



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΙΖΗΜΑ ΤΟΥ
ΘΕΡΜΑΪΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ

ΚΑΠΗΤΑΝΙΔΟΥ ΙΦΙΓΕΝΕΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΔΡ. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΔΡ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΓΚΕΚΑΣ

ΔΡ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2006

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση του θέματος και για τις υποδείξεις και συμβουλές του, καθώς και τους κυρίους Γιδάρako Ευάγγελο και Γκέκα Βασίλειο οι οποίοι αποτελούσαν τα μέλη τη εξεταστικής μου επιτροπής. Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την Τζωράκη Ουρανία και την Τυροβολά Κωνσταντίνα για την πολύτιμη βοήθεια που μου έδωσαν και για την συνεχή επίβλεψη της πορείας της εργασίας, καθώς και για την ψυχική υποστήριξη που μου παρείχαν. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Καλογεράκη Νικόλαο γιατί το εργαστηριακό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής δεν θα πραγματοποιούνταν χωρίς τον τεχνικό εξοπλισμό του εργαστηρίου του. Τέλος ευχαριστώ τον κύριο Αναγνώστου Χρήστο, γεωλόγο, μέλος του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. (Ελληνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών) που δέχτηκε να με συμπεριλάβει στην ομάδα της δειγματοληψίας ιζήματος και ύδατος του Θερμαϊκού Κόλπου. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά του δεν θα ήταν εφικτή η παρούσα διπλωματική.



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε συλλογή δειγμάτων από τέσσερις περιοχές του Θερμαϊκού κόλπου με στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου καθώς και η μελέτη της εκχύλισης του από το ίζημα. Στα δείγματα, αφού προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων (pH, υγρασία, πορώδες, ξηρή πυκνότητα), μελετήθηκε η εκρόφηση του χρωμίου από το ίζημα στο υδατικό διάλυμα σε κινητικό επίπεδο, για την εκτίμηση του χρόνου στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία, και κατ' επέκταση της μέγιστης ποσότητας χρωμίου που μπορεί να εκροφηθεί στο νερό και να αποτελέσει παράγοντα τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στη συνέχεια, με την διενέργεια πειραμάτων ισορροπίας, εκτιμήθηκε η εξάρτηση της μέγιστης ποσότητας χρωμίου που εκροφάται σε συνάρτηση με την αλλαγή τιμής του pH. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος έδειξαν ότι σε μεγάλες τιμές pH με την πάροδο του χρόνου σταθεροποιείται η συγκέντρωση του εξασθενούς που εκροφάται από το έδαφος στο νερό. Τα κριτήρια ποιότητας υδάτων για το εξασθενές χρώμιο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για την θάλασσα είναι 50 $\mu\text{g/L}$. Στο πείραμα ισορροπίας οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκαν 53 $\mu\text{g/L}$ σε pH 8,5 το οποίο είναι κοντά στο θαλάσσιο pH. Παρατηρείται ότι αυτή η τιμή ξεπερνάει τα όρια ποιότητας. Αντίθετα τα όρια άμεσης έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο στη θάλασσα είναι 100 ppm ενώ στα πειράματα μετρήθηκαν μόλις 2 ppm εξασθενούς. Τα αποτελέσματα αποτελούν ενδείξεις ότι στο μέλλον μπορεί να υπάρξει πρόβλημα με τη συγκέντρωση του εξασθενούς στο ίζημα. Για αυτό και η περαιτέρω διαχείριση των ιζημάτων του Θερμαϊκού θα πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή και μετά από επιπλέον μελέτες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<u>Σελίδα</u>
1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	1
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	5
2.1 Γενικά για το χρώμιο	5
2.1.1 Χημικές και φυσικές ιδιότητες χρωμίου	7
2.1.2 Χαρακτηριστικά ενώσεων χρωμίου	11
2.1.3 Οξειδωτικές καταστάσεις	12
2.1.4 Ο κύκλος του εξασθενούς χρωμίου	15
2.1.5. Παρασκευές χρωμίου	18
2.1.6. Χρήσεις	19
2.1.7. Λειτουργίες στο σώμα και τοξικότητα	20
2.1.7.1 Βιολογική σημασία του χρωμίου	20
2.1.7.2 Τοξικότητα	21
2.1.8 Μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης του χρωμίου	21
2.1.8.1 Μέθοδοι δειγματοληψίας	22
2.1.8.2 Απευθείας προσδιορισμός του βαθμού ρύπανσης	22
2.1.8.3 Μέθοδοι ανάλυσης εξασθενούς χρωμίου	23
2.1.8.4 Ανάλυση χρωμίου σε περιβαλλοντικά δείγματα	31
2.1.9 Εκχύλιση χρωμίου	33
2.2 Dredging	37
2.2.1. Τεχνικές Dredging	38
2.2.1.1 Μηχανικό Dredging	38

2.2.1.2.	Υδραυλικό dredging	39
2.2.1.3	Airlift Dredging	42
2.2.3.	Εφαρμογές	42
2.3.	Η ανανέωση των νερών του κόλπου και τα ποτάμια	43
2.3.1	Κλιματολογικά στοιχεία	47
2.3.2	Κυκλοφορία στο Θερμαϊκό κόλπο	48
2.3.3	Ρύπανση και επιπτώσεις	49
3.	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	50
3.1.	Εργαστηριακές Αναλύσεις Χρωμίου	50
3.1.1	Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων	51
3.1.2	Προσδιορισμός χαρακτηριστικών δείγματος	54
3.1.2.1	Όργανα μέτρησης	54
3.1.2.2	Υγρασία	54
3.1.2.3	pH	55
3.1.2.4	Πυκνότητα και πορώδες	56
3.1.2.5	CHN (Carbon Hydrogen Nitrogen Analysis)	57
3.1.3	Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμίου (ολικού και εξασθενούς)	58
3.1.3.1	Σύστημα χώνευσης Microwave 3000	58
3.1.3.2	Μεθοδολογία – Τρόποι μέτρησης χρωμίου	60
3.1.3.2.1	Μέθοδος 3051A EPA	60
3.1.3.2.2	Αλκαλική χώνευση (Alkaline digestion) για το εξασθενές χρώμιο – Μέθοδος 3060A EPA	63

3.1.4	Ανάλυση των δειγμάτων	67
3.1.4.1	Υπολογισμός καμπύλης βαθμονόμησης	67
3.1.4.2	Κινητικό πείραμα εκρόφησης (leaching) τύπου batch	68
3.1.4.3	Πείραμα ισορροπίας	69
3.1.5.	Έλεγχος ποιότητας – Έλεγχος αξιοπιστίας	70
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	73
4.1	Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών δειγμάτων	74
4.1.1	Υγρασία	74
4.1.2	Υπολογισμός pH	75
4.1.3	Ξηρή πυκνότητα και πορώδες	75
4.1.4	CHN (Carbon Hydrogen Nitrogen Analysis)	77
4.1.5	Κοκκομετρική ανάλυση	79
4.1.6	Μετρήσεις XRF	80
4.2	Ανάλυση δειγμάτων για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρωμίου	81
4.2.1	Υπολογισμός καμπύλης βαθμονόμησης	81
4.2.2	Υπολογισμός ολικού και εξασθενούς χρωμίου	82
4.2.3	Κινητικό πείραμα εκρόφησης (leaching)	85
4.2.4	Πείραμα ισορροπίας	86
5.	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	88
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	90

1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η κατασκευή υποθαλάσσιας αρτηρίας (αρτηρία διαμπερούς κυκλοφορίας στην κεντρική περιοχή Θεσσαλονίκης) η οποία θα ενώνει την Α' προβλήτα του λιμένα Θεσσαλονίκης και την περιοχή Ηλεκτρικής εταιρείας, (όπου θα έρχεται ξανά σε επαφή με τη ξηρά), και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την κατασκευή της απασχολούν τις αρμόδιες αρχές τα τελευταία χρόνια. [1]

Η κύρια περιβαλλοντική επίπτωση κατά τη φάση της κατασκευής της υποθαλάσσιας σήραγγας αναφέρεται στη διαταραχή της σημερινής κατάστασης του βυθού και τη μετακίνηση μεγάλων ποσοτήτων ιζήματος (της τάξης του 10^6m^3), με συνέπεια τη διαταραχή της σημερινής βενθικής ισορροπίας και την πρόσκαιρη εισαγωγή στη στήλη λεπτόκοκκων αιωρημάτων, τα οποία θα μεταφερθούν, θα διασπαρθούν και στο τέλος θα καθιζάνουν σε διάφορα σημεία του Θερμαϊκού κόλπου.

Η κατάσταση του βυθού του εσωτερικού Θερμαϊκού κόλπου αποτυπώθηκε με τη συλλογή δειγμάτων και τη χημική-βιολογική ανάλυση από έρευνα του ΕΚΘΕ για λογαριασμό της ΕΥΑΘ. [1] Σε αυτή τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι στη μείζονα περιοχή του έργου εμφανίζεται ένα βενθικό στρώμα πάχους της τάξης των 0.5m, το οποίο είναι πλήρως υποβαθμισμένο βιολογικά και ρυπασμένο από οργανική ύλη σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 10% και βαρέα μέταλλα. Η μελέτη κατασκευής της αρτηρίας [1] παρουσίασε τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε τέσσερα σημεία στην περιοχή (πίνακας 1) και τα όρια επικινδυνότητας του Υπουργείου Μεταφορών της Ολλανδίας (πίνακας 2).

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις (mg/kg) μετάλλων στο ίζημα του Θερμαϊκού κόλπου [1]

a/a	Θέση	Cu	Cd	Pd	Cr
1	Παλαιομάννα	35	1,5	25	72
2	Αεροδρόμιο	43	1,5	93	167
3	Λιμένας (σημείο 1)	108	4,0	195	1624
4	Λιμένας (σημείο 2)	135	6,5	327	2647

Πίνακας 2. Όρια συγκεντρώσεων μετάλλων (πηγή Υπ. Μεταφορών / Δημ Έργων Ολλανδίας) [1]

ppm	Τιμή ελέγχου	Τιμή κινδύνου	ΜΟ λιμένα
Cd	7,5	30	5,4
Cr	480	10000	2136
Cu	90	400	122

Από τους παραπάνω πίνακες φαίνεται ότι η συγκέντρωση του χρωμίου είναι αρκετά υψηλή καθώς ο μέσος όρος φτάνει τα 2136 ppm. Αν ληφθεί υπόψη η τιμή κινδύνου που αναγράφεται στη μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων της υποθαλάσσιας αρτηρίας από τη Διεύθυνση Δημοσίων Έργων του τμήματος Συγκοινωνιακών Έργων (10000 ppm) τότε ο μέσος όρος (2136) είναι κάτω της τιμής αυτής οπότε δεν υπάρχει σοβαρό πρόβλημα. Αντιθέτως, όμως σύμφωνα με επίσημες μελέτες εκτίμησης και ελέγχου ποιότητας θαλάσσιου ιζήματος [2] οι τιμές κινδύνου άμεσης έκθεσης χρωμίου κυμαίνονται από 100 ppm και όχι 10000 όπως αναφέρεται στη μελέτη.

Το εκσκαμμένο υλικό μπορεί, είτε να διαστρωθεί στο βυθό του Θερμαϊκού, είτε να χρησιμοποιηθεί για την επιχωμάτωση – εξυγίανση ελώδους, παράκτιας περιοχής του Καλοχωρίου η οποία είναι υποβαθμισμένη δεδομένου ότι το υλικό πρέπει να επεξεργαστεί αναλόγως (έκπλυση, στράγγιση, διάστρωση και φύτευση). Το περιβαλλοντικό πρόβλημα ανάγεται στην ενδεχόμενη διαφυγή υλικού κατά τη διάρκεια της εκσκαφής και εναπόθεσης στο χώρο υποβρύχιας απόθεσης, την αιώρησή του στο νερό και τη διασπορά του στον ευρύτερο χώρο του εσωτερικού Θερμαϊκού.

Το χρώμιο παρουσιάζει διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, από -2 μέχρι και +6, με πιο συνήθεις στο περιβάλλον τις οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +6 [2]. Η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου έχει μεγάλη σημασία στην διακίνηση (μεταφορά) του χρωμίου στη φύση καθώς και στον τύπο και στο κόστος της επεξεργασίας για την μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου και λιγότερη σημασία για τον καθορισμό των ορίων επικινδυνότητας. Το Cr(VI) είναι πιο κινητικό από το Cr(III) και είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθεί από το νερό. Είναι επίσης η πιο τοξική μορφή χρωμίου περίπου 10-100 φορές πιο τοξικό από το Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο είναι μια αναγνωρισμένη καρκινογόνος ουσία. Η έκθεση στο χρώμιο (VI) σε σκόνη συνδέεται με την αυξανόμενη εμφάνιση του καρκίνου πνευμόνων και είναι γνωστό ότι προκαλεί τον ερεθισμό του δέρματος (δερματίτιδα). Η ισορροπία ανάμεσα στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου ελέγχεται από ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, είτε από οξείδωση η οποία επικρατεί όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι μεγαλύτερη από 2mg/l είτε από αναγωγή η οποία επικρατεί απουσία οξυγόνου. Στην πραγματικότητα η κινητική της οξείδωσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες με αποτέλεσμα ο πραγματικός λόγος συγκέντρωσης Cr(VI) / Cr(III), να εξαρτάται από ένα περιπλοκότερο σύστημα. Η κινητική αυτή φαίνεται να είναι συνάρτηση βιοχημικών συνθηκών οι οποίες περιλαμβάνουν το pH, την οξειδοαναγωγή και το επίπεδο των θρεπτικών συστατικών τα οποία ελέγχονται από τη δράση μικροοργανισμών.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συλλογή και η ανάλυση δειγμάτων από περιοχές του Θερμαϊκού κόλπου με στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τόσο του ολικού όσο και του εξασθενούς χρωμίου καθώς και η μελέτη της εκχύλισής του από το ίζημα. Πιο συγκεκριμένα αφού συλλέχθηκαν τα δείγματα έγινε προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων pH, υγρασία, ξηρή

πυκνότητα, πορώδες, περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο (CHN analysis) και κοκκομετρική ανάλυση.

Προσδιορίστηκε επίσης η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα δείγματα καθώς και η συγκέντρωση σε εξασθενές χρώμιο. Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου, για την μελέτη της εκρόφησής του από το ίζημα. Αρχικά, μελετήθηκε η εκρόφηση του χρωμίου από το ίζημα στο υδατικό διάλυμα σε κινητικό επίπεδο, για την εκτίμηση του χρόνου στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία, και κατ' επέκταση της μέγιστης ποσότητας χρωμίου που μπορεί να εκροφηθεί στο νερό και να αποτελέσει παράγοντα τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στη συνέχεια, με την διενέργεια πειραμάτων ισορροπίας, εκτιμήθηκε η εξάρτηση της μέγιστης ποσότητας χρωμίου που εκροφάται σε διάφορα pH.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Γενικά για το χρώμιο

Το χρώμιο είναι ένα από τα σημαντικότερα υλικά καθώς έχει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στις βιομηχανίες μετάλλων και στις χημικές βιομηχανίες. Τα κράματα του χρωμίου παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή, καθώς και σημαντική αντοχή στην διάβρωση και στην οξείδωση. Το χρώμιο χρησιμοποιείται στον ανοξείδωτο χάλυβα και σε κράματα που δεν περιέχουν σίδηρο για την κατασκευή ελασμάτων, για την βελτιστοποίηση βαφών, στη βυρσοδεψία, στην κατασκευή καταλυτών και σε πολλές άλλες εφαρμογές [3].



Εικόνα 1. Μετάλλευμα χρωμικού μολύβδου (κροκοΐτης)

Η ιστορία του χρωμίου αρχίζει τον 18^ο αιώνα και συγκεκριμένα το 1761 όταν ο Johann Gottlon Lemann σε εργασίες που έκανε για ανεύρεση χρυσού, αργύρου και χαλκού, παρατήρησε δείγματα ενός πορτοκαλο-κόκκινου μετάλλου το οποίο και ονόμασε “κόκκινος μολύβδος της Σιβηρίας” (Siberian red lead). Το μέταλλο αυτό ήταν ο χρωμικός μολύβδος (PbCrO_4). Μερικά χρόνια αργότερα και συγκεκριμένα το 1797 ο Luis-Nicholas Vauqueulin σε πειράματα που έκανε παρατήρησε ότι κατά τη θέρμανση ενός μέρους κονιοποιημένου χρωμικού μολύβδου με δύο μέρη K_2CO_3 σχηματιζόταν ένα κίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα σχημάτιζε κόκκινο ίζημα με την προσθήκη άλατος υδραργύρου και κίτρινο ίζημα με την προσθήκη μολύβδου. Με την προσθήκη HCl το χρώμα του διαλύματος μετατρεπόταν σε πράσινο. Συνεχίζοντας τα πειράματα του και αφού κατάφερε να κατακρημνίσει τον μολύβδο με προσθήκη HCl διαπίστωσε ότι το

PbCrO_4 περιείχε ακόμη ένα μέταλλο (εκτός από τον μόλυβδο) άγνωστο μέχρι τότε. Παρατηρώντας τα χρώματα των προϊόντων που σχημάτιζαν οι ενώσεις αυτού του αγνώστου μετάλλου οι Fourcroy and Abbé René-Just Haüy εισηγήθηκαν το όνομα χρώμιο από την ελληνική λέξη “χρώμα”. Το 1798 ανακαλύφθηκε ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) από του Γερμανούς χημικούς Louwitz και Klaproth [3].



Εικόνα 2. Μετάλλευμα χρωμίτη

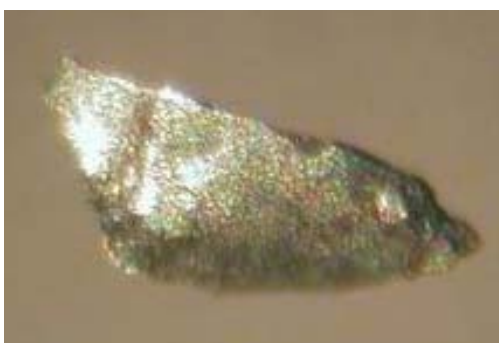
Ενώ απαντάται σε πολλά ορυκτά, το χρώμιο εξορύσσεται ως μετάλλευμα χρωμίτη (FeCr_2O_4) στην Νότιο Αφρική, Ζιμπάμπουε, Φιλανδία, Ινδία, στο Καζακστάν και στις Φιλιππίνες. Εξορύσσονται περίπου 14 εκατομμύρια τόνοι χρωμίτη ετησίως.

Το χρώμιο παρουσιάζει διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, από -2 μέχρι και +6, με πιο συνήθεις στο περιβάλλον τις οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +6 [2]. Το Cr (VI) θεωρείται ύποπτο για καρκινογενέσεις και μολύνει τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. [3]. Τα τοξικά χρωμικά ανιόντα CrO_4^{2-} , HCrO_4^{2-} και CrO_7^{2-} , δεν απορροφούνται ισχυρά πολλούς τύπους εδάφους σε αλκαλικό ή ελαφρά όξινο περιβάλλον και για το λόγο αυτό μπορούν εύκολα να μεταφέρονται στα επιφανειακά στρώματα και να προκαλούν τοξικά φαινόμενα στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό αναζητούνται οικονομικές μέθοδοι ανάκτησης του χρωμίου από τα απόνερα με στόχο την μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και τη μείωση καρκινογενέσεων [3,4].

Διάφορες φυσικο-χημικές μέθοδοι έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, όπως ιοντοανταλλαγή, με μεμβράνες, με εκχύλιση και με μεθόδους προσρόφησης. Ανάμεσα σε αυτές η εκχύλιση (υγρού-υγρού) είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος [4].

2.1.1. Χημικές και φυσικές ιδιότητες χρωμίου

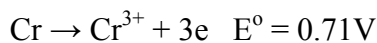
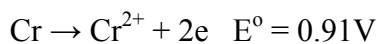
Το μεταλλικό χρώμιο είναι λαμπερό και αργυρόχρωμο, σκληρό και εύθραυστο (εικόνα 3). Τα φυσικά ισότοπα του είναι ^{50}Cr (4.3%), ^{52}Cr (83.8%), ^{53}Cr (9.6%) και ^{54}Cr (2.4%). Η αφθονία του χρωμίου στη γη ποικίλει σημαντικά. Υπολογίζεται ότι υπάρχει σε ποσοστό 15 ppm (κατά μάζα) στο σύμπαν, 20 ppm στον ήλιο, και 3.1 ppt στους μετεωρίτες. Τα κρυσταλλικά πετρώματα περιέχουν περίπου 140 ppm χρωμίου, το θαλασσίνο νερό 0.6 ppb και το ανθρώπινο σώμα 30 ppb (κατά μάζα) [6].



Εικόνα 3. Φυσικό (native) χρώμιο

Το χρώμιο μοιάζει με τα στοιχεία της ομάδας VI_A στον όξινο χαρακτήρα του τριοξειδίου του, στον ομοιοπολικό χαρακτήρα και ακόμη στην υδρόλυση του σε CrO_2^{2+} . Παρουσιάζει μέτρια διαλυτότητα σε μη οξειδωτικά οξέα όπως για παράδειγμα στο HCl αλλά παραμένει απρόσβλητο στο αραιό ή πυκνό νιτρικό οξύ ή στο μίγμα του νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος.

Τα κανονικά δυναμικά οξείδωσης του χρωμίου είναι :



γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι ενεργό και ότι δεν είναι σε παθητική κατάσταση. Για το λόγο αυτό αντικαθιστά το χαλκό, τον κασσίτερο και το νικέλιο σε διαλύματα των αλάτων τους. Οι κυριότερες ιδιότητες του χρωμίου φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Ιδιότητες του χρωμίου [5]

Ατομικός αριθμός	24
Ηλεκτρ. διαμόρφωση	$(18)3d^5 4s^1$
Ατομικό βάρος	51,996
Ατομική ακτίνα (Å)	1,27
Ιοντική ακτίνα Cr^{3+} (Å)	0,64
Ιοντική ακτίνα Cr^{6+} (Å)	0,52
Σημείο ζέσεως ($^{\circ}C$)	2642
Σημείο τήξεως ($^{\circ}C$)	1903
1 ^η ενέργεια ιονισμού (eV)	6,76
2 ^η ενέργεια ιονισμού (eV)	16,49
3 ^η ενέργεια ιονισμού (eV)	31,00
E° (Volt) $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e$	0,74
Πυκνότητα (g/cm^3)	7,14

Σε υψηλές θερμοκρασίες ενώνεται απευθείας με τα αμέταλλα αλογόνα, θείο, πυρίτιο, βόριο, άζωτο, οξυγόνο και άνθρακα. Τόσο το οξείδιο του χρωμίου όσο και το ίδιο το χρώμιο όταν συνδυάζονται με άλλα οξείδια όπως είναι το Al_2O_3 ενεργούν σαν καταλύτες για μια μεγάλη ποικιλία αντιδράσεων. Το CrO_2 είναι σιδηρομαγνητικό και περιλαμβάνει δεσμούς μετάλλου-μέταλλου. Το CrO_3 λιώνει στους $197^{\circ}C$ με απώλεια οξυγόνου και μετατροπή στο Cr_2O_3 . Διαλύεται στο νερό και είναι ισχυρό δηλητήριο. Χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό των οργανικών οξέων σε διαλύματα οξικού οξέος.

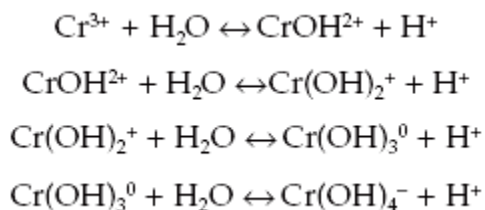
Οι ιδιότητες του χρωμίου εξαρτώνται ισχυρά από τη μοριακή δομή της ένωσης του χρωμίου και ειδικότερα από την οξειδωτική κατάσταση (αριθμός οξείδωσης) του

χρωμίου. Αναφορά στις οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου γίνεται σε επόμενη παράγραφο.

Το χρώμιο απαντάται κυρίως σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, την εξασθενή η οποία συμβολίζεται ως Cr(VI) και την τρισθενή, η οποία συμβολίζεται ως Cr(III). Εκτός από την οξειδωτική κατάσταση μηδέν (Cr(0)) η οποία αναφέρεται στο μεταλλικό χρώμιο, οι υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις είναι ασταθείς και δεν απαντώνται στη φύση. Η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου έχει μεγάλη σημασία στην διακίνηση (μεταφορά) του χρωμίου στη φύση καθώς και στον τύπο και στο κόστος της επεξεργασίας για την μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου και λιγότερη σημασία για τον καθορισμό των ορίων επικινδυνότητας.

Το Cr(VI) είναι πιο κινητικό από το Cr(III) και είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθεί από το νερό. Είναι επίσης η πιο τοξική μορφή χρωμίου περίπου 10-100 φορές πιο τοξικό από το Cr(III). Το Cr(VI) έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογενές, όχι όμως το Cr(III).

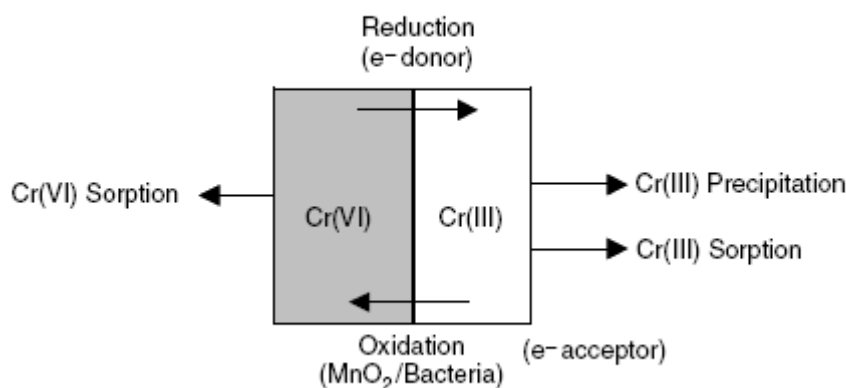
Η διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου στο φυσικό νερό είναι μικρή σε σύγκριση με την αντίστοιχη του εξασθενούς χρωμίου. Το Cr(III) στο νερό βρίσκεται υπό μορφή ελευθέρων ιόντων Cr^{3+} , παρόλο που παρουσία των ιόντων OH^- και ανάλογα με το pH σχηματίζονται $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Στα πετρώματα και στο έδαφος το χρώμιο απαντάται συχνά σε ίχνη υπό τη μορφή τρισθενούς χρωμίου κυρίως στο χρωμίτη ($\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (s)) καθώς και σε συμπλέγματα υδροξειδίων του σιδήρου (Fe(III)) και του χρωμίου (Cr(III)).

Η ισορροπία ανάμεσα στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου ελέγχεται από ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, είτε από οξείδωση η οποία επικρατεί όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι μεγαλύτερη από 2mg/l είτε από αναγωγή η οποία επικρατεί απουσία οξυγόνου. Στην πραγματικότητα η κινητική της οξείδωσης

επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες με αποτέλεσμα ο πραγματικός λόγος συγκέντρωσης Cr(VI) / Cr(III), να εξαρτάται από ένα περιπλοκότερο σύστημα. Η κινητική αυτή φαίνεται να είναι συνάρτηση βιοχημικών συνθηκών οι οποίες περιλαμβάνουν το pH, την οξειδοαναγωγή και το επίπεδο των θρεπτικών συστατικών τα οποία ελέγχονται από τη δράση μικροοργανισμών. Το εξασθενές χρώμιο μετατρέπεται στο λιγότερο τοξικό και πιο αδρανές τρισθενές χρώμιο με τη βοήθεια αναγωγικών αντιδράσεων (reduction reactions). Η αντίστοιχη οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές λαμβάνει επίσης χώρα με την παρουσία MnO_2 και τη δράση βακτηρίων, η κινητική όμως της αντίδρασης είναι πολύ αργή. Στο σχήμα 4 φαίνονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία ανάμεσα στο τρισθενές και εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 4. Ισορροπία ανάμεσα στις δύο συνήθεις οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου.
[6]

Η οξειδωτική κατάσταση +3 (Cr(III)) γενικά επικρατεί σε συνθήκες χαμηλού έως και ουδέτερου pH και σε χαμηλές οξειδωτικές συνθήκες. Αντίθετα, η οξειδωτική κατάσταση +6 επικρατεί σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 7$) και σε υψηλές οξειδωτικές συνθήκες.

2.1.2. Χαρακτηριστικά ενώσεων χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να ενωθεί με διάφορα αμέταλλα (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.τ.λ), καθώς και με ανιονικές ρίζες (νιτρική, θειική, κ.τ.λ) και να σχηματίσει σχετικά σταθερές ενώσεις διαλυτές ή αδιάλυτες στο νερό. Μερικές ενώσεις του χρωμίου με τα χαρακτηριστικά τους αναγράφονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά μερικών ενώσεων του χρωμίου [6]

Compound	Names and Synonyms	Formula	Molar Mass (g/mol)	Density (water = 1)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Aqueous Solubility at 20°C (mg/l)
Chromium:							
(II)acetate	Chromium acetate	$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	170.10	1.79			Soluble
(II) acetate hydrate	Chromium acetate; chromium acetate monohydrate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CrO}_2$; $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	188.101	1.79			
(III) acetate	Chromium acetate; chromic acetate; chromium triacetate	$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	229.1295				Slightly Soluble
(III) acetate hexahydrate	Chromium (III) acetate hexahydrate	$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	285.226				Soluble
acetylacetonate	Chromium acetylacetonate	$[\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{Cr}$			216	340	Insoluble
ammonium sulfate	Chromium ammonium sulfate · 12 hydrate	$\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		1.72	94		Soluble
antimonide	Chromium antimonide	CrSb	349.324	7.11	1110–1220		
arsenide	Chromium arsenide	Cr_2As	178.914	7.04			
bromide	Chromium bromide	CrBr_3	291.708	4.68	1130		Soluble in hot H_2O
(III) bromide hexahydrate	Chromium bromide hexahydrate	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Br}_3$	399.799				Soluble
boride	Chromium boride	CrB	62.807	6.1	2100		
(IV)boride	Chromium boride	CrB_2	73.618	5.22	2200		
boride	Chromium boride	Cr_3B_2	292.414	6.10	1900		
(II)bromide	Chromium bromide; chromium dibromide	CrBr_2	211.804	4.236	842		Soluble

Οι πιο κοινές ενώσεις του χρωμίου είναι αυτές στις οποίες βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση 3, όπως το υδροξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο), το νιτρικό χρώμιο (διαλυτό), το τριβρωμιούχο χρώμιο (αδιάλυτο) και το οξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο).

Οι περισσότερες ενώσεις του χρωμίου έχουν λαμπερά χρώματα και το χρώμα τους ταυτίζεται με το όνομα της ένωσης. Για παράδειγμα, το οξείδιο του χρωμίου είναι γνωστό και ως ‘πράσινο χρώμιο’ και ο χρωμιούχος μόλυβδος είναι γνωστός ως πορτοκαλί ή κόκκινο χρώμιο. Όλες οι ενώσεις του χρωμίου έχουν αρκετά μεγαλύτερη

πυκνότητα από το νερό με ειδική πυκνότητα που κυμαίνεται από 1,77 (θευκό χρώμιο) μέχρι και 6.10 (χρωμιούχο σελήνιο). [6]

2.1.3. Οξειδωτικές καταστάσεις

Οι οξειδωτικές καταστάσεις στα μεταβατικά μέταλλα είναι σημαντικές διότι μεταλλικά ιόντα που έχουν φορτίο μεγαλύτερο του +3 δεν μπορούν να υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το χρώμιο παρουσιάζει διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, από -2 μέχρι και +6, με πιο συνήθεις στο περιβάλλον τις οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +6. Οι ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις είναι επίσης σημαντικές στον καθορισμό των ενώσεων του χρωμίου που σχηματίζονται στο περιβάλλον. Οι οξειδωτικές καταστάσεις -2, -1, 0 και +1 απαντώνται κυρίως στην συνθετική οργανική χημεία του χρωμίου (πίνακας 3).

Μόνο τρεις οξειδωτικές καταστάσεις απαντώνται στη φύση:

- Cr (0) η οποία παρατηρείται στο μεταλλικό χρώμιο
- Cr (III) η οποία παρατηρείται στις χρωμιούχες ενώσεις
- Cr(VI) η οποία παρατηρείται στις χρωμικές και διχρωμικές ενώσεις.

Η οξειδωτική κατάσταση μηδέν (Cr(0)) σπάνια απαντάται στη φύση, αν και πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι δεν υπάρχει. Όμως καθαρό (native) χρώμιο υπό μορφή μεταλλικών εγκλεισμάτων σε ένα τύπο διαμαντιών με την ονομασία cryptocrystalline diamonds καθώς και σε δείγματα από μετεωρίτες [4].

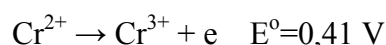
Η οξειδωτική κατάσταση +3 απαντάται στο οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) και στο υδροξείδιο του χρωμίου καθώς επίσης και στο υδροξείδιο του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Ο τύπος αυτός υπάρχει υπό τη μορφή διαλυτών κατιόντων υδροξειδίου του χρωμίου: CrOH^{2+} και $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$.

Το εξασθενές χρώμιο γενικά απαντάται υπό τη μορφή διαλυτών διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και χρωμικών (CrO_4^{2-}) ανιόντων.

Πίνακας 5. Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου [6]

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα	
	Ονομασία	Χημ. Τύπος
-2	Sodium chromium (-II) carbonyl	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Sodium chromium (-I) carbonyl	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Chromium (0) (metal)	Cr^0
	Chromium (0) carbonyl	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Chromium bipyridil (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
	Chromium oxide	CrO
+2	Chromium difluoride	CrF_2
	Chromium dichloride	CrCl_2
	Chromium sulfide	CrS
	Chromium oxide	Cr_2O_3
+3	Chromium trifluoride	CrF_3
	Chromium trichloride	CrCl_3
	Chromium hydroxide	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Chromium dioxide	CrO_2
	Chromium tetrafluoride	CrF_4
+5	Barium chromate (V)	$\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$
	Chromium pentafluoride	CrF_5
	Barium chromate (VI)	BaCrO_4
+6	Chromate anion	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
	Sodium dichromate	CrO_4^{2-}
	Dichromate anion	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

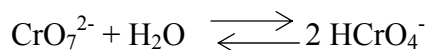
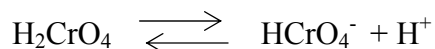
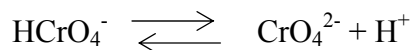
Η οξειδωτική κατάσταση +2 είναι ισχυρά αναγωγική, αλλά είναι σταθερή στο νερό, απουσία οξειδωτικών αντιδραστηρίων όπως είναι το οξυγόνο. Τα αλογόνα του Cr (II) λαμβάνονται με την επίδραση HF, HCl, HBr και I₂, πάνω σε μέταλλο σε 600-700°C ή με αναγωγή των τριαλογονούχων με υδρογόνο. Το CrCl₂ διαλύεται στο νερό και δίνει το ιόν Cr²⁺ το οποίο οξειδώνεται εύκολα από τον αέρα σε Cr³⁺ [5].



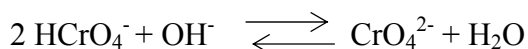
Η οξειδωτική κατάσταση 3+ είναι εξαιρετικά σταθερή και δίνει πολύ μεγάλη ποικιλία ενώσεων. Το Cr(III) είναι πιο σταθερό σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον αλλά όχι σε αλκαλικό.

Η χημεία του Cr (VI) περιλαμβάνει οξυγονούχες ενώσεις. Γενικά υπάρχει ισορροπία μεταξύ χρωμικών-διχρωμικών ιόντων ανάλογα με το pH του διαλύματος.

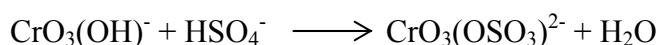
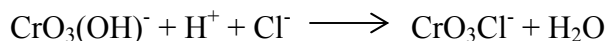
Σε διαλύματα με pH πάνω από 6 υπάρχουν κυρίως τα χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} . Σε pH μεταξύ 2 και 6 το CrO_7^{2-} βρίσκεται σε ισορροπία με το ιόν HCrO_4^- .



Σε αλκαλικό περιβάλλον η ισορροπία γίνεται:



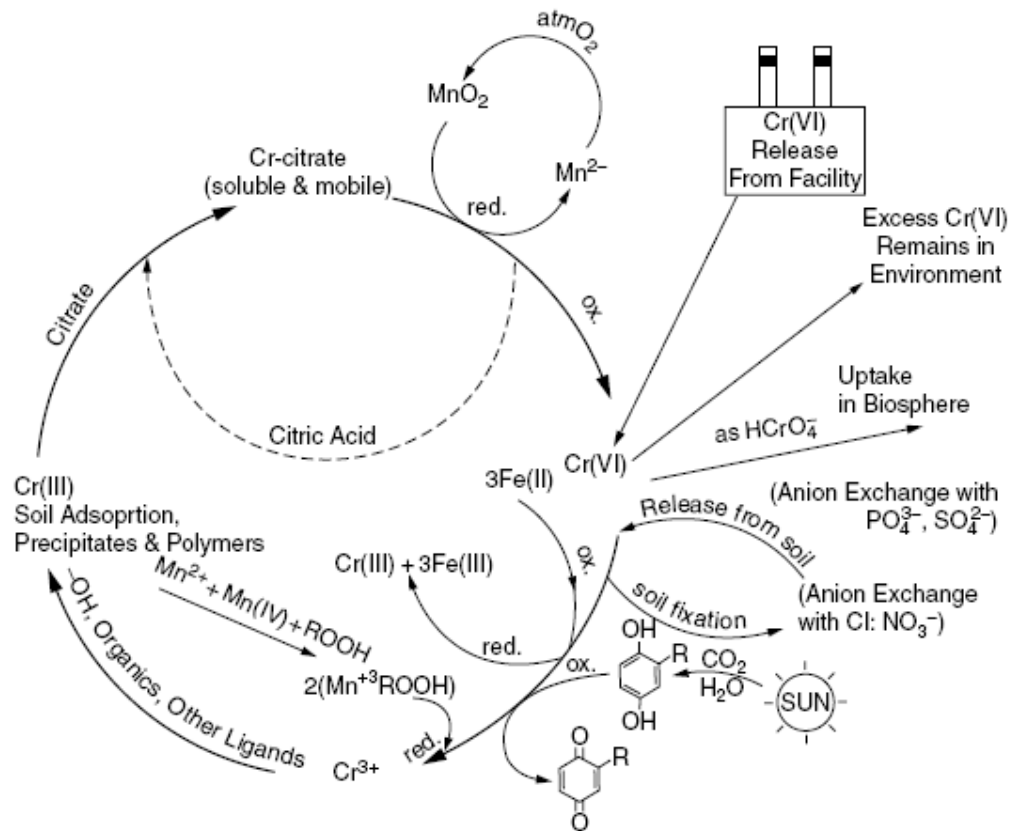
Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται κυρίως από το pH και το είδος του οξέος που χρησιμοποιείται. Έτσι οι παραπάνω ισορροπίες εφαρμόζονται όταν χρησιμοποιούνται HNO_3 και HClO_4 . Αντίθετα με το υδροχλωρικό οξύ σχηματίζεται ποσοτικά το χλωροχρωμικό ιόν ClCrO_3^- , ενώ με το θειικό οξύ σχηματίζεται ένα σύμπλοκο θειικό άλας $\text{CrO}_3(\text{OSO}_3)^{2-}$.



Με την προσθήκη κατιόντων Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , καταβυθίζονται τα χρωμικά άλατα και όχι τα διχρωμικά. Το διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιείται στην ογκομετρική ανάλυση. Πλεονεκτεί από τα άλλα οξειδωτικά επειδή είναι πιο σταθερό σε διαλύματα και επειδή τα χλωριούχα ιόντα σε αραιό διάλυμα αντιδρούν πολύ πιο σιγά και ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί παρουσία υποχλωριώδους οξέος [5].

2.1.4. Ο κύκλος του εξασθενούς χρωμίου

Η ρύπανση του εδάφους και των υπογείων νερών από το χρώμιο είναι ένα σημαντικό παγκόσμιο πρόβλημα. Το πρόβλημα αυτό έχει πάρει μεγάλη έκταση λόγω των πολλών εφαρμογών που βρίσκει το χρώμιο σε πολλές βιομηχανίες (μεταλλουργία, βυρσοδεψία, κτλ) αλλά και από την ύπαρξη του σε φυσικά πετρώματα [7]. Το χρώμιο υπάρχει ακόμη στο θαλασσινό νερό και στον αέρα. Ο κύκλος του χρωμίου περιλαμβάνει μία σειρά χημικών διεργασιών τις οποίες μπορεί να υποστεί το χρώμιο στο περιβάλλον, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 5. Ο κύκλος του εξασθενούς χρωμίου [7]

Ο κύκλος αυτός αποτελεί βασικό τμήμα της στρατηγικής που ακολουθεί για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από το χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ πιο τοξικό από τις υπόλοιπες μορφές του χρωμίου και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να μελετηθούν οι μεταβολές που μπορεί να υποστεί στο περιβάλλον με στόχο την μείωση της τοξικότητάς του.

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που η κύρια πηγή του είναι οι διάφορες βιομηχανίες, είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων όπως:

- το ρυθμό διαλυτοποίησης του χρωμίου από τα φυσικά πετρώματα είτε με τη τρισθενή είτε με την εξασθενή του μορφή.
- την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές
- την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές
- την προσρόφηση του Cr(III) από διάφορους παράγοντες.
- την κατακρήμνιση του Cr(III) ή του Cr(VI)
- τη ροή των υπόγειων νερών

Ειδικότερα η οξειδοαναγωγική μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI), η οξείδωση του Cr(III) ή η αναγωγή του Cr(V) σε Cr(III) απαιτεί ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος το οποίο θα δέχεται ή θα δίνει ηλεκτρόνια. Στο φυσικό περιβάλλον τα οξειδοαναγωγικά αυτά συστήματα [7] όπως φαίνεται στην εικόνα 5 είναι :

- $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 (\text{aq})$
- $\text{Mn(II)}/\text{Mn(IV)}$
- NO_2/NO_3
- $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$
- $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$
- CH_4/CO_2

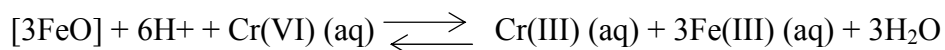
Ανάλογα με την συγκέντρωση και το pH, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να υπάρχει υπό τη μορφή χρωμικών (CrO_4^{2-}) ή διχρωμικών (CrO_7^{2-}) ιόντων. Οι κυριότερες πηγές του διαλυτοποιημένου Cr(VI) είναι το HCrO_4^- , το CrO_4^{2-} και το CrO_7^{2-} .

Η οδός που θα ακολουθήσει εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο θα βρεθεί και κυριότερα από το pH το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη συνολική

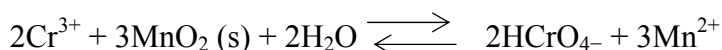
συγκέντρωση του χρωμίου και γενικά από τις ιδιότητες τις υδατικής φάσης. Σε $\text{pH} > 6.5$ επικρατεί το CrO_4^{2-} ενώ σε $\text{pH} < 6.5$ επικρατεί το HCrO_4^- σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($< 0.03 \text{ mol/L}$) αλλά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.001 mol/L , τα ιόντα HCrO_4^- αρχίζουν να μετατρέπονται σε CrO_7^{2-} όπου και αποτελούν την κυρίαρχη μορφή σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.03 mol/L . Τα ιόντα HCrO_4^- έχουν κίτρινο χρώμα στο νερό ενώ τα ιόντα CrO_7^{2-} έχουν πορτοκαλί χρώμα [4,5].

Σε υδατικά διαλύματα το Cr(III) υπάρχει υπό τη μορφή επιδιαλυτομένων ιόντων Cr^{3+} σε πολύ όξινο pH (< 3), ενώ καθώς αυξάνεται το pH σχηματίζονται τα ιόντα που αναφέρονται στην παράγραφο 1.2. Σε ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον το Cr(III) καταβυθίζεται ως άμορφο Cr(OH)_3 , το οποίο μεταγενέστερα μπορεί να κρυσταλλωθεί σε $\text{Cr(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

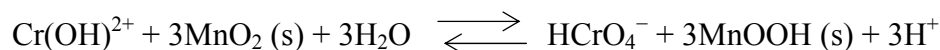
Σε συνθήκες ουδέτερου προς αλκαλικό pH ο δισθενής σίδηρος (υπό τη μορφή FeO) ελέγχει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά αερόβια συστήματα, καθώς σε όξινο pH άλλα αναγωγικά μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά από ότι ο Fe(II) . Η οξειδοαναγωγική αυτή αντίδραση φαίνεται στη συνέχεια.



Η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι υψηλή και όπως φαίνεται στην εικόνα 5 επηρεάζεται επίσης από την ύπαρξη ιόντων μαγγανίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



και



Το στερεό MnOOH στη συνέχεια μετατρέπεται σε επιδιαλυτομένα ιόντα Mn^{2+} .

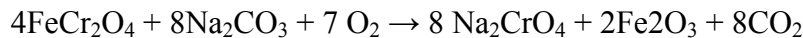
Τέλος, στην εικόνα 5 φαίνεται ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου εξαρτάται από την ύπαρξη νιτρικών, θειικών και φωσφορικών ιόντων. Στην ίδια

εικόνα φαίνεται επίσης ότι ο κύκλος του χρωμίου αποτελεί ένα πολύπλοκο σύστημα το οποίο ελέγχεται και καθοδηγείται από πολλές παραμέτρους [6, 7].

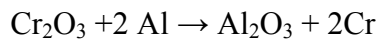
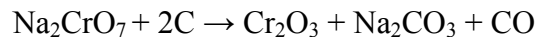
2.1.5. Παρασκευές χρωμίου

Το καθαρό χρώμιο σπάζει πολύ εύκολα και για το λόγο αυτό η βιομηχανική του παρασκευή είναι πολύ δαπανηρή. Το χρώμιο παρασκευάζεται από τον χρωμίτη (FeOCr_2O_3), στον οποίο το χρώμιο (III) βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον και ο σίδηρος σε τετραεδρικό.

Ο χρωμίτης θερμαίνεται με ανθρακικό κάλιο ή νάτριο και στο τήγμα που σχηματίζεται, ταυτόχρονα διαβιβάζεται αέρας. Με τον τρόπο αυτό παράγεται το διαλυτό χρωμικό κάλιο και το αδιάλυτο Fe_2O_3 . [5]



Το Na_2CrO_4 παραλαμβάνεται με νερό και το διάλυμα οξινίζεται με θειικό οξύ και λαμβάνονται κρύσταλλοι $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ οι οποίοι με θέρμανση με C ανάγονται προς Cr_2O_3 και το οξειδίο μετά την απομάκρυνση του ανθρακικού νατρίου που σχηματίζεται, ανάγεται με αργίλιο. [5]



Το χρώμιο λαμβάνεται επίσης με ηλεκτρόλυση διαλύματος θειικού χρωμίου (III).

2.1.6. Χρήσεις

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο μεγάλης βιομηχανικής σημασίας καθώς χρησιμοποιείται ως συστατικό για την κατασκευή πολλών προϊόντων. Το χρώμιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, πολλών μεταλλικών κραμάτων ως χρωστική ουσία στη βιομηχανία χρωμάτων, για την κατασκευή καταλυτών στη βυρσοδεψεία και για πολλά άλλα. Οι κυριότερες εφαρμογές του χρωμίου φαίνονται στον πίνακα 6 [3].

Πίνακας 6. Κυριότερες χρήσεις του χρωμίου [3]

Καταλύτες	Μπαταρίες
Κεραμικά	Μαγνητικές ταινίες
Ηλεκτρονικά	Στερεωτικά βαφής
Αντιοξειδωτικά	Βυρσοδεψεία
Γεωτρητικά μηχανήματα	Δεσμευτές αερίων
Σκληρυντικό μετάλλων	Μυκητοκτόνα
Αντικροτικά	Κράματα
Πυρίμαχα υλικά	

Μέχρι τις αρχές του 20^{ου} αιώνα ο FeCr_2O_4 χρησίμευε για την κατασκευή χημικών. Στα επόμενα χρόνια, ο FeCr_2O_4 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην μεταλλουργία και στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών κυρίως για την κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα και πυρίμαχων τούβλων. Το χρώμιο βοήθησε πολύ στην κατασκευή και μορφοποίηση των πυρίμαχων τούβλων εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεώς του, της μικρής του θερμικής διαστολής και της σταθερότητας της κρυσταλλικής του δομής. Τα κράματα του χρωμίου είναι αναντικατάστατα καθώς συνδυάζουν υψηλή θερμική ακαμψία, αντίσταση στο μαύρισμα και στη φθορά όπως απαιτείται στην αεροναυπηγική και στην κατασκευή βιομηχανικών μηχανημάτων.

2.1.7. Λειτουργίες στο σώμα και τοξικότητα

2.1.7.1. Βιολογική σημασία του χρωμίου

Το χρώμιο (III) είναι η κύρια μορφή στα τρόφιμα, καθώς επίσης και η μορφή που χρησιμοποιείται από το σώμα. Η ακριβής δομή της βιολογικά ενεργούς μορφής χρωμίου δεν είναι γνωστή. Μια βιολογικά ενεργός μορφή χρωμίου συμμετέχει στο μεταβολισμό γλυκόζης με την ενίσχυση των αποτελεσμάτων της ινσουλίνης. Μέσω της αλληλεπίδρασής της με τους δέκτες ινσουλίνης, η ινσουλίνη παρέχει στα κύτταρα τη γλυκόζη για την ενέργεια και αποτρέπει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα από το να ανυψωθούν. Εκτός από την επίδρασή της στο μεταβολισμό των υδατανθράκων (γλυκόζη), η ινσουλίνη επηρεάζει επίσης το μεταβολισμό των λιπών και των πρωτεϊνών.

Η ανεπάρκεια χρωμίου αναφέρθηκε σε τρεις ασθενείς με μακροπρόθεσμο ενδοφλέβιο σιτισμό, του οποίου δεν συμπληρώθηκε χρώμιο στα ενδοφλέβια διαλύματα. Αυτοί οι ασθενείς ανέπτυξαν στοιχεία μη ομαλής χρήσης της γλυκόζης και αύξησαν τις απαιτήσεις τους σε ινσουλίνη για την συμπλήρωση του χρωμίου. Επιπλέον, η εξασθετισμένη ανοχή γλυκόζης στα υποσιτιζόμενα νήπια καταπολεμήθηκε με μια στοματική δόση χλωριούχου χρωμίου [9].

Διάφορες μελέτες αρσενικών δρομέων έδειξαν ότι η ουρική απώλεια χρωμίου αυξήθηκε με την άσκηση αντοχής, που σημαίνει ότι οι ανάγκες σε χρώμιο μπορούν να είναι μεγαλύτερες στα άτομα που ασκούνται τακτικά. Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη, η δυναμική άσκηση (άρση βαρών) βρέθηκε να αυξάνει την ουρική έκκριση του χρωμίου στους ηλικιωμένους. Εντούτοις, η απορρόφηση χρωμίου αυξήθηκε επίσης, οδηγώντας σε ελάχιστη ή καμία καθαρή απώλεια χρωμίου ως αποτέλεσμα της δυναμικής άσκησης.

Αυτή τη στιγμή, η έρευνα για τα αποτελέσματα της ανεπαρκούς πρόσληψης χρωμίου και οι παράγοντες κινδύνου για την ανεπάρκεια χρωμίου περιορίζεται από την έλλειψη ευαίσθητων και ακριβών δοκιμών για τον καθορισμό της θρεπτικής αξίας του χρωμίου [9, 10].

2.1.7.2. Τοξικότητα

Το εξασθενές χρώμιο είναι μια αναγνωρισμένη καρκινογόνος ουσία. Η έκθεση στο χρώμιο (VI) σε σκόνη συνδέεται με την αυξανόμενη εμφάνιση του καρκίνου πνευμόνων και είναι γνωστό ότι προκαλεί τον ερεθισμό του δέρματος (δερματίτιδα) [9].

Πίνακας 7. Κριτήρια Ποιότητας Υδάτων και Κατώφλια Οξείας και Χρόνιας Τοξικότητας για το Εξασθενές Χρώμιο [10]

	Fresh Acute Criteria	Fresh Chronic Criteria	Marine Acute Criteria	Marine Chronic Criteria	Water and Organisms	Drinking water MCL
Chromium (hex)	16	11	1.100	50	50 µg	0.10 mg/L
Chromium (tri)	1,700	210	10,300		170 mg	0.10 mg/L
Οι συγκεντρώσεις είναι σε µg/l						

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να διαπεράσει τις κυτταρικές μεμβράνες κυρίως υπό τη μορφή χρωμικών ανιόντων [12]. Αντίθετα, υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι το τρισθενές χρώμιο ή το χρώμιο (III) είναι τοξικό στους ανθρώπους. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει συνδεθεί πειστικά με την υπερβολική πρόσληψη χρωμίου (III) από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής.

Οι περισσότερες από τις ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια του συμπληρώματος του χρωμίου (III) προκύπτουν από διάφορες μελέτες στην κυτταροκαλλιέργεια, επισημαίνοντας ότι το χρώμιο (III) μπορεί να αυξήσει τη βλάβη του DNA. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο ότι το χρώμιο (III) αυξάνει τη βλάβη του DNA στους ζωντανούς οργανισμούς [9].

2.1.8 Μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης του χρωμίου

Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί ακόμη μία σημαντική πρόκληση για την αναλυτική χημεία [13].

2.1.8.1 Μέθοδοι δειγματοληψίας

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου τόσο στο έδαφος όσο και στα υπόγεια νερά έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές δειγματοληψίας που ποικίλουν ανάλογα με τη διάρκεια και το κόστος της εργασίας, τον τύπο του εδάφους ή τον τύπο του δείγματος ή της ροής αν πρόκειται για υγρό δείγμα.

Στη συνέχεια αναφέρονται σε συντομία οι κυριότερες μέθοδοι δειγματοληψίας, όπου για ευνόητους λόγους οι ονομασίες παραμένουν στην Αγγλική γλώσσα. Υπάρχουν έξι κύριες γεωτρητικές (drilling) τεχνικές δειγματοληψίας [14]:

1. cable tool drilling—cased and open hole
2. direct rotary drilling—air, air with casing hammer or variant, air with down hole hammer, and mud
3. reverse mud rotary drilling
4. auger drilling, both solid- and hollow-stem
5. core drilling
6. DPT/CPT methods (Direct Push Technology / Cone Penetration Testing)

2.1.8.2. Προσδιορισμός του βαθμού ρύπανσης

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (χρώμιο, αρσενικό, μόλυβδος, χαλκός, άργυρος και υδράργυρος), έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αισθητήρες και τεχνικές όπως [14]:

1. X-ray fluorescence XRF
2. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: χρησιμοποιείται επιτόπου για γρήγορα αποτελέσματα

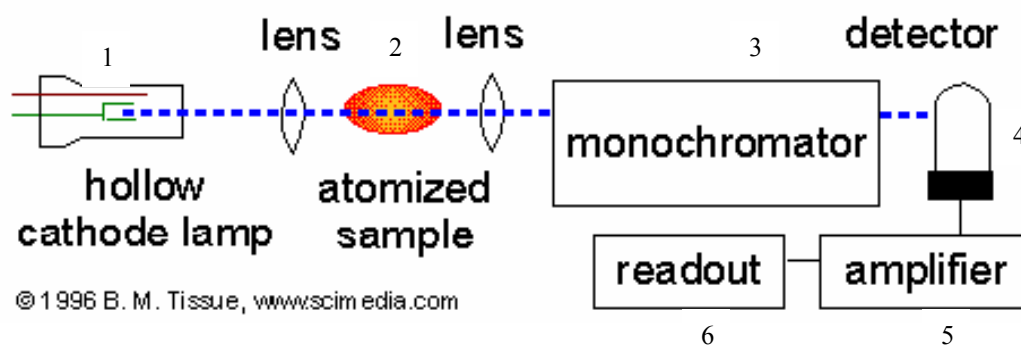
3. Colorimetric Indicators. μπορούν να προσδιοριστούν συγκεντρώσεις της τάξης των ppb.
4. Laser Induced Fluorescence Spectroscopy.
5. Membrane Interface Probe

2.1.8.3. Μέθοδοι ανάλυσης εξασθενούς χρωμίου

Οι χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό του χρωμίου εξαρτώνται από διάφορα αναλυτικά όργανα τα οποία έχουν διαφορετική ευαισθησία και όρια ανίχνευσης.

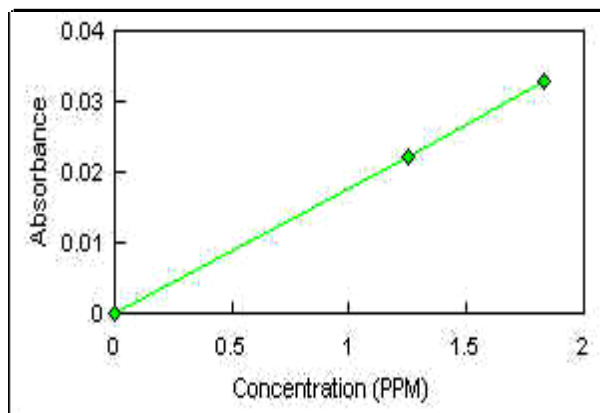
2.1.8.3.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy- AAS), όπως φαίνεται και στην εικόνα 6, χρησιμοποιείται η απορρόφηση του φωτός για να την μέτρηση της συγκέντρωσης των ατόμων τα οποία είναι στην αέρια φάση. Καθώς τα περισσότερα δείγματα βρίσκονται στην υγρή ή τη στερεή κατάσταση θα πρέπει να ατμοποιηθούν. (Συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος Graphite Furnace Atomic Absorption- GFAA, όπου για την ατμοποίηση χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη). [4]



Εικόνα 6. Σχηματική διάταξη φασματογράφου ατομικής απορρόφησης. Ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία (1) κατευθύνεται στο δείγμα (2) και η εξερχόμενη ακτινοβολία μειωμένης εντάσεως κατευθύνεται στον μονοχρωμάτορα (3), στη συνέχεια στον ανιχνευτή (4) και με την βοήθεια του ενισχυτή (5) καταλήγει στο καταγραφικό σύστημα (6). [4]

Τα άτομα απορροφούν ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να διεγείρονται από τη θεμελιώδη στάθμη ενέργειας σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας. Η συγκέντρωση του δείγματος υπολογίζεται από το ποσοστό της απορρόφησης. Η συγκέντρωση του δείγματος υπολογίζεται συνήθως με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης συγκέντρωσης – απορρόφησης, η οποία κατασκευάζεται από δείγματα γνωστής συγκέντρωσης (εικόνα 7).



Εικόνα 7. πρότυπη καμπύλη απορρόφησης – συγκέντρωσης για το χρώμιο [4]

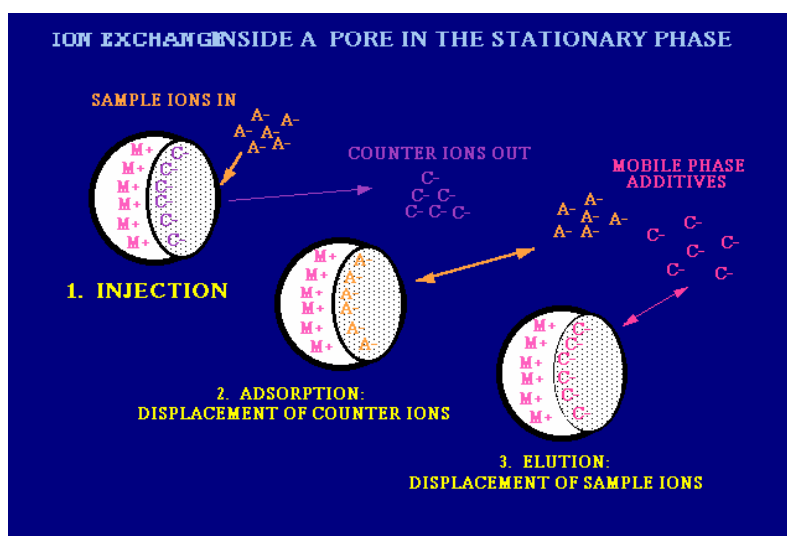
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτική εκτίμηση της συγκέντρωσης του χρωμίου σε κάποιο δείγμα και όχι για ποιοτική ανάλυση.

2.1.8.3.2. Ιοντική χρωματογραφία (IC)

Η ιοντική χρωματογραφία (ion chromatography-IC) είναι αναλυτική μέθοδος για τον διαχωρισμό και προσδιορισμό ιόντων τα οποία είναι διαλυμένα στο νερό, σε βιομηχανικά απόβλητα, σε φαρμακευτικά δείγματα κτλ. Η ιοντική χρωματογραφία μπορεί να ταξινομηθεί στις μεθόδους της υγρής χρωματογραφίας, στην οποία ένα υγρό διέρχεται διαμέσου μίας στερεάς στατικής φάσης και τα κλάσματα εκκλύονται σε ένα καταγραφέα. Η στατική φάση είναι υπό τη μορφή μικρών σωματιδίων (με διαμέτρους 5-10 mm) πακτωμένα σε κυλινδρική στήλη. Η στήλη είναι κατασκευασμένη από άκαμπτο υλικό (ανοξειδωτο χάλυβα ή πλαστικό) και έχει ύψος 5-30 cm ενώ η εσωτερική της

διάμετρος κυμαίνεται από 4-9 mm. Μία αντλία υψηλής πίεσης απαιτείται για να διοχετεύει την υγρή φάση διαμέσου της στήλης με ροή 1-2 ml/min. Το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται στην κινητή φάση χειροκίνητα ή μηχανικά. Τα κλάσματα καταλήγουν στον αναλυτή όπου και μετράει την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα.

Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαλυμένων ουσιών και της στατικής φάσης κάνουν εμφανές γιατί η ιοντική χρωματογραφία κατατάσσεται στην υγρή χρωματογραφία. Στην ιοντική χρωματογραφία οι αλληλεπιδράσεις είναι ιοντικής φύσεως. Η στατική φάση φορτίζεται αρνητικά ή θετικά και στη συνέχεια αδρανοποιείται (neutralized) με ιόντα αντίθετου φορτίου (counter ions), τα οποία μπορούν να ανταλλαχθούν με άλλα ιόντα είτε από την κινητή φάση είτε από το δείγμα (εικόνα 8) και ως εκ τούτου προκύπτει το όνομα ιοντική χρωματογραφία [16].



Εικόνα 8. Αρχή λειτουργίας ιοντικής χρωματογραφίας (Επεξήγηση στο κείμενο) [16]

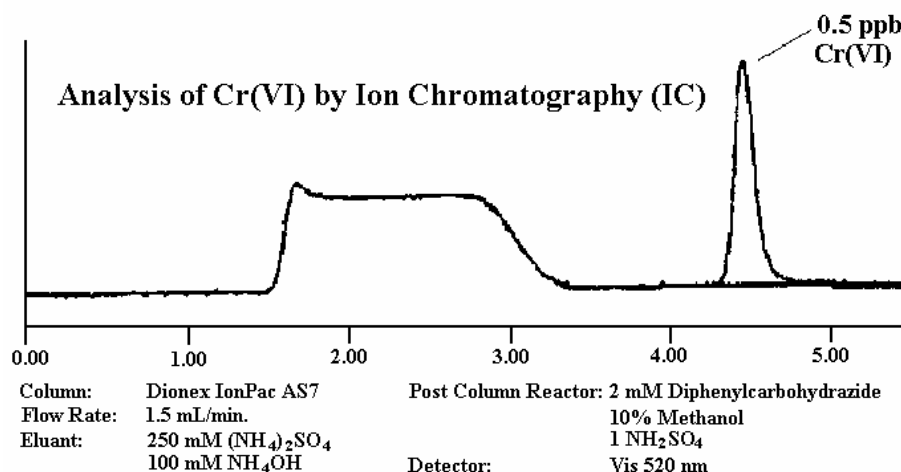
Η ιοντική χρωματογραφία είναι μία πολύ ευαίσθητη μέθοδος για την ανίχνευση του εξασθενούς χρωμίου, σχεδόν 1000 φορές πιο ευαίσθητη από οποιαδήποτε άλλη μέθοδο.

Μια από τις πιο παραδοσιακές μεθόδους για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιεί διφαινυλοκαρβοϋδραζίδιο (diphenylcarbohydrazide- DPC) για το σχηματισμό εγχρώμου συμπλόκου με το χρώμιο. Το σύμπλοκο προσδιορίζεται ποσοτικά

με μέτρηση της απορρόφησης στα 520 nm. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι αποκλίσεις που προκύπτουν λόγω σχηματισμού και άλλων έγχρωμων συμπλόκων μεταξύ DPC και άλλων ενώσεων.

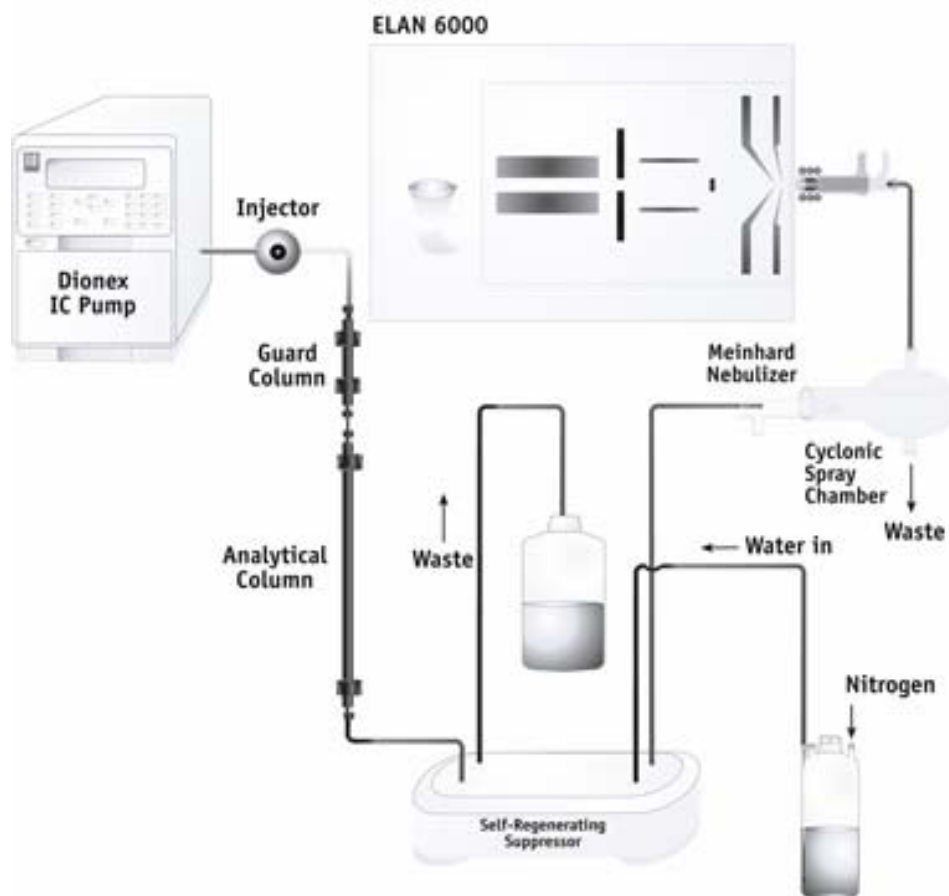
Πρόσφατα αναπτύχθηκε μία μέθοδος από το εργαστήριο της WCAS στην Αμερική με τη βοήθεια της ιονικής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό του Cr(VI) και τον διαχωρισμό του από άλλες έγχρωμες προσμίξεις με τη βοήθεια του DPC. (Η μέθοδος αυτή καταχωρήθηκε ως EPA 218.6 για το νερό, EPA 3060A και 7199 για απόβλητα, EPA 425 για αέρια απόβλητα και OSHA 215 για βιομηχανικά απόβλητα).

Με τη μέθοδο αυτή ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της μέχρι και 1 ng/m^3 σε αέρια απόβλητα. [17].



Εικόνα 9. Ανίχνευση εξασθενούς χρωμίου με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας με χρήση DPC. [16]

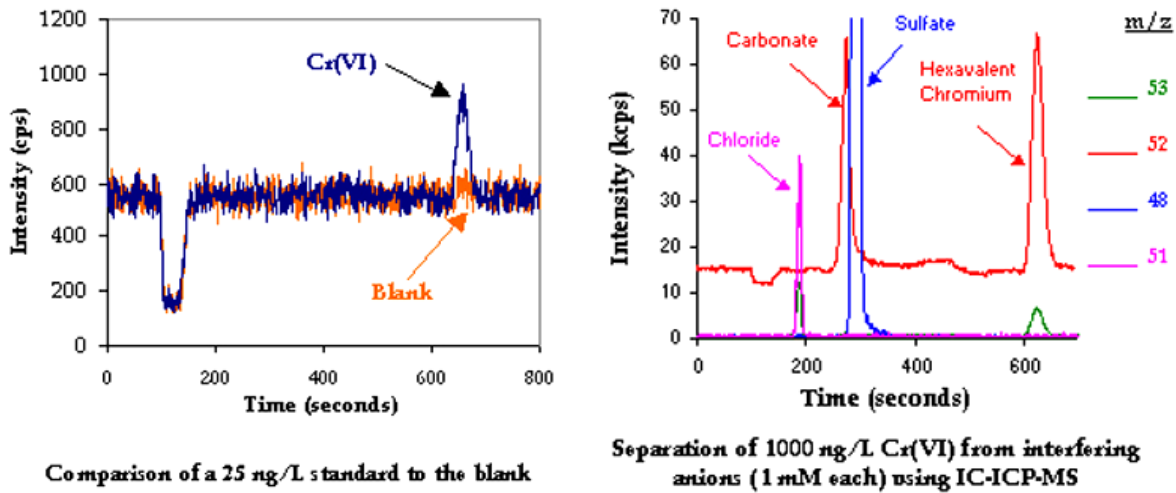
Μία άλλη ερευνητική ομάδα [18] συνδύασε την ιοντική χρωματογραφία με τη φασματοσκοπία μαζών για την ανίχνευση εξασθενούς χρωμίου σε απόβλητα με αποτέλεσμα να μπορέσουν να ανιχνευθούν συγκεντρώσεις μέχρι και 9 ng/L (30-40 φορές μικρότερο όριο ανίχνευσης από τη μέθοδο EPA 7199).



Εικόνα 10. Συνδυασμός ιοντικής χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μαζών για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου. [18]

Συνήθως δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων, ανθρακικών ή οργανικών ουσιών προκαλούν διαταράξεις, δυσχεραίνοντας την ανάλυση. Με τη μέθοδο αυτή η αλληλεπίδραση των ανιόντων όπως τα χλωριούχα τα ανθρακικά και τα θειικά διαχωρίζονται χρωματογραφικά από τις αλληλεπιδράσεις των χρωμικών.

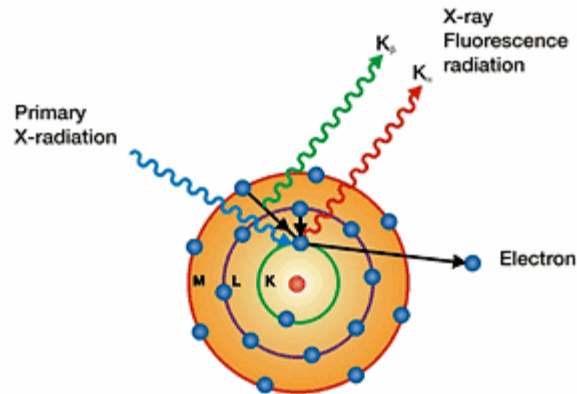
Στη μέθοδο αυτή γίνεται επίσης καταγραφή των ιοντικών αλληλεπιδράσεων από ιόντα εκτός του χρωμίου όπως φαίνεται στην εικόνα 11.



Εικόνα 11. Αποτελέσματα προσδιορισμού εξασθενούς χρωμίου με τη μέθοδο που συνδυάζει ιοντική χρωματογραφία και φασματοσκοπία μαζών. Η μέθοδος διακρίνεται από μεγάλη ευαισθησία (αριστερά) και ικανότητα διαχωρισμού των διαταράξεων από άλλα ιόντα (δεξιά). [18]

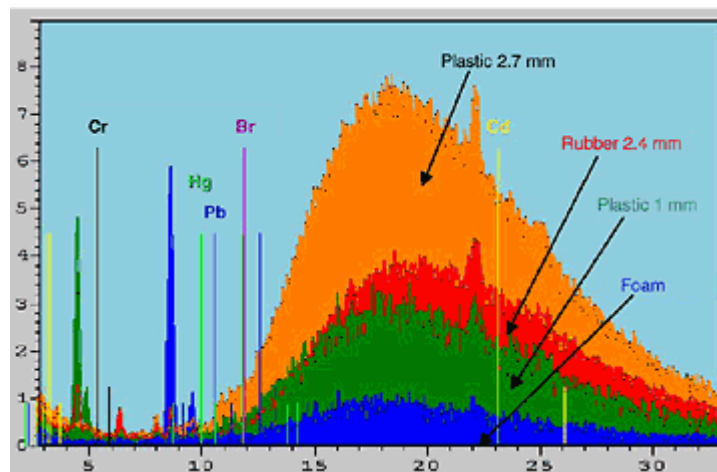
2.1.8.3.3. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων - X (XRF)

Στη Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων - X (X-ray Fluorescence Spectroscopy- XRF) χρησιμοποιείται ακτινοβολία X για την παραγωγή δέσμης ακτινοβολίας. Καθώς οι ακτίνες X προσπίπτουν στο δείγμα, είτε απορροφούνται είτε ανακλώνται από την επιφάνεια των ατόμων. Όταν οι ακτίνες απορροφούνται από τα άτομα τότε προκαλείται φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Οι ακτίνες μεταφέρουν την ενέργεια τους στα εσωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να αποβάλλονται και έτσι να δημιουργούνται κενά στα εσωτερικά τροχιακά του ατόμου. Ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες, σταθεροποιούν το άτομο γεμίζοντας τα εσωτερικά τροχιακά. Η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων (εικόνα 12) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων X, χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο [19].



Εικόνα 12. Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας XRF. Ακτίνες X διεγείρουν εσωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου με αποτέλεσμα να αποχωρούν και την θέση τους να γεμίζουν εξωτερικά ηλεκτρόνια. Η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων X. [19]

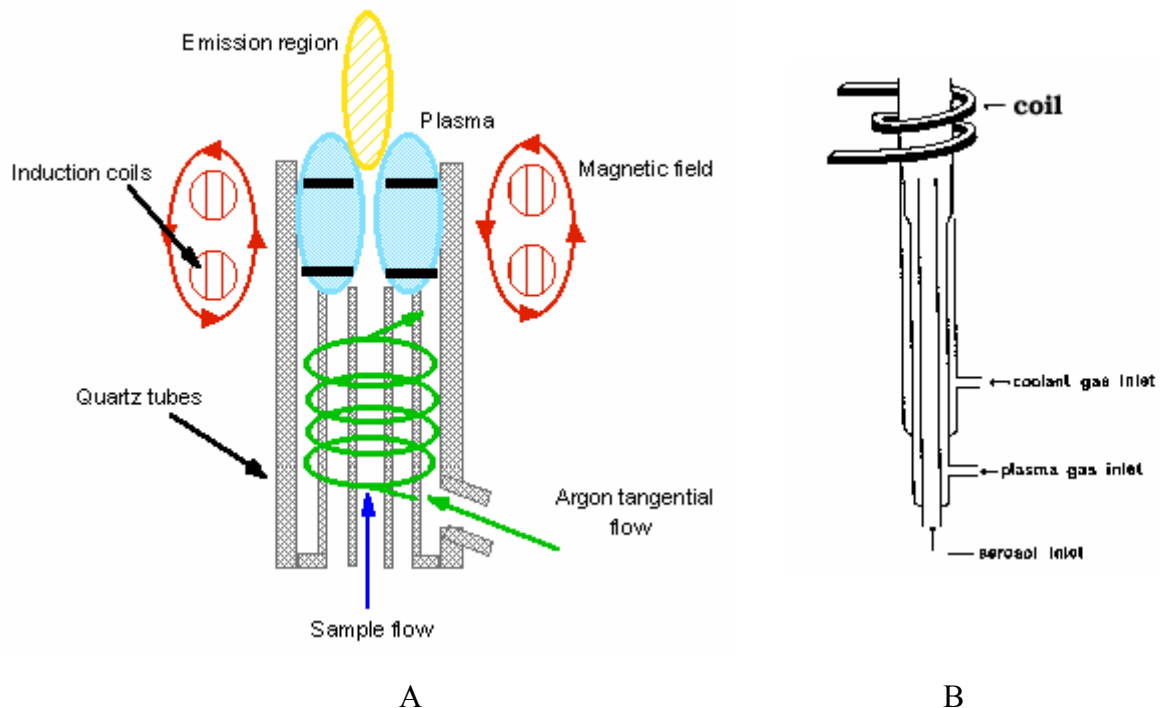
Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν καταστρέφεται το προς ανάλυση δείγμα, είναι γρήγορη και χρησιμοποιείται για πολύπλοκα δείγματα (εικόνα 13). Η σχετικά χαμηλής ενέργειας ακτίνες X δεν καταστρέφουν ηλεκτρονικά κυκλώματα ή ηλεκτρονικά στοιχεία και τα δείγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως μετά τον έλεγχο. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η ευαισθησία της είναι περίπου 100 φορές χαμηλότερη από τις υπόλοιπες μεθόδους και δεν χρησιμοποιείται για την ανίχνευση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων [14].



Εικόνα 13. Χαρακτηριστικό φάσμα XRF. [14]

2.1.8.3.4 Inductively Coupled Plasma (ICP)

Η τεχνική Inductively Coupled Plasma (ICP) είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ιχνών από μέταλλα σε διάφορα δείγματα. Η αρχή μεθόδου της ICP βασίζεται στο ότι αναγκάζει τα στοιχεία να εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος η οποία στην συνέχεια μπορεί να μετρηθεί [20].



Εικόνα 14. Αρχή λειτουργία ICP (αριστερά) και περιέλιξη επαγωγικού πηνίου γύρω από του ομόκεντρους αυλούς (δεξιά). [20]

Το δείγμα ατμοποιείται (nebulized) και διέρχεται στην ροή ενός αερίου (plasma support gas) το οποίο συνήθως είναι αργό. Η ‘φλόγα’ της περιοχής του πλάσματος αποτελείται από ομόκεντρους σωλήνες από quartz. Ο εσωτερικός αυλός περιέχει το δείγμα (υπό τη μορφή αεροζόλ) και το αργό (support gas) ενώ από τον εξωτερικό αυλό διέρχεται αέριο για να διατηρεί τους αυλούς στην επιθυμητή θερμοκρασία. Μία πηγή ραδιοκυμάτων (RF) (1-5 kW @ 27 MHz) παράγει παλμικό φορτίο σε ένα επαγωγικό

πηνίο το οποίο υπάρχει στο εξωτερικό των αυλών (εικόνα 14.β). Το επαγωγικό πηνίο παράγει μαγνητικό πεδίο το οποίο παράγει επαγωγικό φορτίο στα ιόντα και στα ηλεκτρόνια του αργού.

Στη συνέχεια καθώς το δείγμα διέρχεται από την περιοχή του πλάσματος εκπέμπει ακτινοβολία η οποία και ανιχνεύεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο μπορεί να μετρηθεί ποσοτικά με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή [20, 21].

Σημειώνεται ότι η ICP μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές όπως η φασματοσκοπία μαζών (ICP-MS) η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση του χρωμίου σε διάφορα δείγματα, όπως και η τεχνική ICP-AES (EPA Method 6010), με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης της τάξης των 7μg/lit [20].

2.1.8.4. Ανάλυση χρωμίου σε περιβαλλοντικά δείγματα

Οι δύο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου (Cr(VI) και Cr(III)) είναι σημαντικές και βρίσκονται στα φυσικά νερά. Όπως ήδη αναφέρθηκε η κάθε μορφή έχει διαφορετική χημική συμπεριφορά, για παράδειγμα το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ότι είναι καρκινογενές ενώ το τρισθενές είναι απλώς ένα συστατικό. Καθώς το συνολικό χρώμιο και το εξασθενές χρώμιο διέπονται από διαφορετικούς κανόνες είναι απαραίτητο να προσδιορίζονται ποσοτικά και τα δύο με μεγάλη ακρίβεια στα διάφορα δείγματα [22].

Για τον προσδιορισμό του χρωμίου έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι από την EPA (U.S Environmental Protection Agency) καθώς και άλλες πρότυπες μέθοδοι (Standard methods) όπως φαίνεται στον πίνακα 8. Για παράδειγμα για τον προσδιορισμό του χρωμίου στο πόσιμο νερό υπάρχει η μέθοδος 3030 (Standard method 3030).

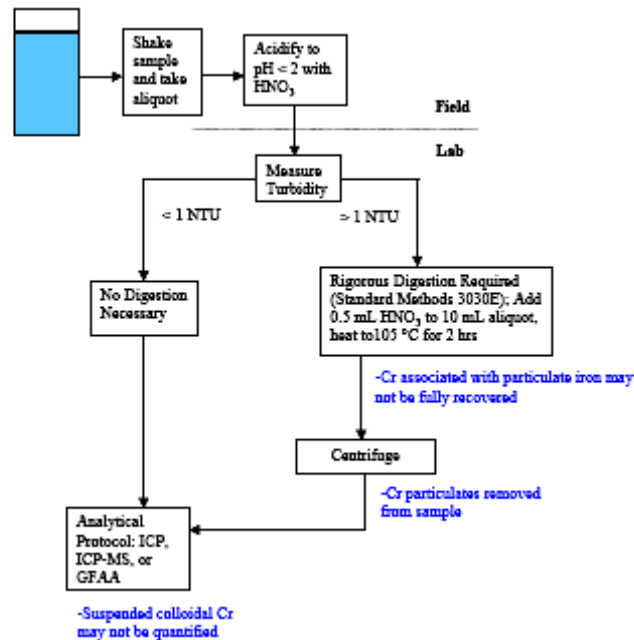
Πίνακας 8. Πρότυπες μέθοδοι και μέθοδοι EPA για τον προσδιορισμό του χρωμίου[22]

Method Number	Title	Analyte	Field treatment/storage of sample	Digestion requirements, recommended analysis, other comments
S.M. 3030 A.	Preliminary treatment of samples: introduction	Total Cr	Acidify to pH < 2	If < 1 NTU do not digest, analyze directly. If > 1 NTU, digest as per S.M.3030E-K. Analyze by AAS or ICP
S.M. 3030 A./B.	Preliminary treatment of samples	Total Dissolved Cr	Filter sample through 0.45µm pore dia. filter; acidify to pH < 2	Analyze by AAS or ICP
S.M. 3500-Cr A.	Chromium: introduction	Total Cr	acidify to pH < 2	Analyze by AAS or ICP; requirement for digestion unclear
S.M. 3500-Cr B.	Colorimetric method	Total Cr(VI)	Adjust pH to 8 with NaOH; refrigerate	Spectrophotometric determination of diphenylcarbazide Cr complex
S.M. 3500-Cr B.	Colorimetric method	Dissolved Cr(VI)	Filter sample through 0.45µm pore dia. filter; adjust pH of filtrate to 8 with NaOH; refrigerate	Spectrophotometric determination of diphenylcarbazide Cr complex
S.M. 3500-Cr C.	Ion chromatographic method	Dissolved Cr(VI)	Filter sample through 0.45µm pore dia. filter; adjust pH of filtrate to 9 with conc. buffer; refrigerate	Analyze Cr(VI)-azide dye chromogen at 530 nm with IC
EPA 3060 A	Alkaline digestion for hexavalent chromium	Total Cr(VI)	refrigerate	Add alkaline digestion reagent; heat to 90 C for 60 min; filter. Analyze using EPA method 7196A after adjusting sample pH to 2. Not applied to drinking water
EPA 1669	Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels	Total Cr(III)	add pH 8 iron(III) hydroxide extraction solution; filter through 0.4µm pore dia. filter; store filter in 1 mL nitric acid	See EPA 1639 for additional details; Cr(III) is assumed to be sorbed by the iron hydroxide.
		Dissolved Cr(III)	filter sample; add pH 8 iron(III) hydroxide extraction solution; filter again; store filter in 1 mL nitric acid	See EPA 1639 for additional details
		Total Cr(VI)	Add 1 mL 50% NaOH per 125 mL sample	Not specified
		Dissolved Cr(VI)	Filter sample through 0.45µm pore dia. filter; add 1 mL 50% NaOH per 125 mL sample	Not specified

S.M. = Standard Methods, EPA = US Environment Protection Agency.

AAS= atomic absorption spectroscopy; ICP= inductively coupled plasma; GFAA = graphite furnace atomic absorption.

Επίσης για τις διάφορες μεθόδους έχουν προταθεί πρωτόκολλα προ-επεξεργασίας (εικόνα 15) των δειγμάτων όπως για παράδειγμα στην πρότυπη μέθοδο (Standard method) 3030A το pH ρυθμίζεται στην τιμή 2.0 στο σημείο δειγματοληψίας και η οπτική πυκνότητα λαμβάνεται στο εργαστήριο. Στη συνέχεια στο δείγμα προστίθεται νιτρικό οξύ σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο (Standard method) 3030E (εάν η οπτική πυκνότητα ξεπερνά την τιμή 1.0) [22] και αναλύεται με μία από τις μεθόδους που έχουν αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο.



Εικόνα 15. Μέθοδος δειγματοληψία κατά EPA και πηγές πιθανών λαθών [22]

2.1.9. Εκχύλιση χρωμίου

Η εκτενής χρήση του χρωμίου στην βυρσοδεψεία, στην μεταλλουργία, στην κατασκευή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και σε πολλές άλλες βιομηχανικές χρήσεις έχει ως αποτέλεσμα την εισχώρηση του στο υπέδαφος σε διάφορες περιοχές. Καθώς το χρώμιο εμφανίζει ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις από -2 μέχρι +6, οι οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +6 αυτές που επικρατούν στο περιβάλλον. Η οικονομική ανάγκη του χρωμίου από τα υγρά απόβλητα έχει μεγάλη σημασία για να μειωθεί η επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Τα τοξικά ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου π.χ. τα χρωμικά (CrO_4^{2-}), όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) και διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) προσροφώνται στο έδαφος κάτω από αλκαλικό ή ελαφρά όξινο περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να είναι πολύ κινητικά στο υπέδαφος και να προκαλούν τοξικά φαινόμενα στα βιολογικά συστήματα. [4]

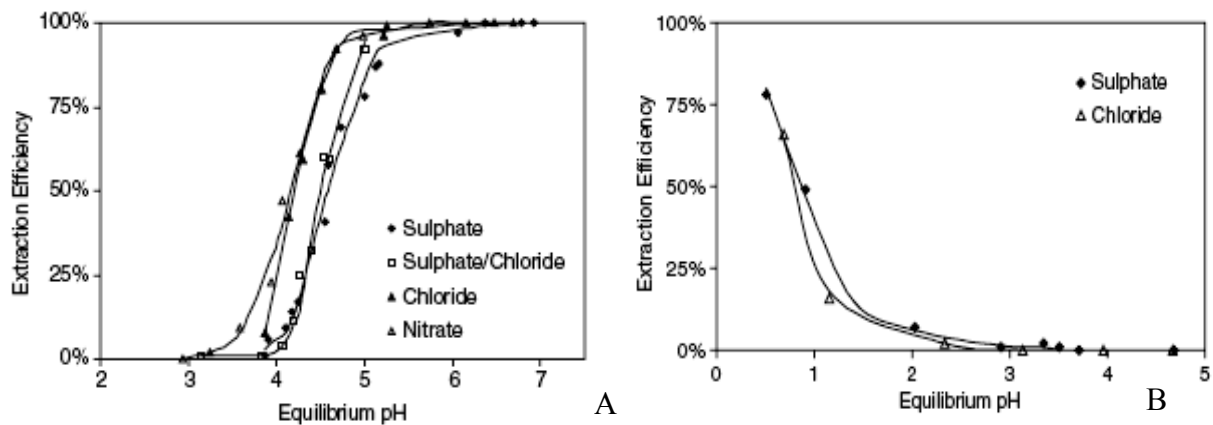
Πολλές φυσικο-χημικές μέθοδοι έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, όπως για παράδειγμα με ιονταλλαγή, με μεθόδους εκχύλισης, υγρές μεμβράνες και προσρόφηση. Η εκχύλιση υγρού-υγρού φαίνεται να είναι η πιο

αποδοτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανάκτηση του χρωμίου. Διάφορα συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση του εξασθενούς και του τρισθενούς χρωμίου [4, 23]. Μερικά από αυτά φαίνονται στον πίνακα 9 [23].

Πίνακα 9. Συστήματα εκχύλισης χρωμίου [23]

Aqueous phase	Organic phase	Sample
HCl (1M)	4-Methyl-2-pentanone (MIBK)	NBS aluminium-base alloys, steel, cast iron, Monel metals and clay
HCl (<3M)	MIBK	Chromite or chromium-bearing ores and steel
HCl (1M)	MIBK	Stainless steel subjected to corrosion by thoria slurries
HCl (1M)	Tribenzylamine (TBA) in MIBK	Fission products, stainless steel
HCl	Triphenylselenium in chloroform	Cast iron and steel samples
HCl, H ₂ SO ₄ (>0.1N)	TBA in chloroform	Refined aluminium, crude oil, asphalt and polyphenyl
H ₂ SO ₄ (0.2N)	TBA in chloroform	Mg-Cr ferrite
H ₂ SO ₄	Tributylphosphate (TBP) in benzene or ethyl acetate	Separation of chromium from other metals
HCl (1M), NH ₄ Cl (1M)	TBP in xylene	Analysis of alloys
HCl (1-7M), H ₂ SO ₄ (1-4M)	TOPO in cyclohexane	Concentrated alkali metal chloride or sulphate solutions
Fe(phen) ₃ ³⁺ (50-fold ratio to Cr) pH 3-4 (phen = 1.10-phenanthroline)	Nitrobenzene	Steels
HCl	Tri-n-octylamine (TOA) in benzene	Spectrophotometric determination of chromium
H ₂ SO ₄	Trioctylmethylammonium chloride (TOMA ⁺ Cl ⁻) in chloroform, TOA-zephiramine-MIBK	Determination of chromium(VI)
Acid medium	TOA	Determination of chromium(VI)
H ₂ SO ₄	Alamine-336 in xylene	Ilmenite, titanium dioxide pigments
Cupferron and H ₂ SO ₄ (0.03-0.04N)	Mesityl oxide MIBK	Aluminium salts
Diethyldithiocarbamate, pH 4	Chloroform	Chromium in molybdenum matrix
Tartaric acid and oxalic acid pH 2-2.5	MIBK	Sea-water
HCl (1M)	α-Naphthylamine-isoamyl alcohol	Steels and magnesite bricks
	2-Hexylpyridine in chloroform	Separation from U, Th, fission products and first row transition elements
HCl (pH 2)	Aliquat-336 in toluene	Sea-water
KSCN (1M)	Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC)-MIBK	Sea-water
	Potassium benzylxanthate-MIBK	Estimation of chromium(VI)
HCl	MIBK, TOA in benzene	Separation of Cr(III)/Cr(VI) in the hot atom chemistry of the element
H ₂ SO ₄	Primine JMT	Separation of Fe(III) from Cr(III) and Cr(III) from Cu(II)
Pyridylazoresorcinol (PAR)	Tetradecylbenzylammonium chloride in chloroform	Estimation of chromium(III)
Weakly acidic solution	TOMA ⁺ Cl ⁻ in chloroform	Estimation of Cr(III) as Cr(III)-DCTA complex
1-Pyridylazonaphthol (PAN)	MIBK	Estimation of Cr(III) as Cr(III)-PAN complex
	m-Nitrobenzamidoxine in amyl alcohol	Estimation of Cr(III) at µg level
	Aminopyridinedithiocarbamate	Chromium in ashed serum
	Sodium diethyldithiocarbamate in chloroform	Chromium in 25% brine solution
CH ₃ COOH	Oxine in chloroform	Estimation of trace Cr(III)
		Estimation of Cr(III)

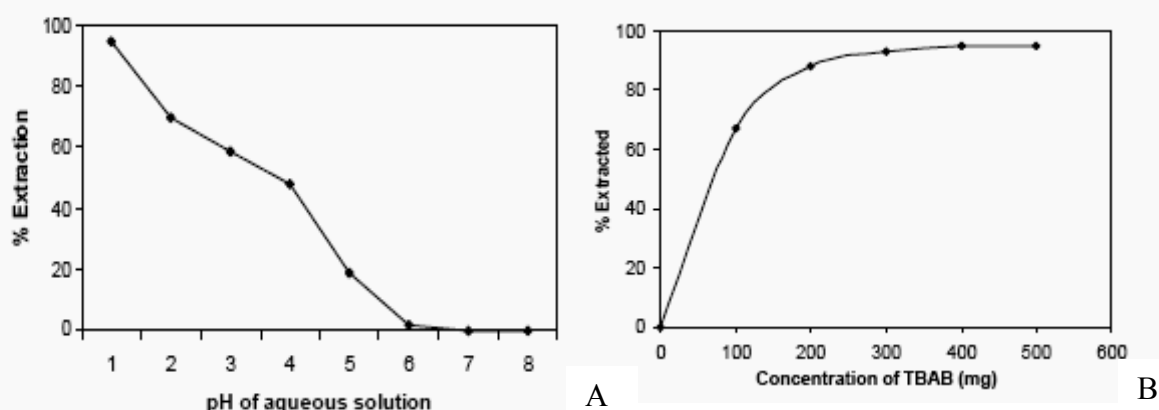
Η εκχύλιση του χρωμίου με διάφορους διαλύτες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυρίως από το pH, το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται και την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου [4, 24]. Σε πειράματα που έγιναν για την εκχύλιση του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα παρουσία διαφόρων ιόντων με Cyanex ® 272, προέκυψε ότι οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου εκχειλίζονται σε διαφορετικό pH, όπως φαίνεται στην εικόνα 16. Το Cyanex ® 272 είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση πολλών μετάλλων λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων που παρουσιάζει [24].



Εικόνα 16. Εκχύλιση τρισθενούς (αριστερά) και εξασθενούς (δεξιά) χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση Cyanex® 272 [24].

Όπως φαίνεται στην εικόνα 16.α, η εκχύλιση του τρισθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα γίνεται σε υψηλότερα pH σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, όπου δεν μπορούσε να επιτευχθεί εκχύλιση σε pH μεγαλύτερο του 2.

Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση του χρωμίου από τα υδατικά του διαλύματα, εκτός από το pH, είναι η συγκέντρωση του διαλύτη και ο χρόνος επαφής. Σε πειράματα που έγιναν για εκχύλιση εξασθενούς χρωμίου με άλας TBAB (tetrabutyl-ammonium-bromide) σε διγλωρομεθάνιο διαπιστώθηκε ότι η εκχύλιση μπορούσε να πραγματοποιηθεί καλύτερα [4] στην περιοχή $\text{pH } 1 \pm 0.1$ (εικόνα 17) γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα πειράματα.



Εικόνα 17. Εκχύλιση χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση TBAB. Επίδραση του pH στην εκχύλιση (αριστερά) και επίδραση της συγκέντρωσης του TBAB (δεξιά). [4]

Επίδραση στην εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου με τη μέθοδο αυτή φαίνεται να έχει και η συγκέντρωση του χρωμίου όπως φαίνεται στην εικόνα 17β. Σε πείραμα που έγινε σε υδατικό διάλυμα όγκου 40ml με συγκέντρωση χρωμίου 25 mg και 10 ml διαλύτη στην περιοχή pH 1 ± 0.1 με χρόνο επαφής 5 λεπτά, διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του TBAB από τα 0 στα 300 mg αυξανόταν και το ποσοστό της εκχύλισης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του TBAB δεν είχε καμία επίδραση στην εκχύλιση του χρωμίου.

Η επίδραση του χρόνου επαφής στην εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου με την μέθοδο αυτή φαίνεται στον πίνακα 10 και προκύπτει ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής αυξάνεται και το ποσοστό της εκχύλισης.

Πίνακας 10. Επίδραση χρόνου παραμονής στην εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου με TBAB. [4]

S. no.	Time (s)	Extraction (%)
1	15	86.0
2	30	98.2
3	60	99.0
4	120	99.2
5	240	99.1
6	300	99.1
7	600	99.3

2.2. Dredging

Το dredging (στα ελληνικά θα μπορούσε να αποδοθεί ως εκβάθυνση, όμως θα χρησιμοποιείται αγγλική ορολογία) είναι ο όρος που δίνεται για την διάρρηξη, περισυλλογή υλικών ή την εξόρυξη υλικών με στόχο την εκβάθυνση καναλιών νερού, δημιουργία λιμανιών, καναλιών, προκυμαίων, αποβάθρων, αποξήρανση λιμνών και για την διατήρηση της καλής κατάστασης εισόδων σε ποτάμια ή για να γίνεται εύκολα η πρόσδεση των βαρκών. Τα υλικά που απομακρύνονται κατά την διάρκεια του dredging ποικίλουν και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε συνδυασμός από πέτρες, λάσπη, συσσωματώματα λάσπης ή άμμος [25].



Εικόνα 18. Διαδικασία Dredging [25]

Το dredging χρησιμοποιείται κυρίως:

- Στην συντήρηση και διατήρηση του βάθους των λιμανιών και καναλιών και την εξασφάλιση της ασφαλούς κυκλοφορίας των θαλάσσιων μέσων μεταφοράς
- Για την διάνοιξη νέων ή βαθύτερων διόδων ή σημείων πρόσδεσης για τα θαλάσσια μέσα μεταφοράς.
- Για την εξασφάλιση υλικών για συγκεκριμένες εργασίες, για παράδειγμα η παραγόμενη από dredging άμμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί η για την επέκταση κάποια ακτής ή η στη συντήρηση μιας μαρίνας
- Για την παράκαμψη κάποιου φυσικού εμποδίου

2.2.1. Τεχνικές Dredging

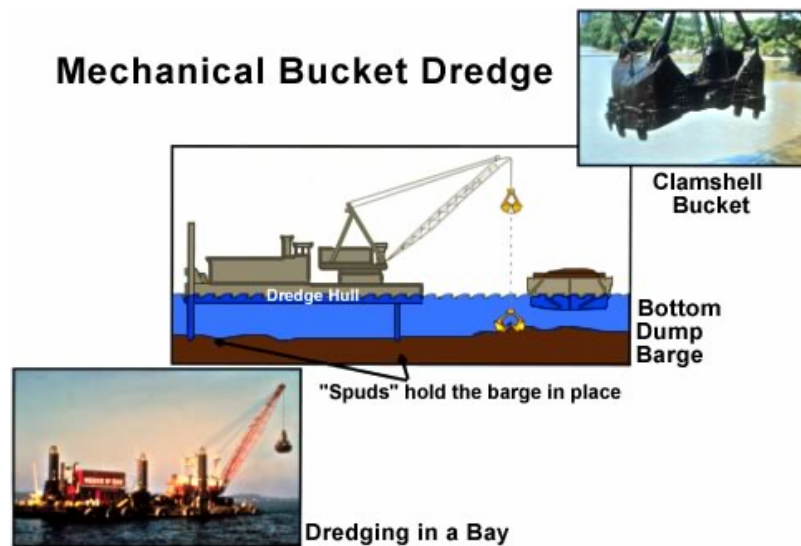
Όπως ήδη αναφέρθηκε οι υποθαλάσσιες εκσκαφές (ή γενικά οι ανασκαφές κάτω από την επιφάνεια του νερού) καλούνται dredging. Μετά από την αρχική εκσκαφή, πρέπει να γίνεται περιοδικά dredging για να διατηρείται το κανάλι καθαρό και ασφαλές για τη ναυσιπλοΐα. Όταν τα διάφορα υλικά απομακρυνθούν από το κανάλι του νερού, τότε καλούνται dredged material. Το μηχάνημα που σκάβει (scoops) ή αναρροφά ιζήματα (sediment) από τον πυθμένα των καναλιών νερού ή χρησιμοποιείται για την ανόρυξη υλικών καλείται *dredge*.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές dredging που περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους [25]. Οι τρεις κύριοι τύποι dredges είναι:

- μηχανικός τύπος (mechanical dredges)
- Υδραυλικός τύπος (hydraulic dredges)
- airlift dredges

2.2.1.1 Μηχανικό Dredging (Mechanical Dredging-Mechanical Dredges)

Τα μηχανικά dredgers (Mechanical dredges) αφαιρούν υλικά με εκσκαφή (scooping) του από τον πυθμένα και μετά το τοποθετούν σε πλωτή πλατφόρμα ή σε μια περιοχή απόθεσης.



Εικόνα 19. Μηχανικό Dredging [25]

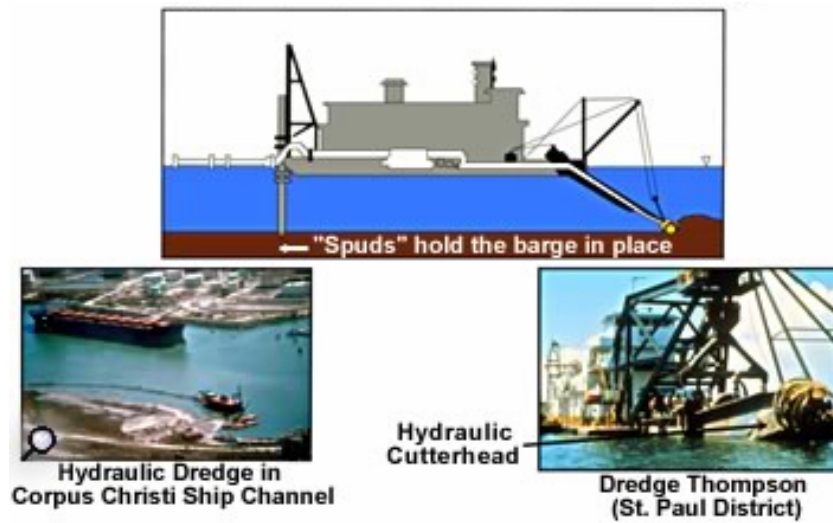
Οι δυο πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι μηχανικών dredges είναι οι “Dipper dredges” και “clamshell dredges”, που παίρνουν το όνομα τους από τον τύπο του εκσκαφέα (scooping bucket) που φέρουν. Οι μηχανικοί εκσκαφείς είναι πολύ αποδοτικοί και έχουν μεγάλη ισχύ. Τοποθετούνται σε πλωτή πλατφόρμα και συνήθως χρησιμοποιούνται σε λιμάνια κοντά σε αποβάθρες και αγκυροβόλια αλλά όχι σε περιοχές με μεγάλη κινητικότητα ή άγριες θάλασσες.

Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο ή περισσότερες πλατφόρμες απόθεσης (disposal barges) οι οποίες ονομάζονται *dump scows* και οι οποίες είναι σε σύνδεση με τον εκσκαφέα. Όταν η μία γεμίσει, τότε αντικαθίσταται από μία άλλη και χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό τότε η εργασία μπορεί να συνεχίζεται χωρίς διακοπή με μόνη διακοπή την μετακίνηση του εκσκαφέα ή της πλατφόρμας απόθεσης. Για το λόγο αυτό το μηχανικό dredging είναι κατάλληλο για έργα όπου η περιοχή απόθεσης απέχει μεγάλη απόσταση.

Οι μηχανικοί εκσκαφείς είναι καλύτεροι για συμπαγή υλικά και μπορούν να χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βράχων και θραυσμάτων. Οι “κάδοι” έχουν μεγάλες απώλειες κατά την ανύψωση τους σε λεπτόκοκκα υλικά. Για το λόγο αυτό, έχουν σχεδιαστεί ειδικοί κάδοι για τον έλεγχο της ροής του νερού και των υλικών.

2.2.1.2. Υδραυλικό dredging (Hydraulic dredging - Hydraulic Dredges)

Η αρχή λειτουργίας των υδραυλικών dredges (εικόνα 20) στηρίζεται στην αναρρόφηση του υλικού (dredged material) και νερού από τον πυθμένα ενός καναλιού. Το ποσοστό του νερού που αναρροφάται μαζί με το υλικό, ελέγχεται για να δημιουργείται το καλύτερο μείγμα. Αν αναρροφηθεί μεγάλη ποσότητα νερού τότε το υλικό θα καταβυθιστεί υπό τη μορφή λάσπης, ενώ αντίθετα αν υπάρχει μεγάλη ποσότητα νερού το υλικό δεν θα είναι κατάλληλο για την εργασία για την οποία προορίζεται. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι υδραυλικών dredges, τύπου αγωγού (pipeline) και τύπου hopper.

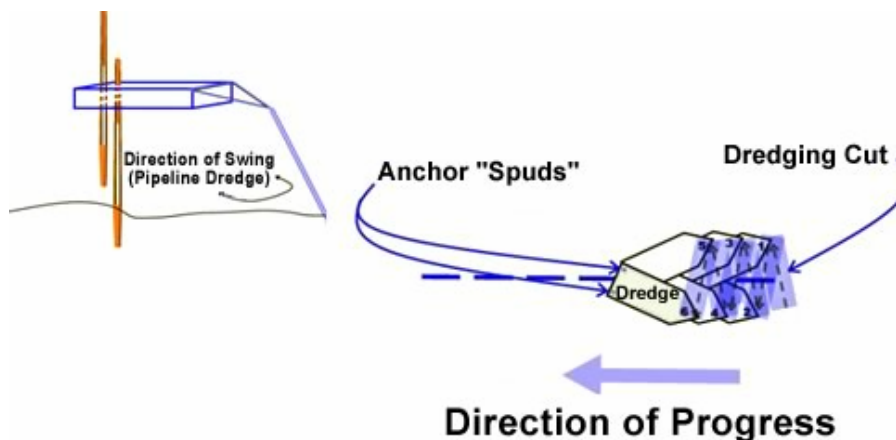


Εικόνα 20. Υδραυλικό dredging [25]

i. Cutterhead pipeline dredge

Στον τύπο αυτό ένας αγωγός αναρροφά υλικό από το ένα άκρο, (σημείο αναρρόφησης) και μετά το οδηγεί μέσω του σωλήνα κατάθλιψης στην περιοχή απόθεσης, όπως φαίνεται στην εικόνα 21.

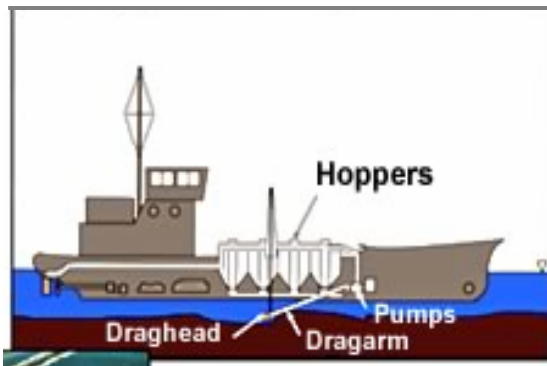
Λόγω του ότι οι pipeline dredges αντλούν το υλικό κατευθείαν στην περιοχή απόθεσης μπορούν να εργάζονται χωρίς διακοπές και είναι οικονομικά αποδοτικοί. Οι περισσότεροι pipeline dredges διαθέτουν μία κεφαλή κοπής (cutterhead) στο άκρο αναρρόφησης, για να τεμαχίζεται το υλικό και να γίνεται πιο εύκολη η αναρρόφηση του.



Εικόνα 21. Cutterhead pipeline dredge [25]

ii. Hopper Dredges

Οι Hopper dredgers είναι μεγάλα πλοία που διαθέτουν μεγάλες χοάνες συλλογής (hoppers) ή περιοχές περισυλλογής (containment areas) στο εσωτερικό τους (εικόνα 22). Εφοδιασμένο με πολύ ισχυρές αντλίες, το dredge αναρροφά το υλικό από τον πυθμένα του καναλιού μέσω μεγάλων σωλήνων (*drag arms*) και το αποθηκεύουν στις χοάνες. Το νερό που αναρροφάται κατά την διεργασία ξεχωρίζεται από το υλικό και αποβάλλεται. Όταν οι χοάνες γεμίσουν η διεργασία διακόπτεται και το πλοίο επιστρέφει στην περιοχή εκφόρτωσης του υλικού.



A



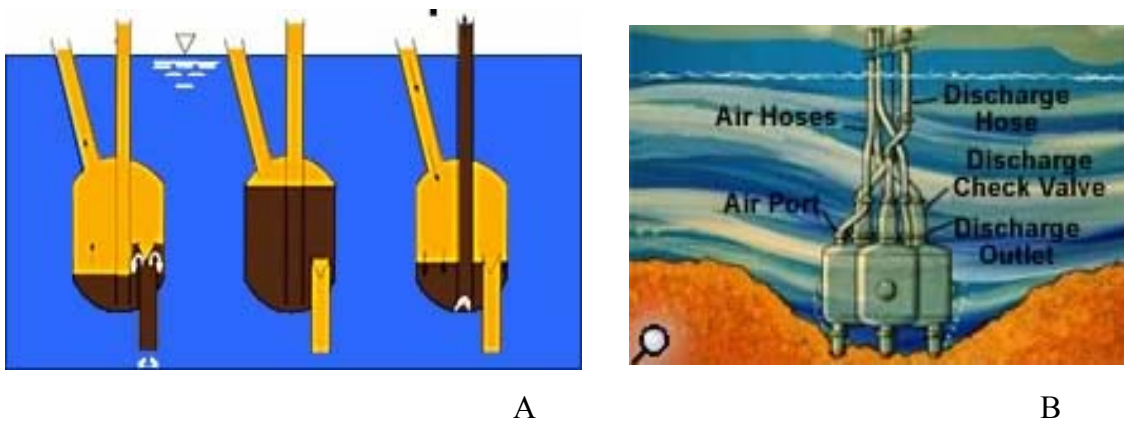
B

Εικόνα 22. Hopper dredging [25]

Οι Hopper dredges είναι πολύ αποδοτικοί στην αναρρόφηση βαριάς άμμου. Μπορούν επίσης να επιτελέσουν εργασίες σε άγριες θάλασσες και λόγω του ότι μπορούν να μετακινηθούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιοχές με μεγάλη κίνηση. Μπορούν επίσης να κινηθούν αυτόνομα στις περιοχές απόθεσης αλλά καθώς η διεργασία διακόπτεται υπάρχει οικονομική επιβάρυνση εάν η περιοχή απόθεσης είναι πολύ μακριά.

2.2.1.3 Airlift Dredging

Οι airlift dredges είναι πολύ εξειδικευμένοι και χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις. Το υλικό στην περίπτωση αυτή ανυψώνεται από τον πυθμένα του καναλιού με υδροστατική πίεση (εικόνα 23). Διαθέτουν κυλίνδρους που εργάζονται όπως τα έμβολα. Το υλικό αναρροφάται στο εσωτερικό του κυλίνδρου και μόλις γεμίσει η βαλβίδα εισόδου κλείνει παγιδεύοντας το υλικό. Στη συνέχεια συμπιεσμένος αέρας αναγκάζει το υλικό να εκφορτωθεί στην περιοχή απόθεσης. Οι airlift dredges εξορύσσουν το υλικό με σχετικά πολύ μικρή ποσότητα νερού το οποίο είναι πολύ σημαντικό σε ορισμένες περιπτώσεις.



Εικόνα 23. Airlift dredging. Λειτουργία αντλίας (αριστερά) και εξόρυξη υλικού κάτω από την επιφάνεια του νερού (δεξιά) [25]

2.2.2. Εφαρμογές.

Στην προσπάθεια εκσκαφής (dredging) καναλιών, οι μηχανικοί επινοούν ειδικές κατασκευές για την βελτίωση της ασφάλειας των καναλιών ή για να βοηθήσουν στη διατήρηση του βάθους τους. Μερικές κοινές κατασκευές στη θάλασσα είναι οι ρυθμιστές βάθους και τα φράγματα (locks and dams), προβλήτες και κυματοθραύστες κατά μήκους των καναλιών.

2.3. Περιοχή Μελέτης

Η περιοχή μελέτης είναι ο κόλπος του Θερμαϊκού. Η ανάλυση των πρώτων συστηματικών ωκεανογραφικών μετρήσεων που έγιναν στον κόλπο της Θεσσαλονίκης αποκαλύπτει σημαντικά χαρακτηριστικά της κυκλοφορίας των νερών.

Κάτω από την επίδραση βόρειων-βορειοδυτικών ανέμων (Βαρδάρης) τα καθαρά νερά του Αιγαίου μπαίνουν στο Θερμαϊκό κατά μήκος των ακτών της Χαλκιδικής και βγαίνουν κατά μήκος των ακτών της Πιερίας. Αντίθετα, όταν πνέουν νότιοι άνεμοι, η είσοδος των νερών του Αιγαίου γίνεται από το κέντρο του ορίου του κόλπου (Επανωμή-Αθερίδα) και η έξοδος κατά μήκος των ανατολικών και δυτικών ακτών του.

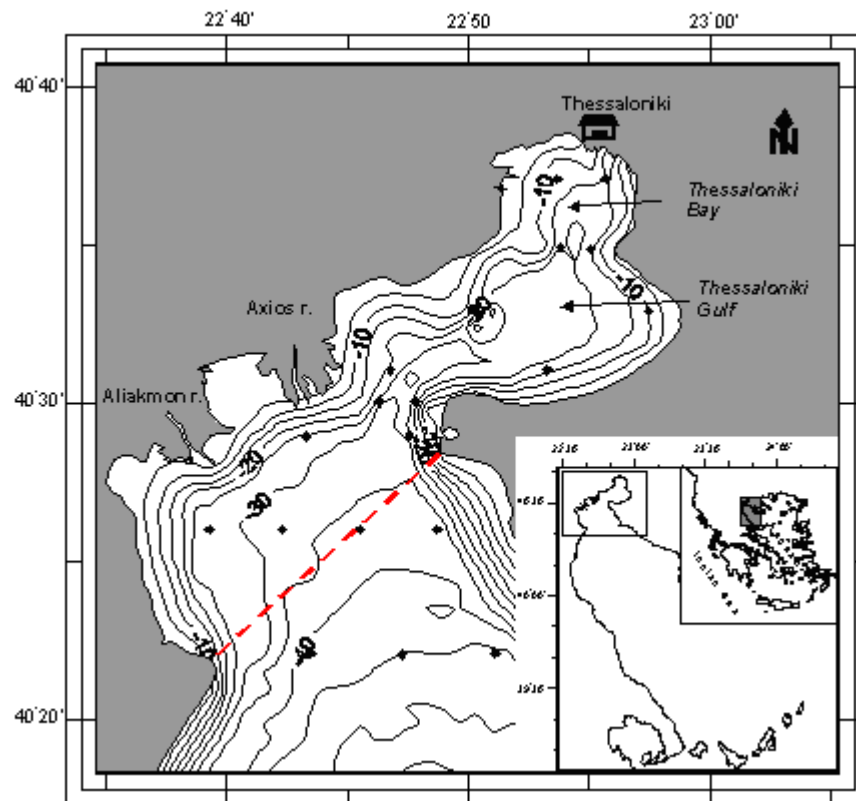
Η διεισδυτική ικανότητα των καθαρών νερών του Αιγαίου εξαρτάται σημαντικά από τα τρία μεγάλα ποτάμια, τον Αξιό, το Λουδία και τον Αλιάκμονα. Τα γλυκά νερά των ποταμών δημιουργούν έντονες οριζόντιες βαθμίδες πυκνότητας στον κόλπο, με τα ελαφρύτερα νερά να βρίσκονται κατά μήκος των ακτών της Πιερίας.

Αυτές οι διαφορές πυκνότητας στα νερά της θάλασσας που προκαλούν τα νερά των ποταμών βοηθούν τη διείσδυση των νερών του Αιγαίου στον όρμο της Θεσσαλονίκης. Η ταχύτητα καθαρισμού των νερών του κόλπου τριπλασιάζεται κατά την περίοδο της μέγιστης παροχής των ποταμών. Έτσι καθαρίζεται ο όρμος και η προκυμαία της πόλης.

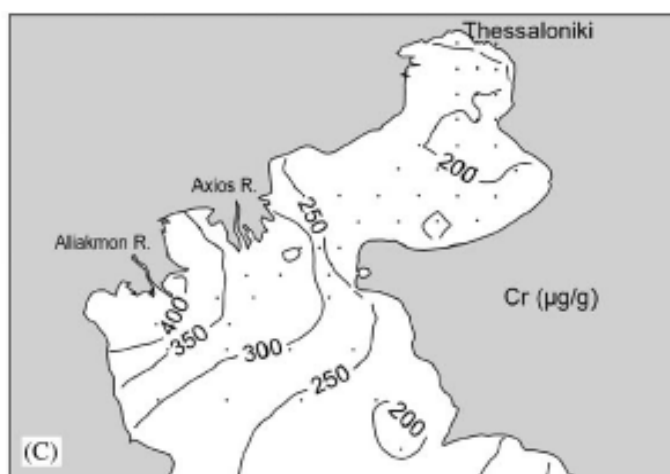
Η μείωση των παροχών των ποταμών, που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια, συνοδεύεται και με μείωση της δυνατότητας φυσικού καθαρισμού του όρμου της Θεσσαλονίκης. Έτσι αυξάνει ο χρόνος παραμονής των ρύπων που ρίχνονται σε αυτόν και υποβαθμίζεται το θαλάσσιο περιβάλλον. [26]

Πολύ σημαντικό ρόλο στην κίνηση των νερών έχουν η έντονη ηλιοφάνεια και οι ξηροί, βόρειοι άνεμοι. Ο ρόλος των δύο αυτών φαινομένων είναι ευεργετικός για τον κόλπο γιατί προκαλούν εξάτμιση με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αλατότητα των επιφανειακών νερών, να γίνονται βαρύτερα, και να καθιζάνουν. Έτσι επέρχεται οξυγόνωση των βαθιών νερών όπου συχνά κατακάθονται ρύποι που καταναλώνουν οξυγόνο [26].

Ο Θερμαϊκός Κόλπος βρίσκεται στο βορειοδυτικό Αιγαίο. Περιορίζεται προς τα ανατολικά από τη χερσόνησο της Κασσάνδρας, προς τα δυτικά από τα παράλια του νομού Πιερίας και προς τα βόρεια από την ακτογραμμή της πόλης της Θεσσαλονίκης. Προς τα νότια υπάρχει η μοναδική επικοινωνία του κόλπου με το Αιγαίο, που οριοθετείται από την ιδεατή ευθεία των Ακρωτηρίων Πλαταμώνα (δυτική ακτή) και Ποσειδί (ανατολική ακτή). Το βόρειο τμήμα του Θερμαϊκού Κόλπου αποτελεί τον Κόλπο της Θεσσαλονίκης. Πρόκειται για μια ημίκλειστη αβαθή θαλάσσια λεκάνη με νότια διέξοδο στο Αιγαίο πλάτους περίπου 19km. [30]



Εικόνα 24. Βαθυμετρική ανάλυση του Θερμαϊκού κόλπου [31]



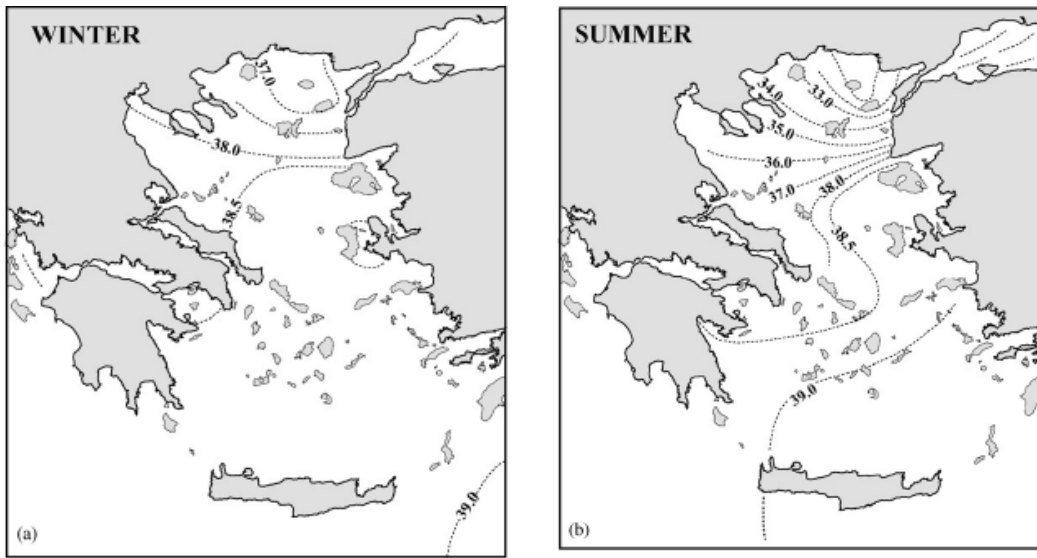
Εικόνα 25. Κατανομή χρωμίου στη περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου [33]

Η κύρια πηγή χρωμίου για τα νερά του Θερμαϊκού κόλπου φαίνεται να είναι ο ποταμός Αλιάκμονας ενώ αντίθετα η συνεισφορά του Αξιού ποταμού φαίνεται να είναι μικρότερη όπως φαίνεται και στο χάρτη του σχήματος, καθώς και στον πίνακα 11 [34]. Τα νερά των ποταμών αυτών εμπλουτίζονται σε χρώμιο κυρίως από παραπροϊόντα βιομηχανικών της βορείου Ελλάδος καθώς και της ευρύτερης ζώνης [33].

Πίνακας 11. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στον Αξιό ποταμό και στο Θερμαϊκό κόλπο [34]

Metal	Sediment chemistry		Soil action levels (SAL)
	Axios River (min-max)	Thermaikos Gulf (min-max)	
Copper	14-93	18-108	2500
Lead	11-140	42-264	500
Zinc	42-271	96-429	20000
Arsenic	1-40	11-29	10
Cadmium	1-11	—	34
Chromium	39-180	147-458	100 Cr(VI)/ 3900 Cr(III)
Nickel	19-188	57-407	1400

All units in $\mu\text{g/g}$.



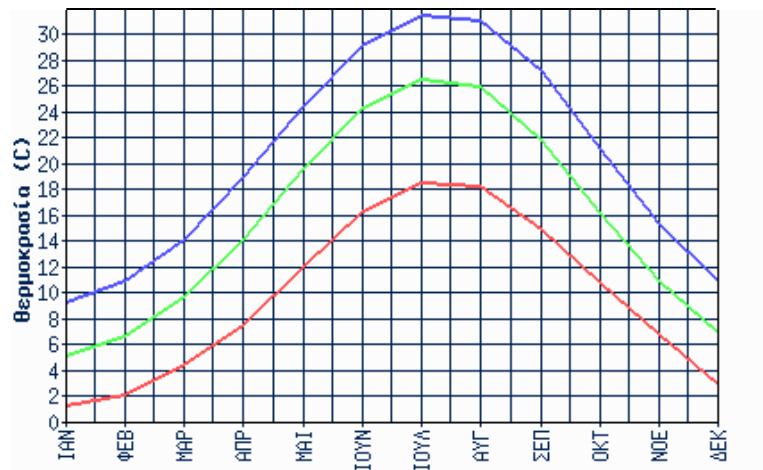
Εικόνα 26. Αλλαγή της αλατότητας των επιφανειακών νερών του Αιγίου κατά τη Χειμερινή (α) και κατά τη Θερινή (β) περίοδο [25]

Το χειμώνα (Δεκέμβριο-Απρίλιο), εισέρχεται στο μεγάλης ποσότητα φρέσκο νερό (περίπου $350\text{m}^3/\text{s}$) δημιουργώντας ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα (5m) χαμηλής αλατότητας, το οποίο κινείται νότια και ομογενοποιείται με τα νερά υψηλής αλατότητας τα οποία κινούνται βόρεια. Μεταξύ Οκτωβρίου και Φεβρουαρίου ψυχρά και πυκνά ρεύματα παρατηρούνται στα βαθύτερα στρώματα στα ανατολικά του κόλπου με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία των επιφανειακών νερών στη περιοχή του κόλπου της Θεσσαλονίκης.

Τη καλοκαιρινή περίοδο (Ιούλιος – Σεπτέμβριος) το χαμηλής αλατότητας επιφανειακό στρώμα περιορίζεται δυτικότερα του κόλπου και κοντά στις εκβολές των ποταμών. Η αλατότητα, η θερμοκρασία, και η ανανέωση των νερών αλλάζει σημαντικά την περίοδο αυτή στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου με αποτέλεσμα και την αλλαγή της αλατότητας και των υπολοίπων χαρακτηριστικών του Θερμαϊκού κόλπου.

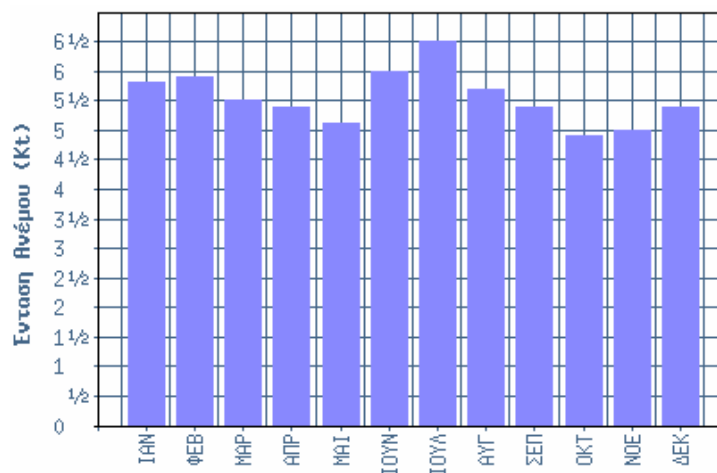
2.3.1. Κλιματολογικά στοιχεία

Τα κλιματολογικά στοιχεία που υπάρχουν επιτρέπουν τη διάκριση δύο εποχών: τη θερμή περίοδο (Μάιος-Οκτώβριος) με μέση θερμοκρασία 23°C, και την ψυχρή περίοδο (Νοέμβριος-Απρίλιος) με μέση θερμοκρασία 12,5°C [30, 32] (εικόνα 27).



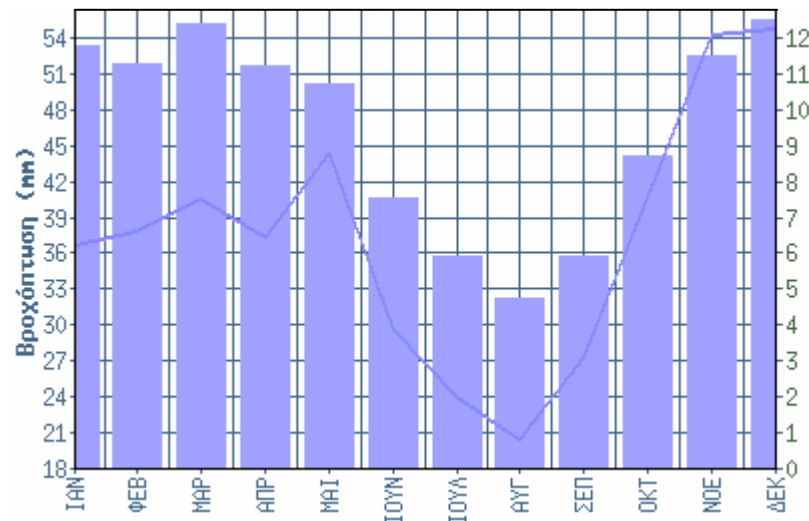
Εικόνα 27. Μέση θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του έτους στην περιοχή του Θερμαϊκού[32]

Από τα ανεμολογικά δεδομένα προκύπτει ότι την ψυχρή περίοδο επικρατούν ξηροί Β και ΒΔ άνεμοι ενώ κατά τη θερμή περίοδο πνέουν Ν και ΝΔ άνεμοι αλλά και συχνά Β και ΒΔ άνεμοι (εικόνα 28)



Εικόνα 28. Ένταση ανέμων κατά τη διάρκεια του έτους στην περιοχή του Θερμαϊκού[32]

Η μέση βροχόπτωση στην περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου είναι στην εικόνα 29.



Εικόνα 29. Μέση βροχόπτωση στην περιοχή του Θερμαϊκού [32]

2.3.2. Κυκλοφορία στο Θερμαϊκό Κόλπο.

Η κυκλοφορία των νερών στο Θερμαϊκό έχει άμεση επίδραση στην ποιότητα των νερών διότι καθορίζει το χρόνο παραμονής των ρύπων στον κόλπο. Η κυκλοφορία στο Θερμαϊκό είναι κυρίως ανεμογενής. Παλιρροϊκά ρεύματα σημαντικής έντασης εμφανίζονται μόνο στο στενό όριο ανταλλαγής μαζών μεταξύ κεντρικού και εξωτερικού κόλπου Θεσσαλονίκης. Σποραδικές ρευματομετρήσεις και ρευματοσκοπήσεις αλλά και χρήση μαθηματικών μοντέλων έχουν βοηθήσει στην κατανόηση της ανεμογενούς κυκλοφορίας. Λιγότερο κατανοητή είναι η κυκλοφορία θαλασσιών μαζών που οφείλεται σε πυκνομετρικές διαφορές [30].

Τα συστήματα κυκλοφορίας δεν είναι στατικά αλλά συνεχώς μεταβάλλονται καθώς επηρεάζονται από τις μετεωρολογικές συνθήκες. Για να υπολογιστεί λοιπόν η διαδρομή ενός ρύπου προς το Αιγαίο αλλά και ο χρόνος παραμονής του στον κόλπο απαιτείται χρήση υπολογιστικού μοντέλου κυκλοφορίας θαλασσιών μαζών. Σε συνδυασμό με το υδροδυναμικό μοντέλο απαιτείται και χρήση μοντέλου ποιότητας νερών.

2.3.3. Ρύπανση και Επιπτώσεις

Οι κατηγορίες ρυπαντικών φορτίων που συμβάλλουν στη μόλυνση του Θερμαϊκού είναι τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά απόβλητα, οι απορροές καλλιεργειών, πετρελαιοειδή και τοξικές ουσίες.

Η ρύπανση του Κόλπου επηρεάζει όλες τις δραστηριότητες των οποίων η άσκηση έχει άμεση ή και έμμεση σχέση με τα νερά του, όπως: αναψυχή, κολύμβηση, άθληση, κατοικία κατά μήκος των ακτών, αλιεία, οστρακοκαλλιέργειες κ.α.

3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Εργαστηριακές Αναλύσεις Χρωμίου

Οι εργαστηριακές αναλύσεις έχουν ως σκοπό να προσδιορίσουν την συγκέντρωση του χρωμίου στα υπάρχοντα δείγματα.

Συγκεκριμένα έγιναν τα εξής:

1. Δειγματοληψία: Έγινε δειγματοληψία ιζήματος του Θερμαϊκού κόλπου από 3 σημεία αρχικά (6/2005) και στη συνέχεια από άλλο ένα σημείο ακόμα (9/2005).

2. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων: Έγινε προσδιορισμός της υγρασίας, του pH, της πυκνότητας, της περιεκτικότητας σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο (Carbon-Hydrogen Nitrogen Analysis-CHN).

3. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμίου (ολικού και εξασθενούς): Τα δείγματα μετά από χώνευση αναλύθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού και εξασθενούς χρωμίου.

4. Κινητικό πείραμα εκρόφησης (Leaching) τύπου batch: ένα από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρωμίου που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με τον χρόνο εκρόφησης από το χώμα, σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασία δωματίου.

5. Πείραμα ισορροπίας σε διαφορετικά pH: το ίδιο δείγμα χρησιμοποιήθηκε και στο πείραμα ισορροπίας για να εξακριβωθεί η συμπεριφορά του χρωμίου σε καταστάσεις με διαφορετικά pH.

3.1.1 Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων από τις περιοχές δειγματοληψίας (ΤΠ16, ΤΠ 19, ΤΠ22 και στη συνέχεια ΤΠ 01) έγινε όπως φαίνεται στην εικόνα 30α.



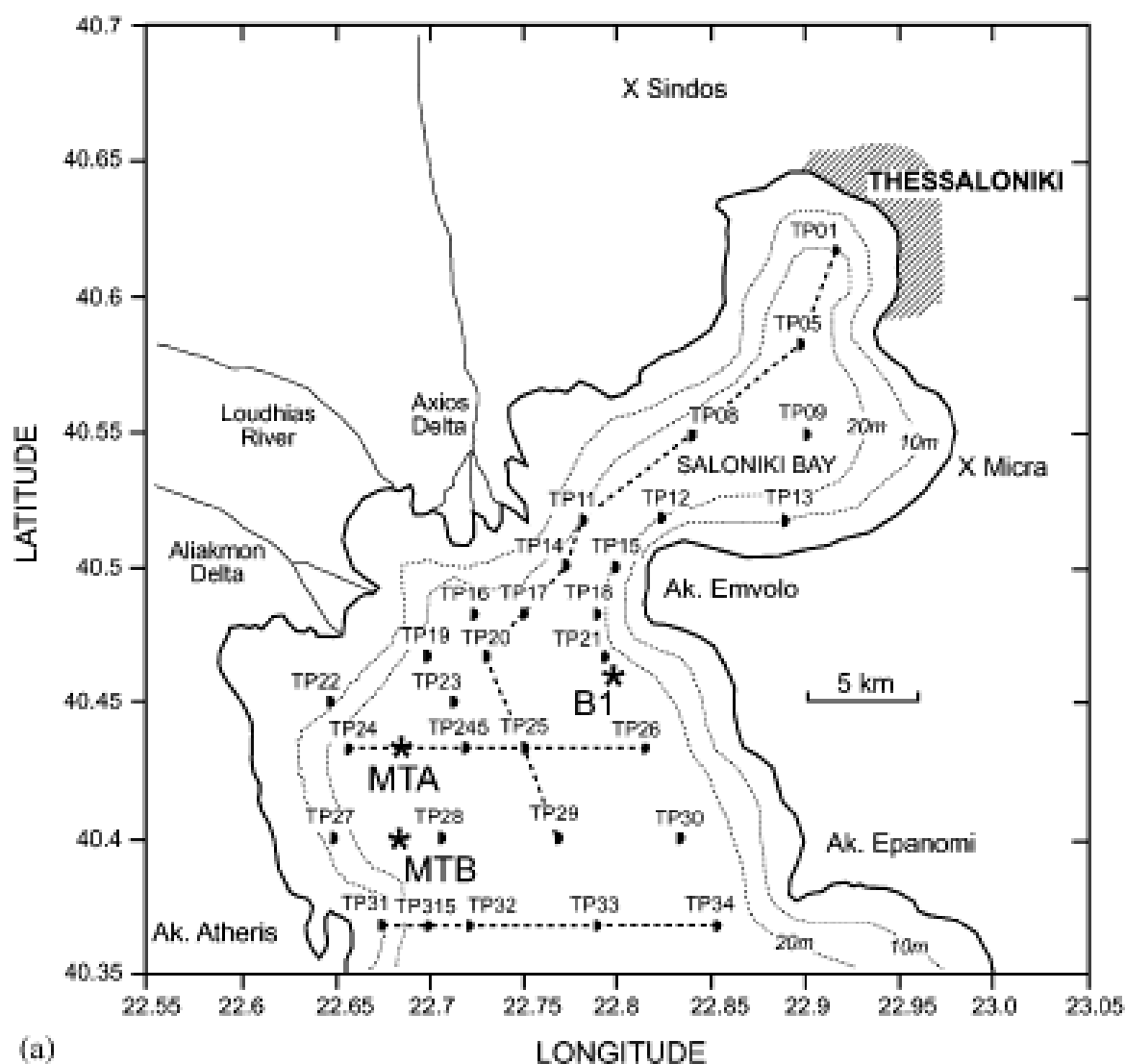
Εικόνα 30. Μηχανικό dredging για τη συλλογή ιζημάτων από τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας του Θερμαϊκού κόλπου (α) και συλλογή νερού από τα σημεία δειγματοληψίας (β).

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε dredger μικρής χωρητικότητας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 30α ενώ παράλληλα με τη συλλογή ιζήματος λάμβανε χώρα και συλλογή δείγματος νερού (για άλλα πειράματα, από άλλη ερευνητική ομάδα) με ειδική συσκευή όπως φαίνεται στην εικόνα 30β. Μετά τη συλλογή των δειγμάτων από τις διάφορες περιοχές τα ιζήματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά πλαστικά δοχεία (εικόνα 31) για τη μεταφορά τους στο εργαστήριο. Η διαδικασία της δειγματοληψίας διήρκεσε 12 ώρες. Η αναχώρηση έγινε από την μαρίνα της Καλαμαριάς στις 7.00 πμ. Η συντήρηση των δειγμάτων έγινε σε χαμηλή θερμοκρασία της τάξης των 3 – 4° C.



Εικόνα 31. Μεταφορά ιζημάτων στα ειδικά πλαστικά δοχεία για τη μεταφορά τους στο εργαστήριο

Τα σημεία δειγματοληψίας θαλασσινού νερού από το Θερμαϊκό κόλπο με σκοπό τον προσδιορισμό και την εκχύλιση χρωμίου για την παρούσα εργασία φαίνονται στην εικόνα 32 και είναι οι περιοχές που αναγράφονται ως ΤΠ 16, ΤΠ 19, ΤΠ 22 και ΤΠ 01.



Εικόνα 32 . Σημεία δειγματοληψίας θαλασσινού νερού από το Θερμαϊκό κόλπο [31]

3.1.2 Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Δείγματος

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν το pH, η υγρασία, η πυκνότητα, το πορώδες, και η CHN (Carbon Hydrogen Nitrogen Analysis). Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά οι μεθοδολογίες των πειραμάτων τους.

3.1.2.1. Όργανα μέτρησης

- **Πεχάμετρο:** Όλες οι μετρήσεις του pH, έγιναν με φορητό πεχάμετρο της εταιρίας Orion, μοντέλο 250A.
- **Ζυγός:** Για την μέτρηση όλων των απαραίτητων ποσοτήτων αντιδραστηρίων για την δημιουργία των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τρεις διαφορετικές τοποθεσίες όπως φαίνεται στο σχήμα 1, με κωδικούς ΤΠ. 16, ΤΠ. 19 και Τ.Π 22. Για το κάθε δείγμα προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά που περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

3.1.2.2. Υγρασία

Ο προσδιορισμός της υγρασίας (περιεχομένου νερού) για τα δείγματα έγινε σύμφωνα με την μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από την μέθοδο αυτή σαν ο λόγος, εκφρασμένος σε ποσοστό, της μάζας του «ελεύθερου νερού» σε μία δεδομένη μάζα υλικού προς την μάζα του στερεού αυτού υλικού.

Μεθοδολογία

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού ξηραίνεται στους 110° C σε κλίβανο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η απώλεια μάζας του

δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση. Ο υπολογισμός της υγρασίας των δειγμάτων γίνεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ Υγρασία} = \frac{[M_{\text{υγρούχματος+δοχείο}} - M_{\text{δοχείου}}] - [M_{\text{ξηρού+δοχείο}} - M_{\text{δοχείου}}]}{[M_{\text{υγρούχματος+δοχείο}} - M_{\text{δοχείου}}]} \times 100$$

3.1.2.3. pH

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με βάση την μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη. Η διαδικασία προσδιορισμού του pH διαφέρει ανάλογα με το είδος του εδάφους του οποίου του pH ζητείται να προσδιοριστεί και συγκεκριμένα ανάλογα αν το έδαφος περιέχει μεγάλη ποσότητα ανθρακικών ή όχι.

Μεθοδολογία

Για την κατάταξη του κάθε εδάφους (δείγματος) στην μία από τις δύο κατηγορίες ακολουθείται η πιο κάτω διαδικασία:

Σε μια μικρή ποσότητα εδάφους προστίθεται μία σταγόνα HCl 1:3. Η παρουσία CaCO₃ υποδεικνύεται από φυσαλίδες ή από αναβρασμό του δείγματος. Αν στο δείγμα δημιουργούνται φυσαλίδες ή αναβρασμός, το δείγμα εδάφους είναι καρστικό. Αν δεν εμφανίζονται φυσαλίδες το έδαφος δεν είναι καρστικό. Μετά από έλεγχο τα δείγματα προέκυψαν ότι τα δείγματα είναι καρστικά

Η διαδικασία που ακολουθείται για την μέτρηση του pH για τα δείγματα αυτά είναι η εξής: Γίνεται προσθήκη 10g δείγματος εδάφους σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 20mL διαλύματος 0,01M CaCl₂. Τα μίγματα αναδεύονται το διάλυμα για 30 λεπτά. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, γίνεται μέτρηση του pH του δείγματος. Ανάμεσα στις μετρήσεις,

γίνεται έλεγχος της ακρίβειας του πεχαμέτρου μετρώντας ένα από τα δύο πρότυπα διαλύματα pH=4 ή pH=7. Σε περίπτωση απόκλισης γίνεται βαθμονόμηση του πεχαμέτρου. Για την εξασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων, για κάθε δείγμα εδάφους λαμβάνονται 2 μετρήσεις pH από δύο ξεχωριστά πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες λαμβάνεται ο μέσος όρος τους, εάν όχι η μέτρηση επαναλαμβάνεται.

3.1.2.4. Πυκνότητα και πορώδες

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται η υγρή και ξηρή πυκνότητα, το ποσοστό κενών, το πορώδες και η ειδική βαρύτητα ενός ακατέργαστου υλικού. Στην παρούσα εργασία έγινε προσδιορισμός μόνο της ξηρής πυκνότητας και του πορώδους των δειγμάτων.

Μεθοδολογία

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας γίνεται βάσει των ογκομετρικών και βαρυτικών σχέσεων (Bowles, 1986). Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος, ξηραίνεται στους 60°C σε κλίβανο για 24 ώρες και κοσκινίζεται με κόσκινο 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται. Η ξήρανση στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται στους 110°C με κίνδυνο όμως εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών, αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία. Βαθμονομείται ένα beaker σε γνωστό όγκο (200, 100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό γνωστού όγκου. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του beaker και πληρώνεται με έδαφος μέχρι τον επιθυμητό όγκο, στη συγκεκριμένη περίπτωση μέχρι τα 50ml. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του εδάφους. Στη συνέχεια προστίθεται νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, διακόπτεται η προσθήκη νερού. Καταγράφεται ο όγκος του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος καθώς και το υγρό βάρος του δείγματος.

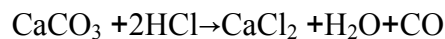
Οι σχέσεις βάσει των οποίων υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους είναι οι εξής:

$$\text{Ξηρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

3.1.2.5. CHN (CARBON HYDROGEN NITROGEN ANALYSIS)

Η ανάλυση αυτή έγινε για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητα των δειγμάτων αυτών σε άνθρακα, και συγκεκριμένα σε ανόργανο άνθρακα (CaCO_3). Η προετοιμασία της μεθόδου περιλαμβάνει κονιορτοποίηση μικρής ποσότητας του δείγματος (1-2 g) και εισαγωγή της ποσότητας αυτής σε ειδικές κυψελίδες του οργάνου προς μέτρηση. Η τιμή αυτή που προέκυψε για τον άνθρακα, συμπεριλαμβάνει τόσο τον οργανικό όσο και τον ανόργανο άνθρακα. Για να διαπιστωθεί το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Μία ποσότητα χώματος περίπου 4 g, αντέδρασε με υδροχλωρικό οξύ 20%(v/v), έως ότου όλο το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια, αφού αντιδράσει όλη η υπάρχουσα ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου και σταματήσουν να υπάρχουν φυσαλίδες διοξειδίου του άνθρακα, το διάλυμα ξηραίνεται σε φούρνο και στο ξηρό δείγμα γίνεται ξανά η μέτρηση CHN.

3.1.3 Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμίου (ολικού και εξασθενούς)

3.1.3.1 Σύστημα Χώνευσης Microwave 3000

Για την μέτρηση του ολικού χρωμίου των ιζημάτων, απαραίτητη είναι η προηγούμενη χώνευσή τους, για την εξαγωγή όλων των μορφών του χρωμίου στην υδατική φάση. Για την χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 3051 A της EPA. Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για χώνευση εδαφών, ιζημάτων και ελαίων σε διάλυμα οξέων, υποβοηθούμενη από τεχνολογία μικροκυμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα χώνευσης με μικροκύματα Microwave 3000 (εικόνα 33).



Εικόνα 33. Multiwave 3000 – Microwave Sample Preparation Platform System

Ο χωνευτής Multiwave 3000 είναι ισχύος 1400W, και αποτελείται από τον ρότορα, τα vessel, και τον αισθητήρα (εικόνα 33) Το σύστημα εξασφαλίζει τον συνεχή έλεγχο των συνθηκών που επικρατούν μέσα στα vessel (εικόνες 34,35), μέσω ενός vessel αναφοράς στο οποίο μέσα υπάρχει ένας αισθητήρας, που ελέγχει συνεχώς την πίεση και την θερμοκρασία του συστήματος κατά την διεξαγωγή της χώνευσης. Με τον τρόπο αυτό

εξασφαλίζονται διεργασίες με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση καθώς επίσης παρέχεται προστασία από υπερθέρμανση ή υπερβολική αύξηση της πίεσης.



Εικόνα 34. Τα vessel και ο αισθητήρας του Microwave 3000



Εικόνα 35. Τα vessel με δείγματα και το vessel αναφοράς με τον αισθητήρα, τοποθετημένα μέσα στο ρότορα.

Το σύστημα Microwave 3000, έχει ενσωματωμένο λογισμικό το οποίο παρέχει την δυνατότητα επιλογής ανάμεσα σε πλήθος μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων μεθόδων της EPA, καθώς επίσης δίνει την δυνατότητα δημιουργίας καινούριων μεθόδων. Ο χειρισμός του συστήματος γίνεται από μία απλή οθόνη, μέσω της οποίας γίνονται οι επιλογές του συστήματος, η παρακολούθηση της διεξαγωγής της χώνευσης, η συλλογή δεδομένων καθώς και λειτουργίες βαθμονόμησης.

3.1.3.2 Μεθοδολογία – Τρόποι μέτρησης Χρωμίου

3.1.3.2.1 Μέθοδος 3051A EPA – Χώνευση ιζήματος

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για η χώνευση εδαφών, ιζημάτων, λυμάτων και ελαίων για την ταυτοποίηση πολλών μετάλλων συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου σε διαλύματα οξέων όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακα 12. Μέταλλα τα οποία περιλαμβάνει η μέθοδος 3051A EPA

Element		CASRN ^a
Aluminum	(Al)	7429-90-5*
Antimony	(Sb)	7440-36-0*
Arsenic	(As)	7440-38-2
Barium	(Ba)	7440-39-3*
Beryllium	(Be)	7440-41-7*
Boron	(B)	7440-42-8
Cadmium	(Cd)	7440-43-9
Calcium	(Ca)	7440-70-2
Chromium	(Cr)	7440-47-3*
Cobalt	(Co)	7440-48-4
Copper	(Cu)	7440-50-8
Iron	(Fe)	7439-89-6*
Lead	(Pb)	7439-92-1
Magnesium	(Mg)	7439-95-4*
Manganese	(Mn)	7439-96-5
Mercury	(Hg)	7439-97-6
Molybdenum	(Mo)	7439-98-7
Nickel	(Ni)	7440-02-0
Potassium	(K)	7440-09-7
Selenium	(Se)	7782-49-2
Silver	(Ag)	7440-22-4*
Sodium	(Na)	7440-23-5
Strontium	(Sr)	7440-24-6
Thallium	(Tl)	7440-28-0
Vanadium	(V)	7440-62-2*
Zinc	(Zn)	7440-66-6

^aChemical Abstract Service Registry Number

Περίληψη της μεθόδου

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα περίπου 0.5 g εκχυλίζεται και / ή διαλύεται σε 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος ή εναλλακτικά σε 9 ml πυκνού νιτρικού οξέος και 3 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος για 10 λεπτά με τη βοήθεια θέρμανσης σε μικροκύματα (microwave heating) στην κατάλληλη συσκευή (π.χ microwave 3000). Το δείγμα και το οξύ (ή τα οξέα) τοποθετούνται στα vessels τα οποία είναι κατασκευασμένα από PFA, TFM ή quartz και αφού σφραγιστούν θερμαίνονται στην συσκευή μικροκυμάτων. Αφού κρυώσουν το περιεχόμενο των vessels φιλτράρονται, φυγοκεντρούνται ή αφήνονται να καθιζάνουν και στη συνέχεια το δείγμα αναλύεται με την κατάλληλη μέθοδο,

Απαραίτητα αντιδραστήρια

- Πυκνό νιτρικό οξύ
- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ

Διαδικασία

- Ζυγίζονται τα vessels, τα καπάκια και η βαλβίδα πριν την χρήση.
- Ζυγίζονται 0,5gr καλά αναμεμιγμένου δείγματος με ακρίβεια χιλιοστού και τοποθετούνται μέσα στο vessel.
- Προστίθενται $10 \pm 0,1$ mL νιτρικού οξέος. Το δείγμα χρώματος με το οξύ αντιδρούν και αφού τελειώσει η αντίδραση κλείνει το vessel και ζυγίζεται. Τα vessel τοποθετούνται στο χωνευτή και μπορεί να αρχίσει η χώνευση, η οποία διαρκεί 30 λεπτά.
- Αφού τελειώσει η χώνευση και αφού τα vessels αφεθούν να κρυώσουν για 5 λεπτά, ζυγίζονται. Αν το βάρος του οξέως και του δείγματος έχει ελαττωθεί περισσότερο από 10% του αρχικού βάρους, το δείγμα απορρίπτεται και πρέπει να προσδιοριστεί ο λόγος απώλειας βάρους.
- Η διαδικασία ολοκληρώνεται με το άνοιγμα των vessel και την εξαγωγή τυχόν αερίων. Το δείγμα μεταφέρεται σε καθαρό φιαλίδιο. Εάν το δείγμα περιέχει

στερεά τα οποία μπορεί να αποτελέσουν παρεμβολή για την μέτρηση θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός των φάσεων με φυγοκέντρηση, καθίζηση ή φίλτρωση.

Διαδικασία χώνευσης

Η διεξαγωγή της χώνευσης με τη χρήση του συστήματος Microwave 3000 περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Επιλέγεται από την οθόνη του οργάνου και το κύριο μενού, την Βιβλιοθήκη (Library) με τις μεθόδους που έχει το όργανο.
- Επιλέγεται η μέθοδος 3051A της EPA.
- Το σύστημα, βάσει της επιλογής που έγινε, γνωρίζει τα ml των αντιδραστηρίων που απαιτούνται καθώς και το βάρος του δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Συγκεκριμένα απαιτούνται 0,5gr δείγματος και 10mL νιτρικού οξέος.
- Αφού τοποθετηθούν οι σωστές ποσότητες των αντιδραστηρίων και του δείγματος στον κάθε άσπρο κύλινδρο, οι κύλινδροι τοποθετούνται μέσα στο κατάλληλο σκεύος (vessel). Τα δείγματα εισάγονται ανά τέσσερα, ένα εκ των οποίων είναι τυφλό (blank) δηλαδή περιέχει μόνο 10mL HNO₃. Το τυφλό δείγμα τοποθετείται στην θέση 1, όπου είναι ο αισθητήρας.
- Τα vessels τοποθετούνται σε αντιδιαμετρικές θέσεις μέσα στον ρότορα και αφού κλείσουν πολύ καλά οι βαλβίδες εξαερισμού, μπορεί να αρχίσει η διαδικασία της χώνευσης, πατώντας το Start από το Menu της οθόνης του οργάνου. Η τοποθέτηση των vessel γίνεται με αυτόν τον τρόπο γιατί έτσι εξασφαλίζεται ισοστάθμιση της ενέργειας καθώς η απορροφούμενη ενέργεια μικροκυμάτων είναι ανάλογη προς την ολική μάζα του κενού (Kingston et al, 1988).
- Αφού τελειώσει η χώνευση, μεταφέρεται ο ρότορας σε απαγωγό, όπου γίνεται η αποσυμπίεση των vessels. Στη συνέχεια ανοίγονται τα vessels και λαμβάνεται το περιεχόμενο τους. Για την λήψη ολόκληρης της ποσότητας, ξεπλένεται το καπάκι με απιονισμένο νερό, όπως και ο άσπρος κύλινδρος.

- Το λαμβανόμενο δείγμα φιλτράρεται με φίλτρα 0,45mm, και χρησιμοποιείται για περαιτέρω ανάλυση. Λόγω του ότι η μέθοδος με την οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση του χρωμίου απαιτεί το pH να είναι 4,5 – 9, προστέθηκε στα δείγματα μικρή ποσότητα NaOH, για την ρύθμιση του pH. Κατά την διαδικασία αυτή, παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα δημιουργία κατακρημνίσεων χρώματος κόκκινου όταν το pH γινόταν μεγαλύτερο από 1.5, οι οποίες πιθανότατα προέρχονται από αντιδράσεις των αργλικών ή του σιδήρου που περιέχονταν στο αρχικό δείγμα εδάφους. Λόγω της έντονης ύπαρξης των κατακρημνίσεων αυτών, το κάθε δείγμα αρχικά διηθήθηκε από φίλτρο 0,45mm με Buchner και στη συνέχεια διηθήθηκε ξανά με φίλτρα 0,45mm χειρωνακτικά. Το διήθημα αραιώθηκε στα 10mL με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκε στο ψυγείο.

3.1.3.2.2 Αλκαλική χώνευση (Alkaline Digestion) για το εξασθενές χρώμιο- Μέθοδος 3060A EPA

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την αλκαλική χώνευση (Alkaline Digestion) με σκοπό την εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) το οποίο βρίσκεται σε διαλυτή μορφή, προσροφημένο ή σε αδιάλυτη μορφή σε εδάφη, ιζήματα, λύματα ή υγρά απόβλητα. Για τον προσδιορισμό του ολικού εξασθενούς χρωμίου σε μία στερεή μήτρα (solid matrix) πρέπει να ικανοποιούνται τρία κριτήρια:

1. Το υγρό που εκχυλίζεται πρέπει να διαλυτοποιεί όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου
2. Οι συνθήκες της εκχύλισης δεν πρέπει να προάγουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τρισθενές (Cr(III)).
3. Η μέθοδος δεν πρέπει να προκαλεί οξείδωση του σε τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)) σε εξασθενές.

Σημειώνεται ότι σε συνθήκες αλκαλικού περιβάλλοντος μειώνονται τόσο η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου όσο και η οξείδωση του τρισθενούς.

Περίληψη της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί αλκαλικές συνθήκες για την διαλυτοποίηση τόσο αδιάλυτων όσο και διαλυτών ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου, σε δείγματα στερεών αποβλήτων. Το pH πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά κατά την διάρκεια της χώνευσης.

Το δείγμα χωνεύεται (digested) σε διάλυμα 0.28 M Na_2CO_3 / 0.5 M NaOH και θερμαίνεται στους 90-95°C για 60 λεπτά για την διαλυτοποίηση του εξασθενούς χρωμίου και τη σταθεροποίηση του για να μην αναχθεί σε τρισθενές χρώμιο.

Η αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου με διφαινυλ-καρβαζίδιο είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την ανάλυση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου στην αλκαλική χώνευση.

Απαραίτητα αντιδραστήρια

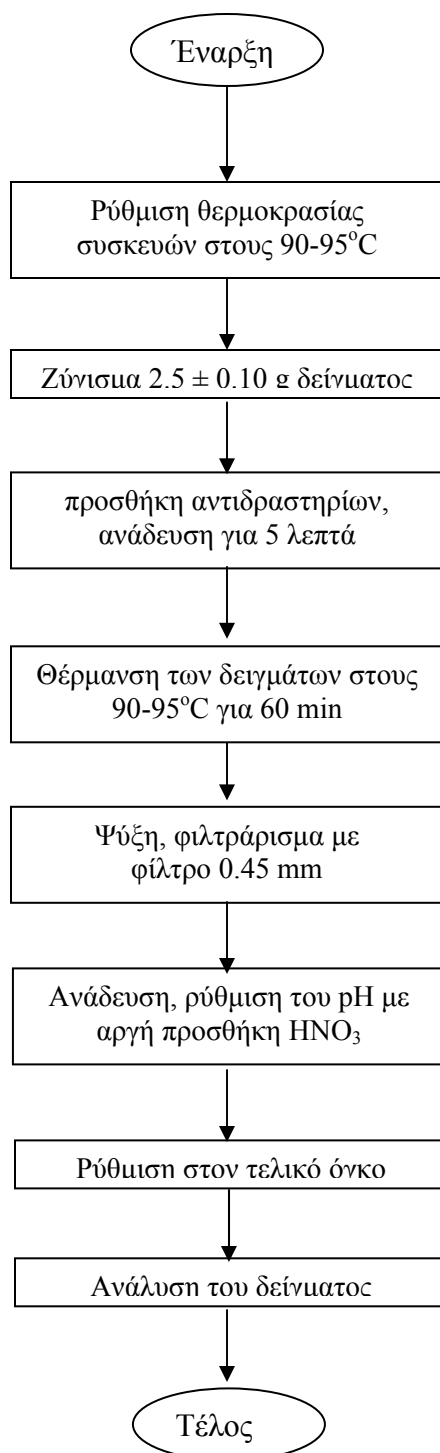
1. 0,5 M HNO_3
2. Na_2CO_3 , άνυδρο
3. NaOH
4. MgCl_2 , άνυδρο
5. Διαλύματα φωσφορικών:
 - i. K_2HPO_4
 - ii. KH_2PO_4
 - iii. Διάλυμα 0.5M K_2HPO_4 / 0.5M KH_2PO_4 σε pH 7.0
6. PbCrO_4
7. Διάλυμα χώνευσης (digestion solution): Σε ένα διάλυμα ενός λίτρου περιέχονται 20.0 g NaOH και 30.0 Na_2CO_3 . Το pH πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 11.5
8. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100mg/l Cr(VI))
9. Matrix spiking solution (100mg/l Cr(VI))

Διαδικασία

- Ρύθμιση της θερμοκρασίας σε όλες τις συσκευές που θα χρησιμοποιηθούν στους 90-95°C.
- Προσθήκη $2,5 \pm 0.10\text{g}$ δείγματος στο ειδικό δοχείο (vessel) όγκου 250 ml/

- Προσθήκη 50 ml \pm 1 ml διαλύματος χώνευσης (digestion solution-αντιδραστήριο 7) σε κάθε δείγμα και προσθήκη 400mg MgCl_2 και 0.5 ml διαλύματος φωσφορικών 1.0M (αντιδραστήριο 5.iii)
- Ανάδευση των δειγμάτων για 5 λεπτά
- Θέρμανση των δειγμάτων στους 90-95 °C και στη συνέχεια θέρμανση τους στην ίδια θερμοκρασία υπό ανάδευση για 60 λεπτά.
- Βαθμιαία ψύξη των δειγμάτων μέχρι να φτάσουν στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια διήθηση τους με φίλτρα 0,45mm.
- Ρύθμιση του pH.
- Μεταφορά των δειγμάτων σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml και ρύθμιση του όγκου στα 100 ml. Στο στάδιο αυτό απαιτείται πολύ καλή ανάδευση.
- Τα δείγματα αναλύονται με την κατάλληλη μέθοδο.

Τα στάδια της μεθόδου περιγράφονται επιγραμματικά στο σχήμα που ακολουθεί:



3.1.4 Ανάλυση των δειγμάτων

Συλλέχθηκε ίζημα από τον Θερμαϊκό κόλπο και διεξήχθησαν μία σειρά πειραμάτων με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς του χρωμίου στην υδατική φάση. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν έγινε προσδιορισμός του ολικού του εξασθενούς χρωμίου. Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές το λεπτό και σε θερμοκρασία δωματίου.

3.1.4.1 Υπολογισμός καμπύλης βαθμονόμησης

3.1.4.1.1 Εξασθενές χρώμιο

Για τον υπολογισμό της καμπύλης βαθμονόμησης του εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκε η απορρόφηση πρότυπου διαλύματος χρωμίου χρησιμοποιώντας την 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method η οποία εφαρμόζεται σε συγκεντρώσεις 0 – 0,6 mg/l οπότε θα έχουν ανάλογες συγκεντρώσεις.

3.1.4.1.2 Ολικό χρώμιο

Για τον υπολογισμό της καμπύλης βαθμονόμησης του ολικού χρωμίου μετρήθηκε η απορρόφηση πρότυπου διαλύματος χρωμίου χρησιμοποιώντας την Alkaline Hypobromite Oxidation Method η οποία και αυτή εφαρμόζεται σε συγκεντρώσεις 0 – 0,6 mg/l.

3.1.4.2 Κινητικό πείραμα εκρόφησης (Leaching) τύπου batch

Τα σημεία της δειγματοληψίας είναι τρία αλλά η επεξεργασία έγινε μόνο στο ένα από αυτά καθώς το δείγμα συλλέχθηκε κοντά στο δέλτα του Αλιάκμονα ο οποίος παρουσιάζει έντονο πρόβλημα παρουσίας αποβλήτων. Στο κινητικό πείραμα οι μετρήσεις χρωμίου γίνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Τοποθετήθηκε σε δοχεία των 50 ml 5 g χώμα αποξηραμένο και συμπληρωνόταν με 0.1 N NaNO_3 . Το pH διατηρούνταν σταθερό στο $8,3 \pm 0,4$. Σκοπός του κινητικού πειράματος είναι η μελέτη εκρόφησης του χρωμίου που βρίσκεται στο ίζημα σε σχέση με το χρόνο σε συνθήκες ανάδευσης, σταθερού pH και σταθερής θερμοκρασίας (20°C). Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού δείχνουν το ποσοστό του χρωμίου το οποίο εκροφάται αλλά και το χρόνο που η διεργασία της εκρόφησης φτάνει σε σταθερή κατάσταση. Για το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν 11 διαλύματα με τα συστατικά 5 gr χώμα σε 50 ml NaNO_3 0.1 N (το NaNO_3 χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης). Η λήψη δειγμάτων προβλεπόταν για 10 μέρες. Την πρώτη μέρα λήφθηκαν 2 δείγματα καθώς υπήρξε ταχύτερη μεταβολή της συγκέντρωσης η οποία σταθεροποιείται με την πάροδο του χρόνου. Στη συνέχεια λήφθηκαν δείγματα μετά από 24 ώρες. Αναλυτικά η διαδικασία έχει ως εξής:

- Τοποθετήθηκε στο φούρνο μεγάλη ποσότητα ιζήματος ούτως ώστε να αποξηρανθεί εντελώς. Ο χρόνος αποξήρανσης διήρκεσε περίπου 1 ημέρα. Έπειτα, σε κάθε ένα από τα 11 δοχεία των 50 ml που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα, προστέθηκαν 5 g χώματος και έγινε η συμπλήρωση με NaNO_3 .
- Ακολουθεί η ρύθμιση των pH. Ανάλογα με την μέτρηση του pH που λάμβανε χώρα, χρησιμοποιούνταν οξύ ή βάση ούτως ώστε να πλησίαζε το επιθυμητό pH. Η βάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.1 N NaOH και το οξύ 0.1 N HCL . Επιλέχθηκε αραιωμένο οξύ και αραιωμένη βάση γιατί επηρεάζουν πολύ εύκολα το pH ενός διαλύματος. Οπότε χρησιμοποιούνταν ότι ήταν απαραίτητο αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες.
- Έπειτα τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μηχανικό αναδευτήρα εντός επωαστικού κλιβάνου στους 20°C . Η διάρκεια αυτού του κινητικού ήταν 10 μέρες και κάθε μέρα έπρεπε να διασφαλιστεί η σταθερότητα του pH του εκάστοτε δείγματος. Σε

περίπτωση που παρατηρούνταν αλλαγές στο pH, γινόταν προσαρμογή του, τοποθετώντας τον ανάλογο ρυθμιστικό παράγοντα και πάλι σε ελάχιστες ποσότητες, δηλαδή οξύ ή βάση.

- Για να γίνει μέτρηση χρωμίου έπρεπε το διάλυμα να ήταν διαυγές, με το ίζημα να διαχωρίζονταν τέλεια από την υδατική φάση. Κάτι τέτοιο από μόνο του όμως δεν ήταν εφικτό οπότε για να επιτευχθεί, χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα της φυγοκέντρου που βοηθά στο να γίνει διαχωρισμός του ιζήματος από το υγρό διάλυμα.
- Είναι απαραίτητη αυτή η διαδικασία γιατί για να μετρηθεί χρώμιο χρειάζεται να γίνουν διηθήσεις ούτως ώστε τα διαλύματα να μην έχουν υπολείμματα ιζήματος με σκοπό να γίνουν σωστά οι μετρήσεις.
- Οι μετρήσεις του χρωμίου έγιναν με δύο μεθόδους:
1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method για το εξασθενές και για το ολικό χρώμιο χρησιμοποιήθηκε η Alkaline Hypobromite Oxidation Method από το Procedures manual DR/2010 Spectrophotometer της Hach Company 1996-2000.

3.1.4.3 Πείραμα ισορροπίας

Τελειώνοντας το κινητικό πείραμα προκύπτει ότι μετά την πάροδο 4 ημερών το σύστημα έχει επέλθει σε ισορροπία. Στο πείραμα αυτό μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του χρωμίου στο διάλυμα συναρτήσει τεσσάρων διαφορετικών τιμών pH (συγκεκριμένα σε pH 5.5, 6.5, 7.5, 8.5). Για κάθε pH χρησιμοποιήθηκαν 3 διαλύματα για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια συστατικά με το κινητικό, 5g ξηρού δείγματος και 50 ml διαλύματος NaNO_3 0.1 N. Ο τρόπος δειγματοληψίας είναι ο ίδιος με του κινητικού μόνο που εδώ μετά την πάροδο 4 μερών λαμβάνονται όλα τα δείγματα την ίδια χρονική στιγμή. Αναλυτικά η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Προσδιορισμός αρχικής συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στο ίζημα
2. Ξήρανση του δείγματος για περίπου 24 ώρες
3. Προσθήκη, σε δοχείο των 50 ml, 5g του ξηρού δείγματος και διαλύματος NaNO_3 0,1N μέχρι τα 50 ml.
Υποσημείωση: Για κάθε ένα ξεχωριστό pH κατασκευάζονται 3 δείγματα.
4. Ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή με προσθήκη διαλύματος NaOH 0.1 N ή HCl 0.1 N.
5. Τοποθέτηση των δειγμάτων σε μηχανικό αναδευτήρα εντός επωαστηκού κλιβάνου στους 20°C για 4 μέρες και διατήρηση, με μέτρηση και ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή 2 φορές τη μέρα.
6. Φυγοκέντρηση των δειγμάτων για 15 λεπτά και διήθηση.

Μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου με την 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method

3.1.5 Έλεγχος ποιότητας – Έλεγχος αξιοπιστίας

Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από όλων των ειδών τις μετρήσεις που θα αναλυθούν παρακάτω, εκτελέστηκε έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA. Συγκεκριμένα:

➤ Βαθμονόμηση οργάνων

Το όργανο βαθμονομείται καθημερινά ή μια φορά κάθε 24 ώρες. Κάθε φορά το όργανο πρέπει να βαθμονομείται με τουλάχιστον τρία πρότυπα βαθμονόμησης. Η ώρα και η ημερομηνία της βαθμονόμησης πρέπει να καταγράφονται στο αρχείο όπου κρατούνται τα δεδομένα των αναλύσεων. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονται με σταδιακή αραιώση ενός πρότυπου διαλύματος κατά την διάρκεια της ανάλυσης.

➤ **Συνεχής επαλήθευση βαθμονόμησης:**

Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ένα εξωτερικό QC δείγμα πρέπει να αναλυθεί με συχνότητα 10%.

➤ **Αρχική βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα και συνεχή επαλήθευση βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα:**

Από το σύνολο των δειγμάτων πρέπει να αναλυθεί ένα τυφλό διάλυμα βαθμονόμησης, αμέσως μετά από κάθε αρχική και συνεχή επαλήθευση βαθμονόμησης, με συχνότητα 10%. Το τυφλό πρέπει να αναλυθεί στην αρχή της ανάλυσης, πριν από οποιοδήποτε άλλο δείγμα και μετά από το τελευταίο δείγμα που αναλύεται.

➤ **Ανάκτηση Spike δειγμάτων:**

Η spike ανάλυση δειγμάτων παρέχει πληροφορίες για την επίδραση της μήτρας (matrix) των δειγμάτων στη μεθοδολογία μέτρησης. Τουλάχιστον μια spike ανάλυση δειγμάτων πρέπει να πραγματοποιηθεί σε κάθε ομάδα με παρόμοιο τύπο δειγμάτων (συνήθως κάθε 10 δείγματα) και εύρος συγκέντρωσης ή για κάθε SDG. Η ανάκτηση δίνεται από τον τύπο:

$$R = \frac{C_s - C}{S} \times 100$$

όπου:

C_s : η συγκέντρωση του spike δείγματος μετά την ανάλυση

C : η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος μετά την ανάλυση

S : ισοδύναμο συγκέντρωσης του προστιθέμενου spike.

Ο όγκος του spike δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 1% του όγκου των δειγμάτων. Η ανάκτηση του **spike** πρέπει να είναι μέσα στο εύρος του 75% με 125%.

➤ **Διπλή Ανάλυση δειγμάτων:**

Ένα διπλό δείγμα πρέπει να αναλυθεί κάθε 10 δείγματα. Η σχετική διαφορά επί τοις εκατό (RPD) υπολογίζεται ως εξής:

$$RPD = \frac{(C - CD)}{(C + CD)/2}$$

όπου:

C: η συγκέντρωση του δείγματος που αναλύθηκε,

CD: η συγκέντρωση του αντιγράφου του δείγματος

Για αποδοχή των αποτελεσμάτων θα πρέπει $RPD < 20\%$

➤ **Όριο ανίχνευσης μεθόδου (Method Detection Limit, MDL):**

Το όριο ανίχνευσης μεθόδου (MDL) υπολογίζεται από επτά επαναληπτικές αναλύσεις ενός δείγματος με μια συγκέντρωση που υπερβαίνει πέντε φορές το ονομαστικό όριο ανίχνευσης.

Το MDL υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$MDL = t \cdot S$$

όπου $t=3.143$ είναι η τιμή Student για ένα 99% επίπεδο εμπιστοσύνης, με $n=7$, και S είναι η σταθερή τυπική απόκλιση των δειγμάτων .

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τριών δειγμάτων τα οποία λήφθηκαν από τη περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου και συγκεκριμένα από της τοποθεσίες ΤΠ 16, ΤΠ 19 και ΤΠ 22 οι οποίες φαίνονται στην εικόνα 32 σε προηγούμενη παράγραφο. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν τα παρακάτω:

1. Φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων

- Υγρασία
- pH
- Ξηρή πυκνότητα και πορώδες
- Κοκκομετρική κατανομή
- Ποσότητα C, H και N (CHN analysis)

2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης εξασθενούς και ολικού χρωμίου

- Συγκέντρωση στα ιζήματα
- Πειράματα εκχύλισης (Leaching)

Για το προσδιορισμό των παραπάνω τα τρία δείγματα επεξεργάζονται ανάλογα με την τεχνική και το μέγεθος το οποίο είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί. Μικρές ποσότητες από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων. Όσον αφορά το δείγμα ΤΠ 01, δεν έγιναν οι παραπάνω αναλύσεις σε αυτό γιατί δεν είχε γίνει η δειγματοληψία σε εκείνη την περιοχή, την περίοδο που έγιναν αυτά τα πειράματα. Αφότου καταναλώθηκαν τα δείγματα, έγινε νέα δειγματοληψία οπότε το δείγμα ΤΠ 01 χρησιμοποιήθηκε μόνο για τις αναλύσεις εξασθενούς χρωμίου λόγω κατανάλωσης των υπόλοιπων δειγμάτων.

4.1. Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών δειγμάτων

4.1.1. Υγρασία

Για το προσδιορισμό των παραπάνω τα τρία δείγματα ξηραίνονται για 21 ώρες στους 105°C. Ενδιάμεσα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για να γίνει επιβεβαίωση ότι η μάζα σταθεροποιείται, και αυτό συμβαίνει μετά την πάροδο 21 ωρών. Το βάρος των δοχείων (beaker) που χρησιμοποιήθηκαν για τη ξήρανση, το βάρος των δοχείων μαζί με τα δείγματα πριν και μετά την ξήρανση φαίνονται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13. Βάρος δοχείων και δειγμάτων για τη διαδικασία ξήρανσης των δειγμάτων

Τοποθεσία	Βάρος δοχείου (g)	Βάρος δοχείου με δείγμα (g)	Βάρος δοχείου με δείγμα μετά τη ξήρανση (g)
ΤΠ 16	133, 2	213, 8	162, 8
ΤΠ 19	104,4	174,8	133, 8
ΤΠ 22	110,0	190,9	142, 3

Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση.

Η υγρασία των τριών δειγμάτων κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα με το δείγμα που λήφθηκε από το σημείο Τ.Π 16 να παρουσιάζει μέγιστη τιμή υγρασίας, 63% ενώ τα δείγματα που λήφθηκαν από τα σημεία Τ.Π 19 και Τ.Π 22 έχουν υγρασία 57.9 % και 60% αντίστοιχα.

4.1.2. Υπολογισμός pH

Στη παρούσα εργασία λόγω της μικρής διάθεσης δείγματος έγιναν ορισμένες τροποποιήσεις στη μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 4.1.2, τροποποιώντας τις ποσότητες δείγματος και διαλύματος CaCl_2

Το pH των τριών δειγμάτων φαίνεται να είναι ελαφρά αλκαλικό αφού για όλα τα δείγματα κυμαίνεται γύρω στη τιμή 8. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα που λήφθηκε από το σημείο 16 (δείγμα 1) έχει την μικρότερη τιμή pH, 7.72 έναντι των άλλων δυο, ενώ το δείγμα που λήφθηκε από το σημείο 19 (δείγμα 2) έχει τη μέγιστη τιμή pH, 8.07. Τέλος, το δείγμα που λήφθηκε από το σημείο 22 έχει τιμή pH 7.97, πολύ κοντά στην τιμή του δείγματος 2. Η τιμή του pH στα τρία δείγματα αναμένεται να είναι διαφορετική λόγω του ότι τα δείγματα λήφθηκαν από διαφορετικές περιοχές. Καθώς το pH επηρεάζεται από τη παρουσία των διαφόρων συστατικών, από τη κυκλοφορία του νερού στην κάθε περιοχή ή την ανάμειξη του με άλλα ρεύματα (για παράδειγμα ανάμειξη με κάποιο ποτάμι), παρουσιάζεται μικρή απόκλιση στις τιμές στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας.

4.1.3. Ξηρή πυκνότητα και πορώδες

Για τον υπολογισμό της ξηρής πυκνότητας και του πορώδους χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα (μετά από τη ξήρανση) στο οποίο γίνεται προσθήκη απιονισμένου νερού. Πρέπει επίσης να είναι γνωστή η μάζα του δοχείου (beaker) που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση και για το λόγο αυτό ζυγίζονται πριν τη προσθήκη του νερού και του δείγματος.

Αρχικά γίνεται προσθήκη στα δοχεία το απιονισμένο νερό και δεδομένου ότι η πυκνότητα του απιονισμένου νερού είναι 1 g/ml ισχύει ότι $1\text{g H}_2\text{O}=1\text{ml H}_2\text{O}$. Επομένως, ως όγκο δοχείου (V_{beaker}) θεωρείται το άθροισμα της μάζας του δοχείου συν τη μάζα του νερού που προστίθεται.

Το βάρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση, ο όγκος του δοχείου καθώς και το βάρος των δοχείων δίνονται στον πίνακα 14.

Πίνακας 14. Βάρος δοχείων και δειγμάτων για τη διαδικασία ξήρανσης των δειγμάτων

Τοποθεσία	Βάρος ξηρού δείγματος + δοχείου (g)	Όγκος H ₂ O (ml)	Βάρος Δοχείου (g)
	$M_{\text{dry soil} + \text{beaker}}$		M_{beaker}
ΤΠ 16	51,7	20	27,3
ΤΠ 19	49,0	20	27,3
ΤΠ 22	50,5	20	27,3

Τα τρία δείγματα παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές ξηρής πυκνότητας. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 1 η ξηρή πυκνότητα υπολογίστηκε στα 0.97 ενώ για το δείγμα 2 υπολογίστηκε στα 0.99, ενώ χαμηλότερη τιμή ξηρής πυκνότητας, 0.91, βρέθηκε να έχει το δείγμα 3. Ταυτόχρονα με τον υπολογισμό της ξηρής πυκνότητας μπορεί να γίνει και ο υπολογισμός του πορώδους, δηλαδή του ποσοστού των διακένων που υπάρχουν στο κάθε δείγμα. Το πορώδες εκφράζεται ως το ποσοστό επί τοις εκατό των διακένων που υπάρχουν στο κάθε δείγμα.

Η τιμή του πορώδους για τα τρία δείγματα παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις. Μέγιστη τιμή πορώδους, 67%, υπολογίστηκε στο δείγμα 1, ενώ στο δείγμα 2 παρατηρείται μικρότερη τιμή 65%. Τέλος σημαντική διαφοροποίηση στην τιμή του πορώδους εμφανίζει το δείγμα 3 με τιμή 59% σημαντικά μικρότερη (περίπου κατά 10%) από τα άλλα δύο δείγματα. Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH, υγρασίας, πυκνότητας και πορώδους των δειγμάτων.

Πίνακας 15. Αποτελέσματα μετρήσεων

physical and chemical characterization		
pH	ΤΠ 16	7.72
	ΤΠ 19	8.07
	ΤΠ 22	7.97
Υγρασία	ΤΠ 16	63%
	ΤΠ 19	57.90%
	ΤΠ 22	60%
Ξηρή Πυκνότητα	ΤΠ 16	0.97
	ΤΠ 19	0.99
	ΤΠ 22	0.91
Πορώδες	ΤΠ 16	67%
	ΤΠ 19	65%
	ΤΠ 22	59%

4.1.4. CHN (CARBON HYDROGEN NITROGEN ANALYSIS)

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε άνθρακα (οργανικό και ανόργανο), υδρογόνο και άζωτο, ξηραίνονται ίσες ποσότητες των τριών δειγμάτων στους 105 °C για 24 ώρες. Σε μια μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα, προστίθεται HCl (20% v/v) για τον προσδιορισμό του ανόργανου άνθρακα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες 16, 17.

Πίνακας 16. Αποτελέσματα CHN ανάλυσης στα τρία δείγματα

Δείγμα	Ολικός Άνθρακας (C) %	Ολικό Άζωτο (N) %
ΤΠ 16 _{HCl}	2,89	0,57
ΤΠ19 _{HCl}	2,26	0,31
ΤΠ 22 _{HCl}	2,47	0,40

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα μετά την αντίδραση με HCl φαίνονται στον πίνακα 17.

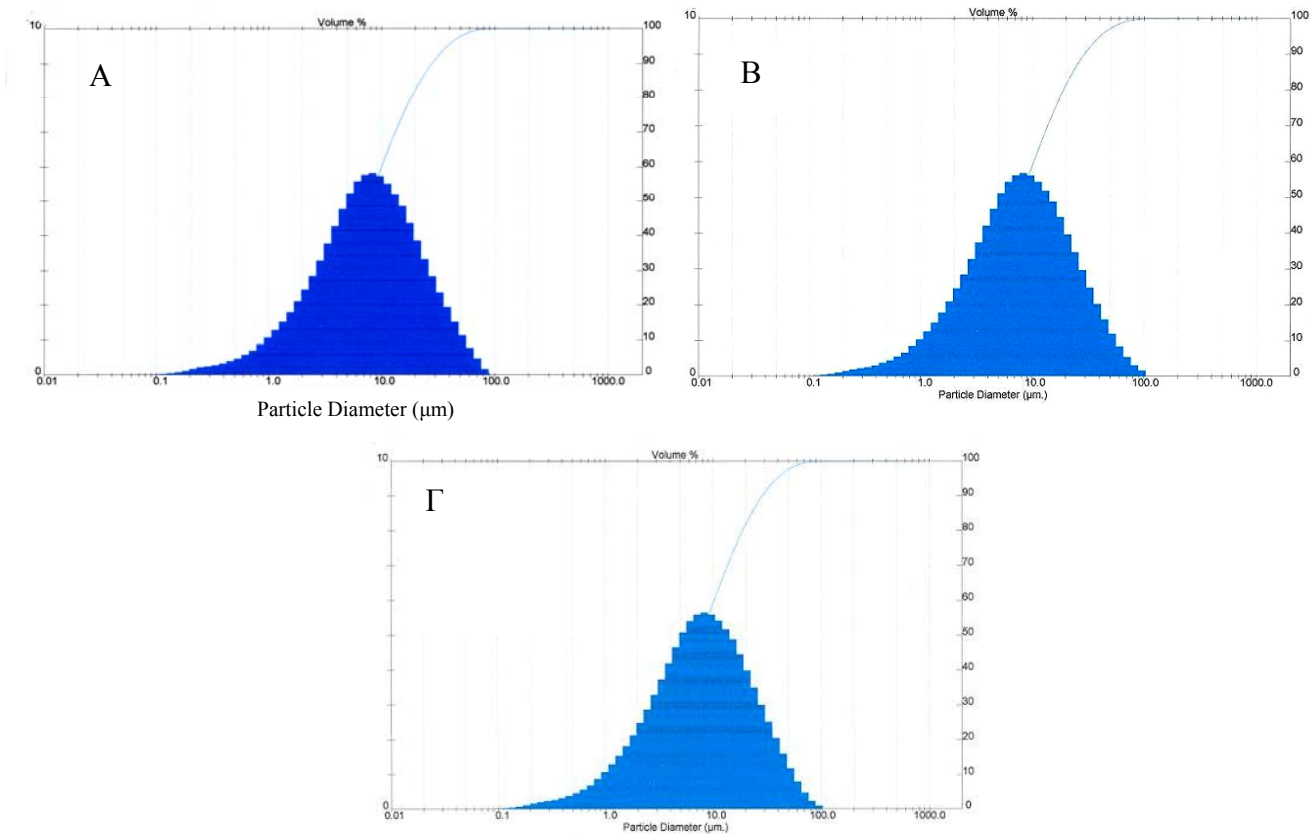
Πίνακας 17. Αποτελέσματα CHN ανάλυσης μετά την αντίδραση με HCl και σύγκριση ποσοστού οργανικού άνθρακα με την μέθοδο LOI (Loss Of Ignition)

Δείγμα	Οργανικός Άνθρακας (C)	C:LOI (%)
ΤΠ 16	0,93	1.08
ΤΠ19	1,00	-
ΤΠ 22	0,93	1.12

Συγκρίθηκαν οι τιμές του ποσοστού του άνθρακα με την CHN ανάλυση με τα αποτελέσματα της μεθόδου Loss Of Ignition. Παρατηρήθηκε ότι οι τιμές είναι περίπου οι ίδιες και με τις δύο μεθόδους εκτός από την τιμή του δείγματος ΤΠ 19 που η τιμή ήταν πολύ υψηλή γι' αυτό και δεν καταγράφηκε η οποία οφείλεται προφανώς σε σφάλμα στο εργαστήριο.

4.1.5. Κοκκομετρική ανάλυση

Η κατανομή των σωματιδίων για τα τρία δείγματα φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 1. Κατανομή σωματιδίων στα τρία δείγματα TP16 (A), TP19(B) και TP22 (Γ)

Η κατανομή των σωματιδίων για τα τρία δείγματα παρουσιάζει την ίδια μορφή όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Η διάμετρος των σωματιδίων κυμαίνεται από 0.1 -100 μm με μεγαλύτερο ποσοστό γύρω στα 10 μm. Σύμφωνα με το σύστημα Ενιαίο Σύστημα Κατάταξης (USCS-Unified Soil Classification System), το οποίο είναι αποδεκτό ως προδιαγραφή από την Αμερικανική Εταιρεία Ελέγχου των Υλικών (ASTM-American Society for Testing Materials) το έδαφος χαρακτηρίζεται ως λεπτόκοκκο το οποίο είναι ιλύς και άργιλος. [36].

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο Grain Size Analysis Method ISO 11277:1998 και έδωσε τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 18. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Δείγμα	Ποσοστό Αργίλου (%)	Ποσοστό Άμμου (%)	Ποσοστό ιλύος (%)	d ₁₀	d ₅₀	d ₆₀	UC
ΤΠ 16	12,23	1,41	86,36	1,68	7,72	10,48	6,2
ΤΠ 19	11,87	1,86	86,27	1,68	7,72	10,48	6,2
ΤΠ 22	12,24	1,61	86,15	1,68	7,72	10,48	6,2

Ο συντελεστής κατανομής (Uniformity Coefficient) δείχνει το πόσο ομοιόμορφο είναι το ίζημα. Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών που σημαίνει ότι το εύρος των διαμέτρων των κόκκων είναι μικρό, οπότε τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα.

4.1.6 Χημική ανάλυση XRF

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ αναγράφονται στον πίνακα 19. Παρατηρείται ότι τα δείγματα περιέχουν μεγάλο ποσοστό οξειδίων του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου που είναι φυσικό λόγω του ότι τα ιζήματα είναι θαλάσσια. Έπειτα, χαμηλά σχετικά είναι τα ποσοστά των οξειδίων σιδήρου, ασβεστίου και μαγνησίου. Αυτό οφείλεται στο ότι τα δείγματα δεν προέρχονται από ασβεστολιθικά πετρώματα, αλλά από θαλάσσιο ίζημα κοντά σε λιμάνι. Τέλος, στην στήλη των απωλειών παρατηρούνται αυξημένες απώλειες στο δείγμα ΤΠ 19 που ενδεχομένως οφείλονται σε πτητικές ενώσεις που περιέχονται στο ίζημα.

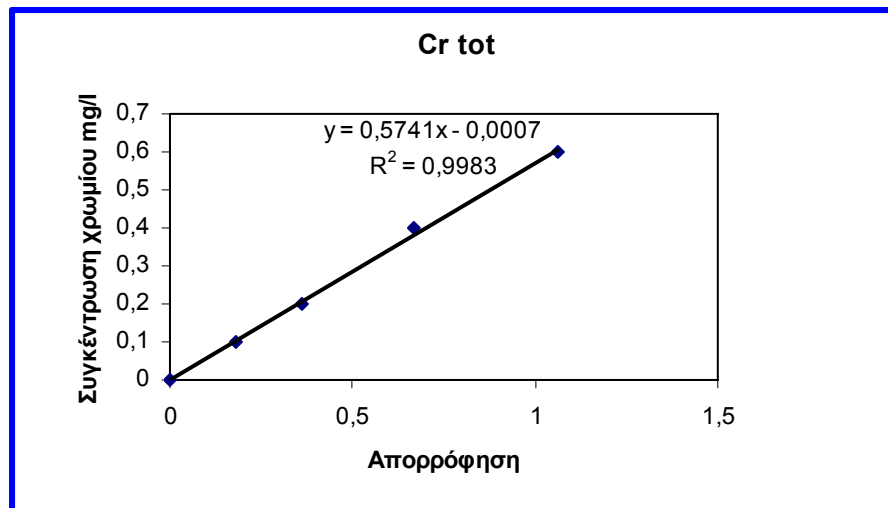
Πίνακας 19. Αποτελέσματα XRF ανάλυσης

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)
PT16	1.45	5.63	3.02	6.87	0.74	0.17	8.80	18.60	53.45	0.00
PT19	2.41	4.85	2.60	5.90	0.68	0.13	7.93	18.62	48.75	0.05
PT22	0.00	7.66	3.18	7.59	0.64	0.14	8.50	19.42	51.57	0.00

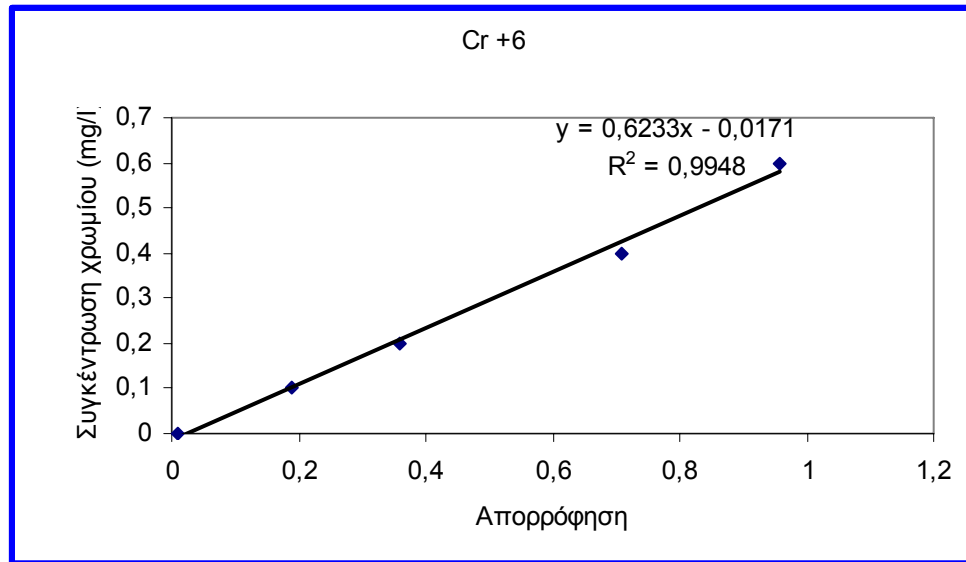
4.2. Ανάλυση δειγμάτων για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρωμίου

4.2.1 Υπολογισμός καμπύλης βαθμονόμησης

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στα δείγματα κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης χρωμίου σε συνάρτηση με την απορρόφηση. Για διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις χρωμίου μετρήθηκε η απορρόφηση και κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη του σχήματος που ακολουθεί. Η καμπύλη φαίνεται να είναι πολύ ακριβής ($R^2=0.9983$) και με μέτρηση της απορρόφησης μπορεί να γίνει προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου σε ένα άγνωστης συγκέντρωσης δείγμα.



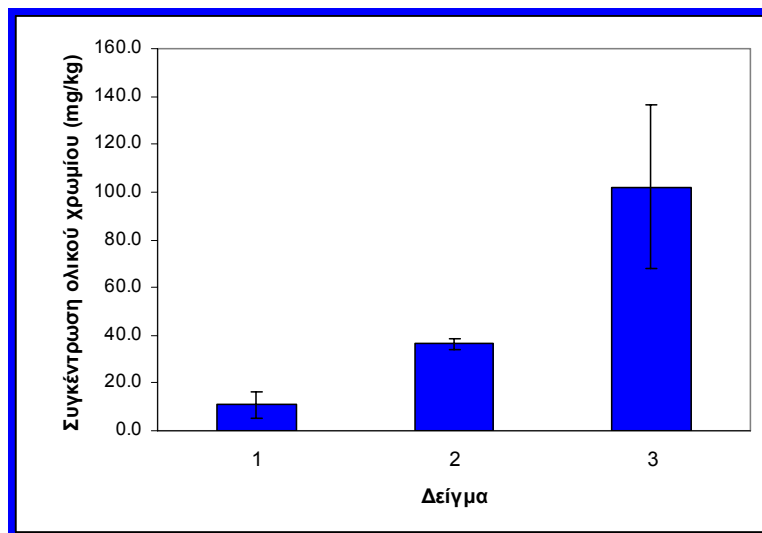
Σχήμα 2. Πρότυπη καμπύλη για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου



Σχήμα 3. Πρότυπη καμπύλη για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου

4.2.2 Υπολογισμός ολικού και εξασθενούς χρωμίου

Μετά τη διαδικασία της χώνευσης για το ολικό χρώμιο, η οποία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου σύμφωνα με την Alkaline Hypobromite Oxidation Method. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4. Υπολογισμός συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στα δείγματα

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι οι μετρήσεις και ο υπολογισμός του ολικού χρωμίου για το κάθε δείγμα έγιναν τουλάχιστον δυο φορές για μεγαλύτερη ακρίβεια. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου όπως φαίνεται στο σχήμα 4 διαφέρει, όπως είναι αναμενόμενο, σημαντικά στα τρία δείγματα. Το δείγμα 1 έχει τη μικρότερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου, 10.8 mg/kg, ενώ το δείγμα 2 περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση 36.3 mg/kg, τριπλάσια περίπου από το προηγούμενο δείγμα. Τέλος, η μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου περιέχεται στο τρίτο δείγμα με τιμή 102.1 mg/kg. Η τιμή αυτή σύμφωνα με τον πίνακα 19 είναι λίγο πιο πάνω από το επιτρεπόμενο όριο το οποίο είναι 100 ppm. Στο σχήμα 6 φαίνονται επίσης οι τυπικές αποκλίσεις των υπολογισμών για την κάθε μέθοδο. Το δείγμα 1 παρουσιάζει σημαντική τυπική απόκλιση της τάξης του 50% (5.5 mg/kg), σε αντίθεση με το δείγμα 2, που παρουσιάζει αμελητέα τυπική απόκλιση, μόλις 6.6% (2.4 mg/kg). Σημαντική απόκλιση στους υπολογισμούς παρατηρούνται και στο δείγμα 3 αφού η τυπική απόκλιση ανέρχεται περίπου στο 34% (34.5mg/kg).

Στη συνέχεια, με την Alkaline digestion Method 3060A προσδιορίστηκε το διαλυτό εξασθενές χρώμιο στην αλκαλική χώνευση. Χρησιμοποιήθηκε το δείγμα που

είχε πρόσφατα ληφθεί από το λιμάνι του Θερμαϊκού κόλπου, από τη θέση ΤΠ 01 όπως φαίνεται στην εικόνα 36. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 19.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα εξασθενούς χρωμίου

Δείγμα	μg Cr+6 / g soil
1	3,2
2	0,9

Παρατηρείται μεγάλη απόκλιση στις τιμές δεδομένου ότι πρόκειται για το ίδιο δείγμα. Για να βρεθεί η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο ίζημα χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση που δίνεται από την Alkaline digestion Method 3060A και είναι:

$$\text{Conc} = \frac{A * D * E}{B * C}$$

Όπου:

A: Συγκέντρωση παρατηρούμενη στη χώνευση (μg/ml)

B: Βάρος ιζήματος του εκάστοτε δείγματος

C: % Στερεά/100

D: Συντελεστής διάλυσης (στην προκειμένη περίπτωση 1 καθότι δεν ξανάγινε διάλυση)

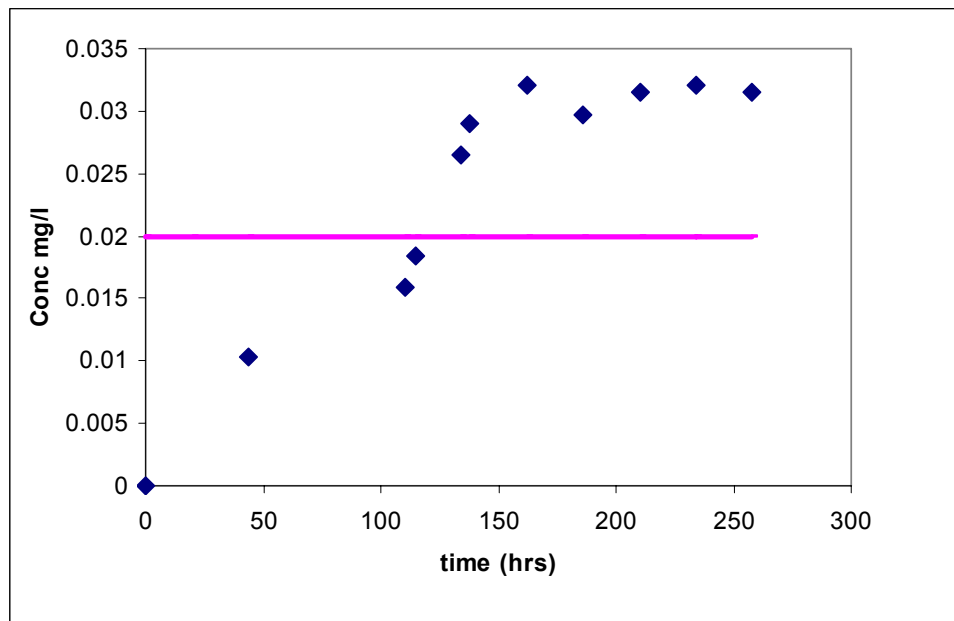
E: Τελικός όγκος διαλύματος (100 ml)

Το ποσοστό των στερεών βρέθηκε από την μέτρηση της υγρασίας που αναφέρεται παραπάνω.

Συμπερασματικά το εξασθενές χρώμιο που εκχυλίζεται από το ίζημα βάσει του πίνακα 18 είναι 2 μg ανά γραμμάριο ιζήματος.

4.2.3. Κινητικό πείραμα εκρόφησης (Leaching) τύπου batch

Το δείγμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου (δείγμα 3) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρωμίου που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με τον χρόνο εκρόφησης από το χώμα σε συνθήκες ανάδευσης και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος εκρόφησης παρουσιάζονται στο σχήμα 5. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του εξασθενούς είναι η 1,5 – Diphenylcarbohydrazide Method.



Σχήμα 5. Κινητικό πείραμα εκρόφησης (leaching) χρωμίου

Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης με την πάροδο του χρόνου, και η επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από 150 περίπου ώρες. Η συγκέντρωση του χρωμίου στην περιοχή των σταθερών καταστάσεων είναι περίπου 0.03 mg/L. Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5, οι πρώτες τρεις μετρήσεις δηλαδή μετά την διέλευση 44, 110 και 115 ωρών είναι κάτω από τα 0.02 mg/L που αποτελεί και το όριο ανίχνευσης του μεθόδου. Με βάση τα πιο πάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι το προσροφημένο χρώμιο στο δείγμα εκροφάται με αργό ρυθμό, περίπου 6 ημέρες και σε μικρό ποσοστό και εξάγεται η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου – με τη βοήθεια

της καμπύλης βαθμονόμησής του – στο δείγμα η οποία είναι 0.025 mg/l. Παρατηρείται ότι η τιμή αυτή είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης.

4.2.4. Πείραμα ισορροπίας

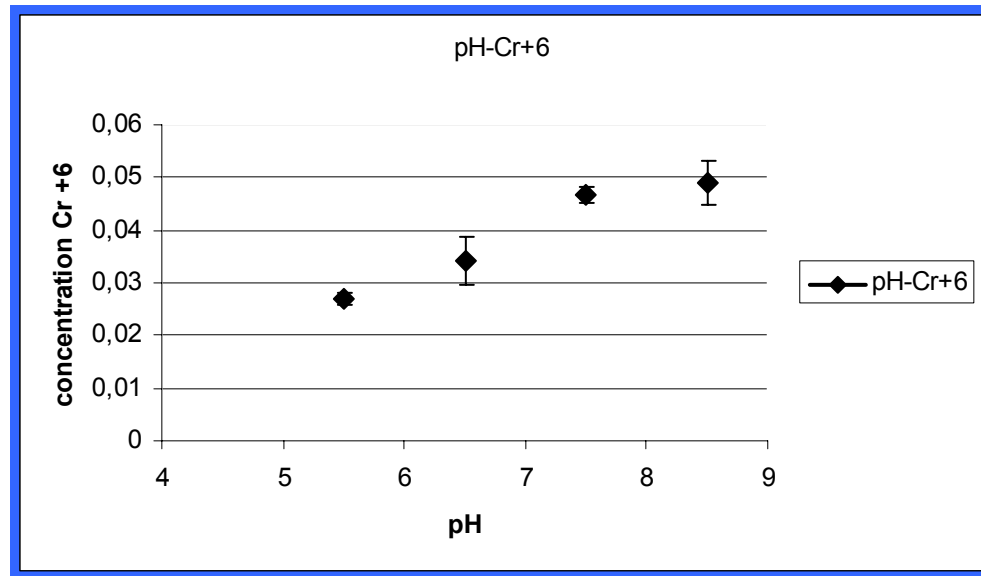
Έγινε αναφορά σε προηγούμενη παράγραφο για τη διαδικασία του πειράματος ισορροπίας. Αναλυτικά τα αποτελέσματα του πειράματος αναφέρονται στον πίνακα 21.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα του πειράματος ισορροπίας

pH	C _{average} (mg/l)	Standard deviation (mg/l)
5.5	0.032	0.001
6.5	0.039	0.004
7.5	0.051	0.002
8.5	0.053	0.004

Παρατηρείται ότι με την αύξηση του pH αυξάνεται και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που περνά στην υδατική φάση.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6.



Σχήμα 6. Αποτελέσματα εκχύλισης χρωμίου από ίζημα που λήφθηκε από το Θερμαϊκό κόλπο.

Όπως φαίνεται στο σχήμα με αύξηση του pH αυξάνεται η ποσότητα του χρωμίου που περνά στην υδατική φάση και συνεπώς η εκχύλιση είναι αποδοτικότερη στις υψηλές τιμές pH (7.5 και 8.5). Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του χρωμίου που εκχειλίζεται για τις τέσσερις τιμές του δοκιμάστηκαν παρουσιάζει αυξητική τάση καθώς αυξάνεται το pH από το 5.5 στο 7.5. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του χρωμίου φτάνει τα 53 $\mu\text{g/L}$ σε pH 8.5. Η τιμή αυτή ξεπερνά τα κριτήρια ποιότητας υδάτων που είναι 50 $\mu\text{g/L}$.

5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε συλλογή ιζημάτων από τέσσερις τοποθεσίες δειγματοληψίας (ΤΠ16, ΤΠ19, ΤΠ22 και ΤΠ01) του Θερμαϊκού κόλπου με αφορμή την διάνοιξη για την υποθαλάσσια σήραγγα. Στα δείγματα στην συνέχεια προσδιορίστηκαν διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι, (pH, υγρασία, πυκνότητα, πορώδες), αφού προηγουμένως έγινε η απαραίτητη κατεργασία τους.

Στο ίζημα μετρήθηκε το ολικό και το εξασθενές χρώμιο. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το χρώμιο, είτε ολικό είτε εξασθενές, αν υπερβεί τα όρια συγκεντρώσεων που δίνονται για την θάλασσα και για τα γλυκά νερά τότε υπάρχει πρόβλημα τοξικότητας.

Έγινε εξέταση των ιζημάτων ώστε να προσδιοριστεί η άμεση έκθεση του εξασθενούς χρωμίου και να συγκριθεί με τα όρια άμεσης έκθεσης που είναι διαθέσιμα από την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα στην παρούσα διπλωματική κατόπιν εργαστηριακής επεξεργασίας διαπιστώθηκε ότι μόλις το 1% είναι εκχυλίσμο στην περιοχή ΤΠ01 που τοποθετείται στο λιμάνι (εικόνα 32). Από την εικόνα 25 είναι γνωστό ότι η περιοχή περιέχει 200 μg ολικό χρώμιο ανά γραμμάριο ιζήματος και τα πειράματα έδειξαν ότι από αυτά μόνο τα 2 μg είναι εξασθενές. Βάσει αυτού θεωρητικά δεν υπάρχει πρόβλημα άμεσης τοξικότητας για αυτό το δείγμα.

Στα πείραματα εκχύλισης παρατηρήθηκε ότι σε pH 8,5 η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αγγίζει τα 53 μg/L. Σύμφωνα με τα κριτήρια ποιότητας θαλασσών που παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 7, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου όσον αφορά την χρόνια τοξικότητα, δεν πρέπει να ξεπερνά τα 50 μg/L. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στο μέλλον μπορεί να υπάρξει πρόβλημα με τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και ενδεχομένως να δημιουργήσει πρόβλημα αν αναμοχλευτεί το ίζημα το οποίο πιθανόν να χρησιμοποιηθεί από αρμόδιους φορείς για κάποιο σκοπό. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι το προς ανάλυση δείγμα ήταν ενδεικτικό και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν δεν μπορούν να γενικευτούν για ολόκληρο τον Θερμαϊκό κόλπο και να επηρεάσουν το πρόγραμμα της υποθαλάσσιας σήραγγας για τον απλούστατο λόγο ότι το δείγμα ήταν μόνο ένα. Βέβαια, σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, με τα αποτελέσματα

των πειραμάτων που διεξήχθησαν, γνωρίζουμε ότι υπάρχει χρώμιο στα ιζήματα και ένα ποσοστό της ποσότητας αυτής είναι εξασθενές, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις που να είναι εκτός ορίων.

Για το λόγο αυτό αφού γίνει η εκσκαφή, η διαχείριση του ιζήματος θα πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή, και θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω αναλύσεις για να διαπιστωθεί αν το ίζημα είναι όντως κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί. Παραδείγματα χρησιμοποίησης του υλικού όπως η αναβάθμιση κάποιου υποβαθμισμένου τοπίου, η βελτιστοποίηση παραλίων ή ακόμα και η δημιουργία παιδότοπων χρίζει ανάγκης επεξεργασίας του υλικού πριν αυτό χρησιμοποιηθεί λόγω των ενδείξεων που απορρέουν από τα πειράματα που έλαβαν χώρα για την παρούσα διπλωματική εργασία.

Η κύρια πηγή χρωμίου για τα νερά του Θερμαϊκού κόλπου είναι ο ποταμός Αλιάκμονας ενώ αντίθετα η συνεισφορά του Αξιού ποταμού είναι μικρή. Τα νερά των ποταμών αυτών εμπλουτίζονται σε χρώμιο κυρίως από παραπροϊόντα βιομηχανιών της βορείου Ελλάδος. Στην Ελλάδα οι βροχές είναι κυρίως ουδέτερες αλλά και υψηλού pH. Από τα πειράματα και από την γνωστή βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι το Cr^{+6} (το οποίο είναι καρκινογόνο) μπορεί να υπάρχει μόνο σε υψηλά pH. Σε ένα μη επεξεργασμένο χώμα, μία δεδομένη στιγμή που ο καιρός θα είναι βροχερός, το υψηλό pH θα υποβοηθήσει το Cr^{+6} να εκχυλιστεί και κατ'επέκτασιν να επηρεάσει αρνητικά το γύρω περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

1. Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων Υποθαλάσσιας Σήραγγας Θεσσαλονίκης (Διεύθυνση Δημοσίων Έργων, Τμήμα Συγκοινωνιακών Έργων)
2. Water and sediment quality assessment of Axios River and its coastal environment (June 2003)
3. Overview of Chromium (VI) in the environment: Background and History, James A. Jacobs and Stephen M. Testa from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press (2005)
4. Venkateswaran P., and Palanivelu K.. Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution. Separation and Purification Technology 40 (2004) 279–284
5. Καραγιαννίδης Π. Ειδική Ανόργανη Χημεία. Εκδόσεις ΖΗΤΗ. Θεσσαλονίκη (1999).
6. Chemistry, Geochemistry and Geology of Chromium and Chromium Compounds, William E. Motzer from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press (2005)
7. The Transport and Fate of Chromium (VI) in the Environment, Frederick T. Stanin from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press (2005)
8. Sources of Chromium Contamination in Soil and Groundwater, Stephen M. Testa from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press (2005)

9. <<http://www.food-info.net>>
10. Jerald L. Schnoor Περιβαλλοντικά Μοντέλα Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)
11. TOXICOLOGICAL REVIEW OF HEXAVALENT CHROMIUM (CAS No. 18540-29-9). U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC (August 1998)
12. Goldoni M., Gaglieri A., Poli D., Vettori M. V., Gorradi M., Apostoli P., and Mutti A. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers. *Analytica Chimica Acta*.
13. Borai E.H., El-Sofany E.A., and Abdel-Halim A.S.. Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21 no. 11 (2002) 741-745
14. Chromium Sampling and Analysis James A. Jacobs, William E. Motzer, David W. Abbott, Jacques Guertin from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press (2005)
15. <<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/atomic/aa.htm>>
16. <http://www.forumsci.co.il/HPLC/ion_chrm.html>
17. < <http://www.wcaslab.com/tech/hexchrom.htm>>
18. <<http://www.frontiergeosciences.com/frontierweb/One%20Pagets/Cr.html>>
19. <<http://circuitsassembly.com/cms/content/view/2819/95/>>
20. <<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/icp/icp.html>>
21. < <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chemed/spec/atomic/emission/icp.htm>>

22. Parks J. L., McNeill L., Frey M., Eaton A. D., Hangani A., Ramirez L., and Edwards M. Determination of total chromium in environmental samples. *Water research* 38 (2004) 2827-2838.
23. Rao V. M., and Sastri M. N. Solvent extraction of Chromium: A review. *Talanta* Vol 27 (1980) 771-777.
24. Lanagan M.D., and Ibana D.C. The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex ® 272. *Minerals Engineering* (2003) 237-245.
25. <<http://www.dse.vic.gov.au/DSE/nrencm.nsf>>
26. Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G., Collins, M.B., Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an overview. *Journal of Marine Systems* 13, (1997) 225–244.
27. <<http://education.usace.army.mil/navigation/lessons/6/dredgels6lv2.html>>
28. Καστρινάκη Ε. Μηχανικές Φυσικές Διεργασίες. Εκδόσεις Σ. Ποιμενίδη. Θεσσαλονίκη (1996)
29. Θεμελής Δ. Αρχές Αναλυτικής Χημείας. Εκδόσεις ΖΗΤΗ. Θεσσαλονίκη (2000).
30. Μουμτζής Ι. Α., Σαζού Δ.Π. Ηλεκτροχημεία. Εκδόσεις ΖΗΤΗ. Θεσσαλονίκη (1997).
31. <<http://archimedes.civil.auth.gr/krestenitis/gr/therm.html>>
32. Karageorgis, A., Anagnostou, Ch., Georgopoulos, D., Albuisson, M. Distribution of suspended particulate matter determined by *in situ* observations and satellite images in the NW Aegean Sea (Greece). *Geo-Marine Letters* **20** (2000) :93-100.
33. Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία <<http://www.hnms.gr>>

34. Hydera P., Simpson J.H., Christopoulos S., and Krestenitis Y. The seasonal cycles of stratification and circulation in the Thermaikos Gulf Region Of Freshwater Influence (ROFI), north-west Aegean. *Continental Shelf Research* 22 (2002) 2573–2597.
35. Karageorgis A.P., Nikolaidis N.P., Karamanos H., Skoulikidis N. Water and sediment quality assessment of the Axios River and its coastal environment. *Continental Shelf Research* 23 (2003) 1929–1944.
36. Hydera P. Simpson J.H, Christopoulos S. , Krestenitis Y. The seasonal cycles of stratification and circulation in the Thermaikos Gulf Region Of Freshwater Influence (ROFI), north-west Aegean. *Continental Shelf Research* 22 (2002) 2573–2597.
37. ASTM D422-63 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils -ASTM International (2002)