

# Εξασθενές χρώμιο: *Χημεία και Τοξικολογία*



*Κόλλια Ελένη*

# Γενικά στοιχεία

- Το χρώμιο είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, άοσμο, σκληρό, χρώματος γκρι
- Ανακαλύφθηκε το 1797 από τον γάλλο **Louis Vauquelin** και ονομάστηκε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή όλες οι ενώσεις του έχουν έντονο χρώμα και χρησιμοποιούνται κυρίως ως βαφές.
- Εμφανίζει όλους τους α.ο από (-II) έως (+VI)
- Οι 3 κύριες οξειδωτικές κατασταστάσεις του είναι:
  - i. Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0)
  - ii. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III)
  - iii. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
- Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).



# Διάφορες ενώσεις του χρωμίου



Διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ )



Τριχλωριούχο χρώμιο ( $CrCl_3$ )



Χρωμικό κάλιο ( $K_2CrO_4$ )



Κροκοΐτης ( $PbCrO_4$ )



Τριοξείδιο του χρωμίου ( $CrO_3$ )

# Εξασθενές χρώμιο και η χημεία του

## Τι είναι το Cr(VI);

- Το εξασθενές χρώμιο είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου.
- Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III) όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.
- Συναντάται σπάνια στη φύση και είναι **κυρίως** αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης, *(καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά.)* και αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον.
- **Εκτός** όμως από τις βιομηχανικές πηγές ρύπανσης υπάρχουν και φυσικές πηγές όπως είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οι οφιόλιθοι.



# Εξασθενές χρώμιο και η χημεία του

- Βρίσκεται στα υπόγεια νερά ως Cr(III) ή ως Cr(VI) σε διάφορες μορφές και υδροξείδια.
- Βασικοί παράμετροι που ρυθμίζουν τη σταθερότητα του στο έδαφος και στο νερό ,είναι το pH και το δυναμικό οξειδαναγωγής (Eh).
- Με διάφορους γεωχημικούς μηχανισμούς (**Acid Mine Drainage** ),ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου οξειδώνονται σε ενώσεις του εξασθενούς καθώς και αντίστροφα με το μηχανισμό της αναγωγής.

## Παράδειγμα τέτοιου γεωχημικού μηχανισμού :

Σιδηροπυρίτης στη σύσταση του εδάφους



Όξινο περιβάλλον ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές

Η Μετατροπή του Cr(III)→Cr(VI) είναι δυνατή σε αλκαλικές(pH>6.0) και οξειδωτικές(Eh>0) συνθήκες

(υπερβασικά πετρώματα που έρχονται σε αλληλεπίδραση με το νερό)

- Θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει σε διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο.

# Εξασθενές χρώμιο και η χημεία του

## ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ

- **Αέρας:**

Η μέση διάρκεια παραμονής του εξασθενούς στον αέρα έως ότου αναχθεί σε τρισθενές, είναι **16 ώρες έως 5 ημέρες.**

- **Νερό:**

Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III).

Συμβαίνει κάτω από ευνοϊκές συνθήκες στο υδάτινο περιβάλλον, αν ένας αναγωγικός παράγοντας είναι παρών όπως οργανικές ύλες και ο θειούχος σίδηρος. Παραμονή Cr(VI) **από 4 έως 140 ημέρες.** Στο διαυγές νερό όπου οι οργανικές ύλες σπανίζουν, η αναγωγή είναι ελάχιστη.

# Τοξικολογία

- Είσοδος χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν καθώς και με δερματική επαφή
- το Cr(III) είναι ένα βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί την ινσουλίνη και βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών
- Σε αντίθεση με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικό και καρκινογόνο.

# Τοξικολογία

- Μετατροπή Cr(VI) εντός του οργανισμού σε Cr(III) μέσω των γαστρικών υγρών.
- Σχηματισμός ενώσεων με πεπτίδια, πρωτεΐνες και DNA  
→ πρωτεϊνικές ανακατατάξεις στο DNA,  
→ τοξίκωση, καρκινογένεση
- Μεταφορά απορροφημένου από τον οργανισμό χρωμίου, σε όλο το σώμα μέσω του αίματος
- Τα επίπεδα στους ιστούς φαίνεται να είναι πάντα υψηλότερα σε χρώμιο(VI) απ' ότι σε χρώμιο (III)



# Τοξικολογία

- **Στο αίμα**

Παραλαβή του από τα ερυθροκύτταρα → μετατροπή σε τρισθενές → δημιουργία ενώσεων με την αιμοσφαιρίνη

- **Δερματική έκθεση**

Απορρόφηση μεγάλου μέρους στο αίμα, παραμονή του υπόλοιπου στην επιδερμίδα έως ότου απομακρυνθεί.

- **Στο ενδοκρινικό σύστημα**

Εμπλοκή ενδογενών ορμονών → αλλαγές μεταβολικών, ανοσολογικών, αναπαραγωγικών, νευροφυτικών γενικώς λειτουργιών, καρκίνοι του στήθους, των όρχεων, του προστάτη, ενδομητριώσεις.

- **Άλλα σημεία του οργανισμού**

Αναγωγή σε Cr(III) σε πολλά σημεία του οργανισμού, το συκώτι, τα ερυθροκύτταρα (και πολλά είδη κυττάρων), έχουν τη δυνατότητα αναγωγής, άρα όλα δέχονται τοξίκωση.

# Τοξικολογία

- **Εισπνοή**

Αυξημένος κίνδυνος εκδήλωσης καρκίνου μετά από έκθεση σε Cr(VI) μέσω της εισπνοής

- **Κατάποση**

Καταστροφή νεφρών, ήπατος, έλκος στομάχου, γαστρεντερικός ερεθισμός, θάνατος

(Hexavalent Chromium

**Is Carcinogenic to F344/N Rats and B6C3F1 Mice after Chronic Oral Exposure,** *National Toxicology Program, National Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 2008*)

- **Δερματική έκθεση**

Δερματικά έλκη, δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI)



# Τοξικολογία

## Συμπερασματικά

### ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ Cr(VI) ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Αναπνευστικές

Γαστρεντερικές

Ανοσολογικές

Αιματολογικές

Αναπαραγωγικές

Δερματικές

Οφθαλμολογικές



# Περιβαλλοντικές καταστροφές

- **Hinkley, Καλιφόρνια [1952-σήμερα]**

Η εταιρεία Pacific Gas & Electric (PG&E) χρησιμοποιούσε Cr(VI) από το 1952 ως το 1966 για να καθυστερήσει την διάβρωση των εγκαταστάσεών της στο Hinkley.

Τα λύματα αυτά απορρίπτονταν χωρίς επεξεργασία και ρύπαναν τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση καρκινογενέσεων, αποβολών εμβρύων, ακόμα και άμεσων θανάτων στην περιοχή.



- **Οινόφυτα, Βοιωτία [2007]**

Ανιχνεύθηκε στο αντλούμενο νερό για διανομή στο δίκτυο ύδρευσης. Τα επίπεδα Cr(VI) στο νερό ήταν μεγαλύτερα των 50  $\mu\text{g}/\text{l}$ .





# Περιβαλλοντικές καταστροφές

- **Θήβα, Βοιωτία [2008]**

Ανιχνεύεται Cr(VI) στο νερό της Θήβας και των γύρω χωριών



- **Μεσσαπία, Εύβοια [2009]**

Ανίχνευση Cr(VI) στον υπόγειο υδροφορέα σε επίπεδα μέχρι και 130  $\mu\text{g/l}$ .

- **Ασπρόπυργος, Αττική [2011]**

Ανίχνευση Cr(VI) στον υπόγειο υδροφορέα σε επίπεδα μέχρι και 480  $\mu\text{g/l}$ .



# Ισχύουσα Νομοθεσία Όρια Cr(VI) στο πόσιμο νερό

- Υπάρχοντα διεθνή όρια
  - ✓ 100 µg/l στις ΗΠΑ (EPA) για το ολικό χρώμιο
  - ✓ 50 µg/l στην ΕΕ (Οδηγία για το Πόσιμο Νερό)
  - ✓ 50 µg/l από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO)
- Αποφάσεις Πρωτοδικείων στην Ελλάδα
  - ✓ Για Δήμο Οινοφύτων [απόφαση 923/2008], νομολογιακό όριο 0.2 µg/l
  - ✓ Για Δήμο Μεσσαπίων [απόφαση 1158.30/6/2010], νομολογιακό όριο 2 µg/l
- Καλιφόρνια
  - ✓ [08/2009] Νομολογιακό όριο 0.06 µg/l
  - ✓ [1/1/2013] Στόχος δημόσιας υγείας 0.02 µg/l

Τα όρια όμως που προαναφέρθηκαν έρχονται σε αντίθεση με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 178/2002 άρθρο 7 που ορίζει την Αρχή της Προφύλαξης

# Προστασία-Τρόποι αντιμετώπισης-Λύσεις

- Άμεση αντικατάσταση ενώσεων του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία με άλλες λιγότερο τοξικές
- Επεξεργασία των αποβλήτων (in situ απομάκρυνση Cr(VI) )
- Απορρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα με τεχνικές:
  - ✓ Βιοεξυγίανσης
  - ✓ Άντλησης του νερού με εξασθενές χρώμιο και επεξεργασίας του (pump and treat)
  - ✓ Γεωχημικής δέσμευσης (Geochemical fixation)
  - ✓ Φυσικής εξασθένησης (natural attenuation)
  - ✓ Φυτοεξυγίανσης (Phytoremediation)

**Σας ευχαριστώ  
για την προσοχή σας.**

---