2024  
[https://www.nature.com/articles/s41598-024-55803-1?utm\\_.com](https://www.nature.com/articles/s41598-024-55803-1?utm_.com)
128. Γεωργίου, Ζ., Καρκαλούσος, Π., Κρούπης, Χ., Παπαϊάννου, Α., Πλαγιάς, Π., Σπυρόπουλος, Β., Τσότσου, Γ. & Φούντζουλα, Χ., (2015) . Εργαστηριακές ασκήσεις κλινικής βιοχημείας, Αθήνα: Ελληνικά Ηλεκτρονικά Ακαδημαϊκά Συγγράμματα και Βοηθήματα. Ανακτήθηκε 12 Ιουλίου, 2018  
[https://repository.kallipos.gr/pdfviewer/web/viewer.html?file=/bitstream/11419/5382/5/00\\_m\\_aster\\_document-%CE%9A%CE%9F%CE%A5.pdf](https://repository.kallipos.gr/pdfviewer/web/viewer.html?file=/bitstream/11419/5382/5/00_m_aster_document-%CE%9A%CE%9F%CE%A5.pdf)
129. James S. Fritz, Douglas T. Gjerde. Ion Chromatography. 2009  
[https://books.google.gr/books/about/Ion\\_Chromatography.html?id=-w\\_wiHbH9moC&redir\\_esc=y](https://books.google.gr/books/about/Ion_Chromatography.html?id=-w_wiHbH9moC&redir_esc=y)
130. Tianwen Shao, Qi Yin, Jingyan Ba, Jianyu Zhu, Min Gan. Adsorption and catalytic reduction of hexavalent chromium based on nanomaterials: A review on metal, metallic oxide, metallic sulfide and carbon-based catalyst. 2024. Environmental Research Volume 266, 1 February 2025, 120449  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935124023569?via%3Dihub>
131. Sayak Mitra, Avipsha Sarkar & Shampa Sen. Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: a review. Nanotechnology for Environmental Engineering  
[https://link.springer.com/article/10.1007/s41204-017-0022-y?utm\\_.com](https://link.springer.com/article/10.1007/s41204-017-0022-y?utm_.com)

<sup>i</sup>  $e^-$  : Ελεύθερο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας.

<sup>ii</sup> : Θετική οπή στη ζώνη σθένους.