

ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

**ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ
ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

ΘΕΣΕΙΣ

**ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ
Cr(VI) ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ**

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2007

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι θέσεις συντάχθηκε από ομάδα εμπειρογνομώνων που όρισε η Διοικούσα Επιτροπή της Ένωσης Ελλήνων Χημικών, κατόπιν εισήγησης της Διοικούσας Επιτροπής του Τμήματος Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, Στην ομάδα συμμετείχαν χημικοί με υψηλή τεχνική επάρκεια στα θέματα των δοκιμών στο πόσιμο νερό, στην Ανόργανη Χημεία., στην περιβαλλοντική διαχείριση και στην μελέτη των τοξικών μετάλλων:

- κ. Ε.Δασενάκης
- κα Μ.Δεσποτίδου
- κ. Κ.Μεθενίτης
- κ.Τ.Λύτρας
- κα Β.Παρασκευοπούλου
- κα Α.Πέτρου
- κ. Α.Ψάλτης

Οι εργασίες της ομάδας συντονίστηκαν από τον Πρόεδρο του Τμήματος Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας κ.Ι.Σιταρά. Η έκθεση ανασκοπήθηκε από την Διοικούσα Επιτροπή της Ένωσης Ελλήνων Χημικών.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η εκτίμηση της μελέτης βασίζεται σε ανασκόπηση αποτελεσμάτων-ευρημάτων σε υπόγεια νερά της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού, αλλά ελήφθησαν υπόψη και αντίστοιχα δεδομένα από τα Μεσόγεια πεδία.

Το πρόβλημα της παρουσίας του Cr(VI) αντιμετωπίστηκε από την ομάδα βάσει των αποτελεσμάτων, των επιστημονικών δεδομένων που είναι γνωστά για τις αναλυτικές τεχνικές, την παρουσία του Cr στο περιβάλλον, τις τοξικολογικές επιδράσεις και βάσει των διαθέσιμων νομοθετικών και διοικητικών εργαλείων.

Στο μέρος 3 παρουσιάζονται τα σχετικά τεχνικά στοιχεία. Στο μέρος 4 δίνονται κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τη διαχείριση της κατάστασης από τις τοπικές αρχές ενώ προτείνονται μέτρα άμεσου χαρακτήρα, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές επιδράσεις στην υγεία του πληθυσμού και να λαμβάνονται τόσο οι απαραίτητες διορθωτικές του προβλήματος ενέργειες, όσο και αναγκαίες προληπτικές ενέργειες.

3. ΤΕΧΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

3.1 Ιδιότητες-Πηγές-Διαθεσιμότητα Cr

3.1.1 Ιδιότητες

Το χρώμιο είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, άοσμο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσάλιου, το οποίο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξειδωσης από (-II) έως (+VI).

Οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις του είναι:

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση.

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης.

Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Γενικά οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι αδιάλυτες στο νερό (με εξαίρεση τα οξικά και νιτρικά άλατα καθώς και τα υδατωμένα χλωρίδιά του.) Ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως το υδατωμένο οξείδιο του Cr(VI) (χρωμικό οξύ), τα χρωμικά άλατα του αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι πολύ διαλυτά σε νερό. Τα χρωμικά άλατα των αλκαλικών γαιών (π.χ. ασβεστίου) είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό ενώ τα

αντίστοιχα του ψευδαργύρου (II) και του μολύβδου είναι αδιάλυτα σε ψυχρό νερό. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων το Cr(VI) ανάγεται προς τρισθενές. Στα φυσικά ύδατα όμως που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι πολύ χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι σταθερές.

3.1.2 Χρήσεις χρωμίου και των ενώσεων του

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, γενικότερα, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία.

Ειδικότερα ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία:

- Στη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών
- Στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών
- Στην κλωστοϋφαντουργία
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία

3.1.3 Επίδραση του χρωμίου στο περιβάλλον

Το χρώμιο συναντάται στον αέρα, στα νερά και στο έδαφος κυρίως με τη μορφή ενώσεων των Cr(III) και Cr(VI) και λιγότερο ως Cr(0). Λόγω του ότι η φυσικά απαντούμενη μορφή χρωμίου είναι το Cr(III), οι άλλες δύο μορφές, Cr(0) και Cr(VI), όταν συναντιούνται στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης.

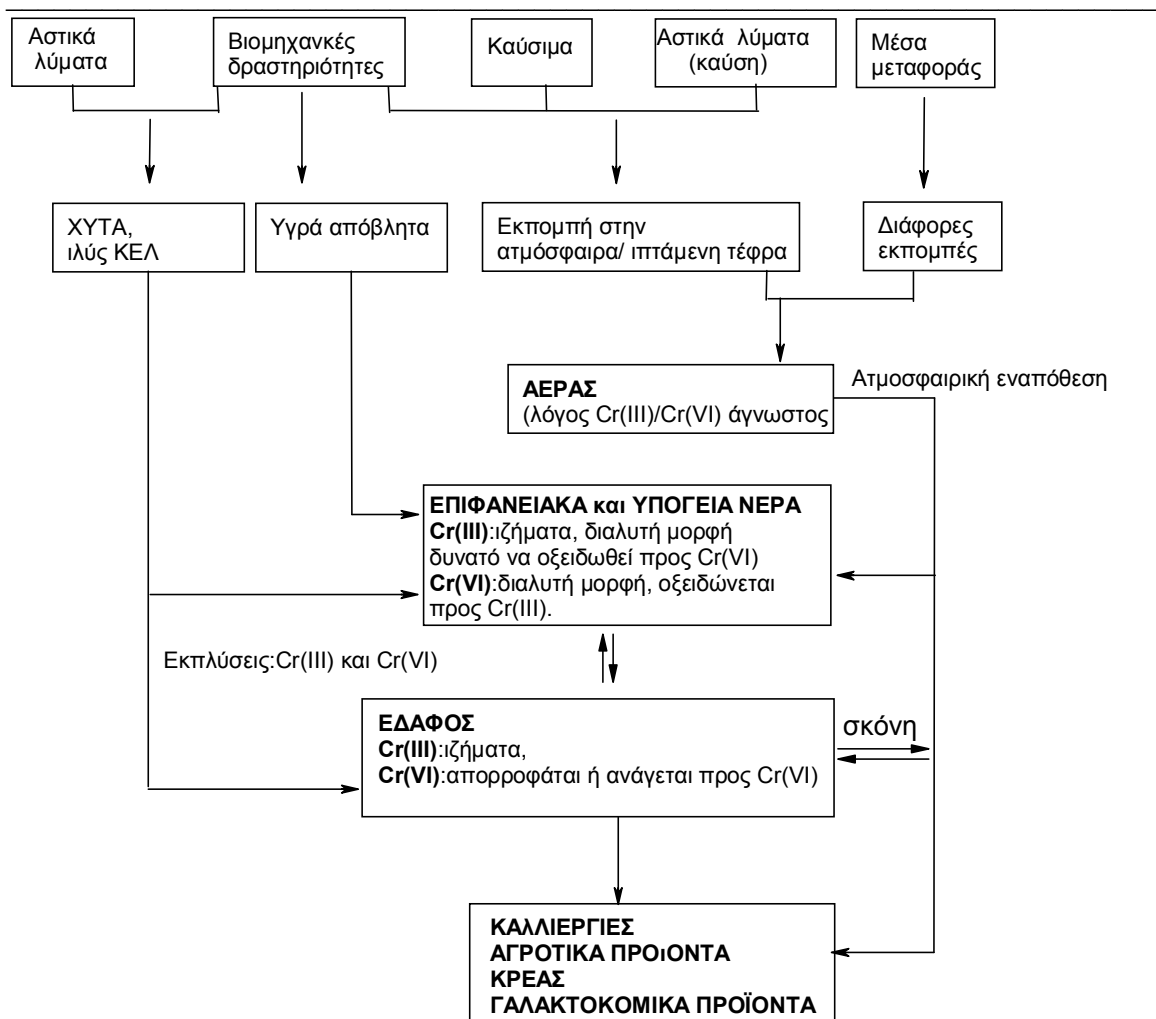
Το χρώμιο υπάρχει στα πόσιμα νερά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις 2-5 $\mu\text{g} / \text{l}$. Η παρουσία χρωμίου πάνω από 10 $\mu\text{g} / \text{l}$, μπορεί εκτός από ανθρωπίνες δραστηριότητες (απόβλητα βιομηχανίας), να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από τα πετρώματα. Στις περιπτώσεις της ανθρωπογενούς ρύπανσης το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 85-90% του συνολικού. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές. Στα φυσικά ύδατα όμως, που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι πολύ χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι σταθερές

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

Λόγω της μεγάλης τοξικότητας του Cr(VI), απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο πρέπει απαραίτητως πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον να υφίστανται κατεργασία μετατροπής του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξειδίο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. Οι ενώσεις του Cr(III) πρέπει επίσης να μετατραπούν σε ένυδρο οξειδίο του Cr(III) πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Στο **Σχήμα 1** παρουσιάζονται οι πηγές χρωμίου και η διαθεσιμότητα των διαφόρων μορφών του στο περιβάλλον.

ΘΕΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ Cr(VI) ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ



Σχήμα 1. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής του χρωμίου στο περιβάλλον.
(Rowbotham, A.L., Levy, L.S. and Shuker, L.K. *J.Toxicol.Environ.Health B*, **2000**,3,145-178.

3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.2.1 Εισαγωγή

Στο μέρος αυτό της έκθεσης παρουσιάζονται συνοπτικά οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών χρωμίου. Όπως επισημάνθηκε και στο μέρος 3.1 της έκθεσης, είναι απαραίτητη η λεπτομερής γνώση των επιμέρους μορφών χρωμίου και όχι μόνο τα επίπεδα ολικού χρωμίου προκειμένου να εκτιμηθούν οι φυσιολογικές και τοξικολογικές επιπτώσεις του, οι χημικοί μετασχηματισμοί σε νερά, εδάφη και στην ατμόσφαιρα και η κατανομή και μεταφορά του στο περιβάλλον .

Η ανάλυση μορφών στοιχείων (speciation) είναι μια αναλυτική διαδικασία που αποτελείται από την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των διάφορων μορφών ενός στοιχείου στα δείγματα προς ανάλυση. Απαιτεί προσέγγιση πολλών σταδίων που περιλαμβάνει τη δειγματοληψία, τη διήθηση, την αποθήκευση των δειγμάτων, την προκατεργασία του δείγματος και την ενόργανη ανάλυση. Η δειγματοληψία και η αποθήκευση θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε οι μορφές του στοιχείου να παραμένουν ανεπηρέαστες από αυτές τις δύο διαδικασίες. Στο περιβάλλον, όμως οι μορφές χρωμίου εμπλέκονται σε πολύπλοκες ισορροπίες και η απομόνωση του δείγματος από τον περιβαλλοντικό του χώρο μπορεί να τις αλλάξει .

3.2.2. Περιλήψη χρησιμοποιούμενων μεθόδων

Τα αναλυτικά σχήματα προσδιορισμού μορφών χρωμίου σε υδατικά δείγματα περιλαμβάνουν τρία κύρια βήματα: 1) διήθηση του δείγματος, 2) βήμα προσυγκέντρωσης, 3) ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του προσυγκεντρωμένου χρωμίου. Η ανάλυση διαλυτού χρωμίου σπάνια

πραγματοποιείται χωρίς κάποια βήματα προσυγκέντρωσης λόγω των χαμηλών επιπέδων του στοιχείου στο περιβάλλον και της ανάγκης για απομάκρυνση παρεμποδίσεων από στοιχεία που συνυπάρχουν στα δείγματα .

Οι μέθοδοι προσυγκέντρωσης που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι: 1) χρωματογραφικές μέθοδοι, 2) τεχνικές συγκαταβύθισης (πχ. συγκαταβύθιση ολικού χρωμίου με υδροξείδιο Fe (II), ή συγκαταβύθιση μορφών χρωμίου (III) ή (VI) με διάφορα υδροξείδια του Fe (II και III), του Ga, του Bi ή άλατα του Pb, 3) ιονανταλλακτικές τεχνικές (υλικά όπως τροποποιημένη silica, ή alumina ή κατιο- και ανιονανταλλακτικές ρητίνες) , 4) διαχωρισμοί με χρήση χηλικών ρητινών (Chelex, και άλλες), 5) υγρή-υγρή εκχύλιση (σύμπλεξη με APDC - ammonium pyrrolidinedithiocarbamate ή 8-υδροξυ-κινολίνη και εκχύλιση σε MIBK-methyl-isobutyl ketone). Για (την ανίχνευση) τον ποσοτικό προσδιορισμό του χρωμίου χρησιμοποιούνται κυρίως η φασματομετρία UV-Vis (σχηματισμός έγχρωμου συμπλόκου με DPC-diphenylcarbazide), η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή φούρνο γραφίτη (AAS), η φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος (ICP-AES) και ηλεκτροχημικές μέθοδοι (πολαρογραφία) [1].

3.2.3. Διαλυτό χρώμιο (VI)

3.2.3.1. Απευθείας φωτομετρικός προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου σε ασθενώς ρυπασμένα υδατικά δείγματα (ΕΛΟΤ EN ISO 18412-2006)

Πεδίο εφαρμογής: πόσιμο νερό, ασθενώς ρυπασμένα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα.

3.2.3.2. Απευθείας φωτομετρικός προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά δείγματα (EPA, 7196A, 1992)

Πεδίο εφαρμογής: υπόγεια ύδατα.

3.2.3.3. Ιοντική χρωματογραφία [Method 3500-Cr C., APHA 21th ed (2005)]

Πεδίο εφαρμογής: Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, πρωτογενή απόβλητα και απόβλητα μεταλλουργίας

3.2.3.4. Μέθοδοι που περιλαμβάνουν και ένα στάδιο προσυγκέντρωσης

3.2.3.4.1 Συγκαταβύθιση εξασθενούς χρωμίου με άλατα του Pb, διάλυση σε νιτρικό οξύ και ποσοτικοποίηση με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη [2]

3.2.3.4.2 Προσυγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε ανιονανταλλακτικές ρητίνες, έκλουση με όξινα διαλύματα και ποσοτικοποίηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS) ή ICP-AES [1].

3.2.4. Διαλυτό χρώμιο (III)

3.2.4.1 Συγκαταβύθιση με υδροξείδιο του Fe (III), διάλυση με υδροχλωρικό οξύ και ποσοτικοποίηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη [3].

3.2.4.2 Υγρή-υγρή εκχύλιση με 8-υδροξυ-κινολίνη ή APDC σε MIBK (methyl isobutyl ketone), επανεκχύλιση σε νιτρικό οξύ και ποσοτικοποίηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη. [4]

3.2.4.3 Προσυγκέντρωση με κατιονανταλλακτικές ρητίνες ή υλικά, έκλουση με όξινα διαλύματα και ποσοτικοποίηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη [4].

3.2.5.1 Απευθείας ποσοτικοποίηση

3.2.5.1.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS) Method 3113 B., APHA 21th ed (2005)

Πεδίο εφαρμογής: Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, πρωτογενή απόβλητα και απόβλητα μεταλλουργίας

3.2.5.1.2 Φασματομετρία εκπομπής πλάσματος (ICP-AES)

Method 3120 B., APHA 21th ed (2005) και

EPA method 200.7, EPA-600/S4-85/05, 1985

Πεδίο εφαρμογής: Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, πρωτογενή απόβλητα και απόβλητα μεταλλουργίας

3.2.5.1.3 Φασματομετρία μάζας με χρήση επαγωγικά συζεύξιμου πλάσματος (ICP-MS)

Method 31250 B., APHA 21th ed (2005) και

EPA method 200.8, 1995

Πεδίο εφαρμογής: Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, πρωτογενή απόβλητα και απόβλητα μεταλλουργίας

3.2.5.2 Με προσυγκέντρωση - συγκαταβύθιση με άλατα του Pb ή υδροξείδιο του Fe (II), διάλυση σε νιτρικό ή υδροχλωρικό οξύ και ποσοτικοποίηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη [2,4].

3.2.6 Σύνοψη και Συμπεράσματα

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των διαφορετικών μορφών (τις διαφορετικές μορφές) του χρωμίου υπάρχουν πρότυπες μέθοδοι που αναφέρονται ως εθνικά ή διεθνή πρότυπα (ΕΛΟΤ, ISO), μέθοδοι που προτείνονται από κρατικούς οργανισμούς (US EPA) και επιστημονικές ενώσεις (ΑΡΗΑ) καθώς και μέθοδοι που αναφέρονται στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία. **Η οργανολογία που αναφέρεται ειδικά για το εξασθενές χρώμιο είναι απλή και η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί σε εργαστήριο με σχετική εμπειρία.** Για το ολικό χρώμιο, η οργανολογία είναι περισσότερο σύνθετη και εξελιγμένη, αλλά επειδή στην ελληνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία απαιτείται ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου, **πολλοί φορείς ύδρευσης αλλά και κρατικά και ιδιωτικά εργαστήρια εφαρμόζουν τις αναφερόμενες μεθόδους.**

Η λήψη δεδομένων για τα επίπεδα διάφορων μορφών χρωμίου είναι αναλυτικός σκοπός που επιτυγχάνεται με εφαρμογή υπάρχουσας τεχνολογίας σε εργαστήρια με σχετική εμπειρία. Σε αντίθεση με την τοποθέτηση του Υπουργείου Υγείας αλλά και ισχυρισμούς εργαστηρίων που έχουν δημοσιευθεί το τελευταίο διάστημα, **δεν υφίστανται τεχνικές δυσκολίες στον αναλυτικό προσδιορισμό του χρωμίου ούτε και ο προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου στο νερό αποτελεί τεχνολογία γνωστή σε ελάχιστα εργαστήρια. Στον ελλαδικό χώρο υπάρχουν πολλά κρατικά εργαστήρια, οργανωμένα εργαστήρια φορέων ύδρευσης, πανεπιστημιακά εργαστήρια και ιδιωτικά εργαστήρια, που μπορούν να επιτελούν τις σχετικές δοκιμές αφού διαθέτουν τόσο την σχετική εμπειρία όσο και τεχνικά επαρκές προσωπικό. Πολλά από αυτά είναι μάλιστα διαπιστευμένα κατά ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025 για σχετικές αναλύσεις σε νερό. Επιπλέον, σημειώνεται ότι πρέπει να ελέγχεται εάν οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι πληρούν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά επιδόσεων, όπως καθορίζονται στο Παράρτημα ΙΙΙ μέρος ΙΙ της απόφασης ΔΥΓ2/Γ.οικ/38295/22.3.2007).**

3.3 Νομοθετικές Απαιτήσεις

Με την ΚΥΑ ΔΥΓ 2/Γ.Π.ΟΙΚ 38295 (ΦΕΚ 630/Β/2007) στο άρθρο 1 παρ. 1 ορίζονται:

Νερό ανθρώπινης κατανάλωσης: Το νερό είτε στη φυσική κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία που προορίζεται για πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευή τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις, ανεξάρτητα από την προέλευση του και από το εάν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο ή σε φιάλες ή δοχεία.

Οικιακές χρήσεις: Χρήσεις του νερού κατά τον τρόπο που να έρχεται σε άμεση ή έμμεση επαφή με το ανθρώπινο οργανισμό.

Με το άρθρο 11 της απόφασης που προσαρτάται σε αυτή το παράρτημα Ι Μέρος Β, ορίζεται η ανωτάτη παραδεκτή τιμή για το χρώμιο (Cr) 50 μg/l. Η τιμή αυτή ισχύει για νερό ανθρώπινης κατανάλωσης που λαμβάνεται από την βρύση. Οι Αρμόδιες Αρχές λαμβάνουν υπόψη τα περιστατικά μέγιστων επιπέδων που ενδέχεται να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Σε εφαρμογή της παραπάνω νομοθεσίας που είναι και νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης και για οικιακές χρήσεις έχει ανώτατη παραδεκτή τιμή για το ολικό χρώμιο (Cr) 50 μg/l. Δεν υπάρχει νομοθετικό όριο για το εξασθενές χρώμιο που είναι πιο τοξικό και επικίνδυνο από το τρισθενές. Άρα δείγματα νερών με χρώμιο πάνω από 50 μg/l είναι ακατάλληλα για ανθρώπινη και οικιακή χρήση.

Γενικά, στις νομοθεσίες άλλων χωρών δεν υπάρχει όριο για το εξασθενές χρώμιο αλλά για το ολικό χρώμιο .

A) Π.Ο.Υ. ,Καναδάς , Αυστραλία ολικό χρώμιο (Cr) 50 µg / l

B) Η.Π.Α. Ομοσπονδιακό όριο ολικό χρώμιο (Cr) 100 µg / l

Γ) Η.Π.Α. Πολιτεία Καλιφόρνιας ολικό χρώμιο (Cr) 50 µg / l

Όμως, όπως αναφέρεται στην παρ.3.4.2, η κατεύθυνση που προκύπτει από τις τελευταίες έρευνες είναι **να εισαχθούν όρια για το εξασθενές χρώμιο.**

Πρέπει να επισημανθεί επίσης ότι στον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH), διάφορα χρωμικά και διχρωμικά άλατα (ενώσεις του Cr(VI)) κατατάσσονται ως καρκινογόνες, μεταλλαξογόνες, και ουσίες τοξικές για την αναπαραγωγή. Απαιτείται λοιπόν ιδιαίτερη προσοχή στις περιπτώσεις που τέτοιες ενώσεις έχουν διαφύγει στο περιβάλλον.

3.4. Τοξικές Επιδράσεις του Εξασθενούς Χρωμίου-Cr(VI)

3.4.1 Εισαγωγή

Στο μέρος αυτό της μελέτης παρουσιάζεται βιβλιογραφική ανασκόπηση, σχετικά με τα τελευταία στοιχεία για τις τοξικές επιδράσεις του εξασθενούς χρωμίου. Το Cr(VI) στον εισπνεόμενο αέρα είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνο, ενώ για την επικινδυνότητα του στο πόσιμο νερό, τα μέχρι στιγμής στοιχεία οδηγούν την επιστημονική κοινότητα προς την κατεύθυνση της θεώρησης του Cr(VI) καρκινογόνου ουσίας και μέσω της κατάποσης.

Αναφέρονται επίσης στοιχεία για τη φυτοτοξικότητα αλλά και τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης του Cr(VI) σε φυτά.

3.4.2 Τοξικολογικά δεδομένα για το Cr(VI)

Είναι γνωστό ότι το Cr(III) είναι ένα βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί την ινσουλίνη και βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών [5, 6]. Σε αντίθεση όμως με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικό και καρκινογόνο[7-9].

Εισπνέοντας αέρα που περιέχει υψηλά επίπεδα Cr(VI) είναι δυνατόν να προκληθούν, ανάλογα με την ποσότητα στον αέρα, ερεθισμός στη μύτη, ρινορραγίες, έλκη και οπές στο ρινικό διάφραγμα. Η εισαγωγή στον οργανισμό μεγάλων ποσοτήτων Cr(VI) μέσω των μολυσμένων τροφών ή του πόσιμου νερού είναι δυνατόν, να προκαλέσουν στομαχικές διαταραχές και έλκη, σπασμούς, καταστροφή των νεφρών και του ήπατος ακόμα και θάνατο, ανάλογα με το επίπεδο μόλυνσης. Η επαφή με το δέρμα ορισμένων ενώσεων του Cr(VI) είναι δυνατό να προκαλέσει έλκη. Επίσης ορισμένοι άνθρωποι είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι (αλλεργικοί) στο Cr(III) ή το Cr(VI) [9-12].

Μελέτες και στατιστικά αποτελέσματα απέδειξαν τον αυξημένο κίνδυνο εκδήλωσης καρκίνου μετά από έκθεση σε Cr(VI) μέσω της εισπνοής [8, 13-15], κατατάσσοντας το Cr(VI) στον αέρα (με τη μορφή αερολύματος ή στερεών αιρούμενων σωματιδίων) στην κατηγορία 1 [4] ή A1 [15], (δηλ. στην κατηγορία των ενώσεων που προκαλούν καρκίνο με βάσει επιδημιολογικά δεδομένα). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) [16] όρισε ότι το Cr(VI) είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο, η Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υψηρεσιών των U.S.A. (DHHS) [17] κατέταξε ορισμένες ενώσεις του Cr(VI) ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των U.S.A. (EPA) [18] όρισε ότι το Cr(VI) στον αέρα είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

Σε αντίθεση με την αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση της παρουσίας του Cr(VI) στον εισπνεόμενο αέρα, ανάλογη δράση σε πόσιμο νερό δεν έχει άμεσα αποδειχθεί, κυρίως λόγω της δυσκολίας να αναπτυχθούν μοντέλα που να βασίζονται σε πειραματόζωα και να μιμούνται αξιόπιστα την ανθρώπινη κατάσταση καθώς και της έλλειψης ενδεδειγμένων επιδημιολογικών μελετών [14, 19]. Όμως, η όλο και αυξανόμενη ποσότητα επιστημονικών δεδομένων από την βασική έρευνα και την εκ νέου αξιολόγηση παλαιότερων ερευνών που περιείχαν επιδημιολογικά δεδομένα [14, 19-28] οδηγούν την επιστημονική κοινότητα προς την κατεύθυνση της θεώρησης του Cr(VI) καρκινογόνου ουσίας και μέσω της κατάποσης. Η ορθότητα της θεώρησης

αυτής φαίνεται να ενισχύεται από τα τελευταία επιστημονικά δεδομένα, όπου αποδεικνύεται ότι η παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε πόσιμο νερό προκαλεί καρκίνο σε πειραματόζωα [29, 30]. Τα αποτελέσματα μάλιστα της τελευταίας τοξικολογικής έρευνας οδήγησαν την πολιτεία της Καλιφόρνιας προς την κατεύθυνση της υιοθέτησης των νέων ορίων που είχαν προταθεί το 2001 [31] για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό (από 50 µg/L σε 2,5 µg/L) και να εισάγει για πρώτη φορά όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό (0,2 µg/L).

3.4.3 Φυτοτοξικότητα Cr(VI)

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών (επιφανειακών ή/και υπογείων) με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων τόσο στη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία. Οι ενώσεις του χρωμίου, ιδιαίτερα του Cr(VI), θεωρούνται πολύ τοξικές για τα φυτά με αποτελέσματα που αφορούν στην μειωμένη απόδοση της παραγωγής, την κακή ανάπτυξη των φύλλων και των ριζών του φυτού κ.ά. [32]. Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητα στο νερό και διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου και μετατρέπόμενο σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται [32, 33, 37, 38]. Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά [34-36]. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η περιεκτικότητα σε χρώμιο των φυτών κυμαίνεται από 0,006–18 mg/kg [32, 37, 38] και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο (mg/kg) λαχανικών και όσπριων που καλλιεργούνται σε εδάφη χαμηλής φυσικής περιεκτικότητας σε χρώμιο (20-180 mg/kg) είναι (0,02-1,01) και (0,14-0,99) αντίστοιχα, ενώ οι τιμές αυτές όταν καλλιεργούνται σε εδάφη υψηλής σε χρώμιο περιεκτικότητας (190-10,680 mg/kg) είναι αντίστοιχα (0,04-9,6) και 0,14 [39]. Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί αναφέρονται οι περιεκτικότητες σε χρώμιο διαφόρων βρώσιμων φυτών, που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη μη μολυσμένα από χρώμιο

Πίνακας 1. Συγκέντρωση χρωμίου (σε βρώσιμα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε μη μολυσμένα από χρώμιο εδάφη [37]).

Είδος φυτού	Συγκέντρωση χρωμίου (mg/Kg)
Τεύτλα	0,05
Λαχανάκια Βρυξελλών	0,14
Λάχανα	0,15
Πράσινα φασόλια	0,04
Κρεμμύδια	0,19
Καρρότα	0,08
Σκόρδα	1,50
Πατάτες	0,21
Σπόροι δημητριακών	0,37
Θυμάρι	10,00
Πιπέρι (μαύρο)	3,70

4. Εκτίμηση-Προτάσεις

Από τα αποτελέσματα των εκθέσεων δοκιμών που ήρθαν σε γνώση της ΕΕΧ από την ευρύτερη περιοχή της λεκάνης του Ασωπού, προκύπτει **ότι υπάρχει γενικότερο πρόβλημα ποιότητας του νερού και η παρουσία επιβλαβών για τους ανθρώπους χημικών παραμέτρων δεν περιορίζεται στην παρουσία εξασθενούς χρωμίου.**

Οι περιπτώσεις ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων ολικού και εξασθενούς Cr αλλά και τα γενικά προβλήματα που διαπιστώνονται συνιστούν λόγο διακοπής της χρήσης του νερού για ανθρώπινη αλλά και οικιακή χρήση. Επίσης, επισημαίνεται ότι η χρήση

νερού με παρουσία συγκεντρώσεων Cr(VI) για πότισμα καλλιεργειών και θερμοκηπίων, με μεθόδους που δημιουργούν αερολύματα, θα πρέπει να συνοδεύεται από λήψη προστατευτικών μέτρων για αποφυγή εισπνοής του αερολύματος από το προσωπικό που εκτελεί αγροτικές εργασίες και από άλλες ομάδες του πληθυσμού που μπορεί να εκτίθενται σε αυτό. Επίσης για να διερευνηθούν οι πιθανές φυτοτοξικές επιδράσεις του Cr θα πρέπει να γίνουν διερευνητικές μετρήσεις στο έδαφος των καλλιεργειών.

Η διακοπή της χρήσης του νερού για ανθρώπινη κατανάλωση και οικιακή χρήση είναι αναγκαία επειδή από τα αποτελέσματα που αναφέρονται τίθεται σε αμφιβολία η καταλληλότητα του, διότι σύμφωνα με τα αναφερόμενα στις παραγράφους 3.3 και 3.4 της απόφασης ΔΥΓ2/Γ. οικ/38295/22.3.2007, οι παρεκκλίσεις συνιστούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Η παρουσία χρωμίου και μάλιστα εξασθενούς χρωμίου και η παρουσία νιτρικών, υποδηλώνουν τη ρύπανση του υδροφόρου τομέα από ανθρώπινες δραστηριότητες, παρόμοιες με αυτές που περιγράφονται στην παράγραφο 3.1.2 και στο σχήμα 1.

Εκτός από την παραπάνω ρύθμιση των χρήσεων του νερού επίσης προτείνονται:

- 1) η παρακολούθηση της ποιότητας του σύμφωνα με τα αναγραφόμενα στην Οδηγία 98/83/EK, δηλαδή ο έλεγχος του για τις παραμετρικές τιμές που αποκλίνουν και η συνέχιση της χρήσης του μετά την αποκατάσταση των τιμών εντός των ορίων.
- 2) Καταγραφή όλων των στοιχείων των γεωτρήσεων: βάθος, ύψος στάθμης νερού, δημιουργία διαγραμμάτων στάθμης νερού και κυρίως κατά τις δειγματοληψίες και
-Αναλύσεις στις παραμέτρους ανιόντα, κατιόντα, Cr, αγωγιμότητα, και στις παραμέτρους που εκτρέπονται.
-Σύνταξη ανά εξάμηνο έκθεσης αξιολόγησης της χημικής κατάστασης των υπόγειων υδάτων.
-Μετρήσεις ανά μήνα των σημείων του Ασωπού που είναι στο Δίκτυο Ποιότητας Επιφανειακών Νερών με ευθύνη της Νομαρχίας
-Σύνταξη Υδρογεωλογικής μελέτης
Όλες οι παραπάνω ενέργειες προβλέπονται από τις οδηγίες 2000/60 & 2006/118 άρθρα 1,4,5 και 6.

Για την ανάληψη των παραπάνω ενεργειών συνίσταται στις τοπικές υπηρεσίες (οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης Α΄ και Β΄ βαθμού) η πρόσληψη τεχνικά επαρκούς επιστημονικού προσωπικού και η συνεργασία με εργαστήρια για τη δειγματοληψία και τις απαιτούμενες δοκιμές, προκειμένου να τηρούνται τα αναφερόμενα στην οδηγία 98/83/EK.

Σημειώνεται επίσης ότι οι επίσημοι έλεγχοι των νερών (όπως και των τροφίμων και των καταναλωτικών προϊόντων) πρέπει να γίνονται συστηματικά και συχνά, όπως άλλωστε προβλέπεται από τις κείμενες διατάξεις, και όχι κάθε φορά που είτε τυχαία είτε από ευαισθησία μεμονωμένων ατόμων ή φορέων αποκαλύπτεται κάποιο πρόβλημα. Να ενθαρρυνθούν οι δημοτικοί φορείς και οι ιδιωτικές επιχειρήσεις να εφαρμόζουν συστήματα ποιότητας, που να περιλαμβάνουν διαδικασίες αυτοελέγχων, σε συνεργασία με κατάλληλα για το σκοπό αυτό εργαστήρια.

Επίσης σχετικά με τη διάθεση αποβλήτων στον ποταμό Ασωπό, υπενθυμίζεται ότι σύμφωνα με την ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) καθορίστηκε η θέσπιση ορίων εκπομπών (άρθρο 1 παρ. 4.2) και με το άρθρο 4 ορίζεται ότι κάθε διάταξη που αντίκειται της παρούσας απόφασης ή ανάγεται σε θέματα που ρυθμίζονται από αυτήν καταργείται, με αποτέλεσμα η Κ.Α 19640 /14-11-1979 που έθετε τον Ασωπό ως αγωγό αποβλήτων με αυξημένα όρια καταργείται επίσης.

Η εν λόγω ΚΥΑ καθορίζει όριο εκπομπής για το χρώμιο στα ποτάμια 1,0 mg /l μηνιαία και 2,0 mg /l ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι 50 µg /l (άρθρο 1 παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Άρα πρέπει όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες να έχουν όριο εκπομπής των αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 µg /l. Συνίσταται στους τοπικούς

παράγοντες της περιοχής να ζητήσουν την αναθεώρηση όλων των περιβαλλοντικών μελετών και των αδειών των βιομηχανιών που πιθανώς παράγουν απόβλητα με χρώμιο.,

5. Βιβλιογραφία

1. Kotas J., Stasicka Z., *Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation*, Environmental Pollution, 107, p. 263-283, 2000
2. Obiols J., Garcia-Berro J., Serra J., *Speciation of Chromium in Waters by Coprecipitation-AAS*, International Journal Environmenatl Analytical Chemistry, 30, 197-207, 1987
3. Harper D., Riley J.P., *Determination of Low concentrations of Dissolved and Particulate Chromium in Natural Waters*, Technical report TR 215, University of Liverpool, Department of Oceanography, 1985
4. Marques M.J., Salvador A., Rubio-Morales A.E., de la Guardia M., *Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature*, Fresenius J Anal Chem, 367, 601-613, 2000
5. Expert Group on Vitamins and Minerals, *REVIEW OF CHROMIUM*, EVM/99/26.AUG. 2002.
6. Expert Group on Vitamins and Minerals, *Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals*, May 2003.
7. Alcedo JA, Wetterhahn KE. Chromium toxicity and carcinogenesis. In: *International Review of Experimental Pathology*, (Richter GW, Solez K, Aisen P, Cohen G, eds). New York:Academic Press, **1990**; 131, 85-108.
8. a)IARC, 1989. Monograph on Chromium, Nickel and Welding, Vol. 49 International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.b) International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations. CHROMIUM AND CHROMIUM COMPOUNDS Chromium[VI] (Group 1), Metallic chromium and chromium[III] compounds (Group 3). **1990**, 49, p. 49. <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol49/chromium.html>.
9. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). CHROMIUM CAS # 7440-47-3. February 2001
10. U.S.Environmental Protection Agency Washington,DC, *TOXICOLOGICAL REVIEW OF HEXAVALENT CHROMIUM* (CAS No.18540-29-9) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), August 1998.
11. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM*, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, September 2000.
12. Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/04
13. Costa, M.,. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Crit. Rev. Toxicol.* **1997**, 27, 431-442.
14. Proposed Chemical for DART IC Consideration Chromium (hexavalent). Office of Environmental Health Hazard Assessment. September, 2007
15. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). www.acgih.org.
16. The World Health Organization (WHO). (<http://www.who.int/en>)
17. United State Department of Health and Human Services (DHHS). (<http://www.hhs.gov/>).
18. U.S Environmental Protection Agency (EPA). (<http://www.epa.gov/>).
19. Max Costa. "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water". *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2003**188 1-5.
20. R.M. Sedman, J. Beaumont, T.A. McDonald, S. Reynolds, G. Krowech, R. Howd. Review of the Evidence Regarding the Carcinogenicity of Hexavalent Chromium in Drinking Water. **J. Envir. Sci. Helth, Part C, 2006, 24, 155-182.**
21. D.H. Thomasa, J.S. Rohrera, P.E. Jacksona, T. Pakb, J.N. Scottb "Determination of hexavalent chromium at the level of the California Public Health Goal by ion chromatography" *J. Chromat. A*, 2002, 956, 255-259.

22. T. Davidson, T. Kluz, F. Burns, T. Rossman, Q. Zhang, A. Uddin, A. Nadas, M. Costa. "Exposure to chromium (VI) in the drinking water increases susceptibility to UV-induced skin tumors in hairless mice". *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2004, **196**, 431– 437.
23. P.A. Mazzer, L. Maurmann, R.N. Bose. "Mechanisms of DNA damage and insight into mutations by chromium(VI) in the presence of glutathione". *J. Inorg. Biochem.* 2007 **101** 44–55.
24. Rafael, A.I., et al. "A role for transforming growth factor- β apoptotic signalling pathway in liver injury induced by ingestion of water contaminated with high levels of Cr(VI)". *Toxicol. App. Pharmacol.* 2007, doi:[10.1016/j.taap.2007.07.004](https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.07.004)
25. Asmatullah, Shama Noreen Qureshi, A. R. Shakoori Hexavalent "Chromium-induced Congenital Abnormalities in Chick Embryos". *J. Appl. Toxicol.* **1998** **18**, 167–171.
26. Cheryl Pellerin, Susan M. Booker. "Reflections on Hexavalent Chromium". *Environmental Health Perspectives*. VOLUME 108 (9), September 2000.
27. G. Quievryn, E. Peterson, J. Messer, A. Zhitkovich. "Genotoxicity and Mutagenicity of Chromium(VI)/Ascorbate-Generated DNA Adducts in Human and Bacterial Cells". *Biochemistry* **2003**, **42**, 1062-1070.
28. Anatoly Zhitkovich. "Importance of Chromium-DNA Adducts in Mutagenicity and Toxicity of Chromium(VI)". *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, **18**
29. TOX 72. NTP Report on Sodium Dichromate Dihydrate (CAS No. 7789-12-0) Administered in Drinking Water to Male and Female F344/N Rats and B6C3F₁ Mice and Male BALB/c and *am3*-C57BL/6 Mice. National Toxicology Program (NTP). Report Date: January **2007**.
30. "Hexavalent Chromium In Drinking Water Causes Cancer In Lab Animals" U.S. Department of Health and Human Services, National Institutes of Health (NIH), NIH News, National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS, <http://www.niehs.nih.gov/>), FOR IMMEDIATE RELEASE: May 16, **2007**.
31. Chromium-6 (Hexavalent Chromium) in Drinking Water, California Department of Health Services, Update 22 August 2001.
32. A.K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera, S. Avudainayagam. "Chromium toxicity in plants". *Environment International* **2005** **31** 739– 753.
33. Shanker AK, Djanaguiraman M, Sudhagar R, Chandrashekar CN, Pathmanabhan G. "Differential antioxidative response of ascorbate glutathione pathway enzymes and metabolites to chromium speciation stress in green gram (*Vigna radiata* (L) R Wilczek, cv CO 4) roots". *Plant Sci* **2004**, **166**, 1035-1043.
34. M. Ghosh, S.P. Singh. "Comparative uptake and phytoextraction study of soil induced chromium by accumulator and high biomass weee species". *Appl. Ecol. Environ. Res.* **2005**, **3**(2), 67-79.
35. J.S. Weisa, P. Weisb. "Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration". *Environ. International* **2004**, **30**, 685– 700.
36. B. Nasernejad, T. Esslam Zadeh, B. Bonakdar Pour, M. Esmaail Bygi, A. Zamani. "Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues". *Process Biochem.* **2005**, **40**, 1319-1322.
37. Adel M. Zayed¹, N. Terry. "Chromium in the environment: factors affecting biological remediation" *Plant and Soil* 2003, **249**, 139–156.
38. A. Zayed, C. M. Lytle, J.-H. Qian, N. Terry. "Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops". *Planta* 1998, **206**, 293-299.
39. Cary E E and Kubota J. "Chromium concentration in plants: effects of soil chromium concentration and tissue contamination by soil". *J. Agric. Food Chem.* 1990, **38**, 108–114.