

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑΣ
«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΕΛΑΦΗ ΜΕ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΠΕΛΟΓΕΝΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΟΝΟΜΑ: Μπρεχού Αθηνά-Σοφία

ΑΜ: 02284

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Αντωνιάδης Βασίλειος

ΒΟΛΟΣ, 2023

«Προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου σε εδάφη με διαφορετικές πεδογενετικές ιδιότητες»

«Sorption of copper and zinc by soil with different pedogenic properties»

Μπρεχού Αθηνά-Σοφία

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. **Αντωνιάδης Βασίλειος**, Καθηγητής (Εφαρμοσμένη Εδαφολογία) Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
2. **Δαναλάτος Νικόλαος**, Καθηγητής (Γεωργία-Οικολογία Φυτών Μεγάλης Καλλιέργειας) Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
3. **Τσιρόπουλος Νικόλαος**, Καθηγητής (Χημεία, Ανάλυση και προσδιορισμός οργανικών ουσιών) Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

«Βεβαιώνω ότι είμαι συγγραφέας της παρούσας πτυχιακής διατριβής, η οποία εκπονήθηκε σύμφωνα με τον Κανονισμό Εκπόνησης Πτυχιακής Εργασίας του τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος»

Υπογραφή:

Μπρεχού Αθηνά-Σοφία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας, του τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Με την ολοκλήρωση της, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν και με στήριξαν σε αυτή την προσπάθεια.

Θα ήθελα αρχικά, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή Βασίλειο Αντωνιάδη, επιβλέποντα της παρούσας εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την πτυχιακή μου στο εργαστήριο Εδαφολογίας και για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος. Τον ευχαριστώ για την διαρκή καθοδήγηση του και την υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής αυτής της εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ευαγγέλια Γκόλια, αναπληρώτρια καθηγήτρια Εδαφολογίας στο Τμήμα Γεωπονίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, καθώς και τους καθηγητές Νικόλαο Τσιρόπουλο και Νικόλαο Δαναλάτο για την συμβολή τους στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μου, ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, στον Μιχάλη και σε όλα τα άτομα που είναι δίπλα μου και με στηρίζουν με κάθε δυνατό τρόπο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητα τους, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τις πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον, αλλά και στους ζωντανούς οργανισμούς. Τα υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων αποτελούν απειλή για τη γονιμότητα του εδάφους και συνεπώς, για την ανάπτυξη των φυτών και τη γεωργική παραγωγή. Παράλληλα, η συσσώρευση τους θέτει σε κίνδυνο, τόσο τον άνθρωπο, όσο και άλλους ζωικούς οργανισμούς. Ωστόσο, η παρουσία τους στις κατάλληλες συγκεντρώσεις κρίνεται αναγκαία, καθώς εμπλέκονται σε πολλαπλές διεργασίες των οργανισμών.

Η μελέτη αυτή είχε ως στόχο να διερευνήσει και να συγκρίνει την προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου σε εδάφη με διαφορετικές ιδιότητες, αλλά και τους παράγοντες, από τους οποίους επηρεάζεται η συγκεκριμένη διαδικασία. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκαν 21 δείγματα εδάφους, μελετήθηκαν οι εδαφικές τους ιδιότητες και πραγματοποιήθηκε ανάλυση των παραμέτρων προσρόφησης. Τα δεδομένα τελικά, προσαρμόστηκαν στα ισοθερμικά μοντέλα του Freundlich και του Langmuir.

Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος υποδεικνύουν ότι ο χαλκός προσροφάται πιο εύκολα σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο. Επιπλέον, σύμφωνα με τις μετρήσεις, φαίνεται ότι η προσρόφηση των δύο στοιχείων είναι πιο έντονη σε αλκαλικά, παρά σε όξινα εδάφη. Συγκεντρωτικά, βρέθηκε ότι το μέγιστο της προσρόφησης για τον χαλκό, είναι ίσο με 602,04 mg/kg στα όξινα και 2951,10 mg/kg στα αλκαλικά εδάφη. Αντίστοιχα, για τον ψευδάργυρο οι τιμές του $q_{\max}$ βρέθηκαν 603,59 mg/kg και 845,56 mg/kg.

Τέτοιες μελέτες συμβάλλουν στην κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης για τα δύο μέταλλα, τονίζοντας την σημασία της εξέτασης των χαρακτηριστικών του εδάφους. Επιπρόσθετα, συνεισφέρουν στην αξιολόγηση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων σε φυτικούς και άλλους οργανισμούς και βοηθούν στην ανάπτυξη στρατηγικών διαχείρισης για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από βαρέα μέταλλα.

Λέξεις Κλειδιά: Προσρόφηση, Μηχανισμοί Προσρόφησης, Ισόθερμες Προσρόφησης, Freundlich, Langmuir, Βαρέα Μέταλλα, Χαλκός, Ψευδάργυρος, Πεδογένεση

ABSTRACT

Adsorption of heavy metals determines, to a great extent, their bioavailability, affecting, in that manner, the prospective ramifications not only on the environment, but also on living organisms. High levels of heavy metals pose a threat on the fertility of the land and accordingly on the growth of plants and the agricultural production. At the same time, their accumulation jeopardizes both humans and other macro-organisms. However, heavy metals in proper concentrations are deemed necessary, as they are part of the multiple processes of the organisms.

The main aim of this study was to look into and compare the adsorption of copper and zinc in different types of soil and to study the factors which affect this particular process. To achieve this, 21 samples of soil were collected, their properties were studied and an analysis of the parameters of adsorption was completed. The data were, eventually, adapted to the Freundlich and Langmuir isotherm models.

The results of this experiment indicate that copper is adsorbed more, compared to zinc. Moreover, according to the measurements, it appears that the adsorption of the two elements is more intense in alkaline than in acidic soils. Comprehensively, it was revealed that the maximum adsorption for copper is equal to 602,04 mg/kg in acidic and 2951,10 mg/kg in alkaline soils. Accordingly, for zinc the $q_{\max}$ values were found to be 603,59 mg/kg and 845,56 mg/kg.

Such studies add to the understanding of the adsorption phenomenon of the two metals, underlining the significance of examining the properties of the land. Furthermore, they contribute to the evaluation of heavy metals' bioavailability in plant and other organisms and they help the development of management strategies with an aim of minimizing the environmental impacts of heavy metals.

Keywords: Adsorption, Adsorption Mechanisms, Adsorption Isotherms, Freundlich, Langmuir, Heavy Metals, Copper, Zinc, Pedogenesis

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Πεδογενετικές διεργασίες στο έδαφος.....	1
1.1.1 Μητρικό υλικό.....	1
1.1.2 Κλίμα.....	2
- Θερμοκρασία.....	2
- Υγρασία.....	3
- Φυσική Βλάστηση.....	4
1.1.3 Βλάστηση και διάφοροι ζωντανοί οργανισμοί.....	4
- Ο ρόλος της φυσικής βλάστησης.....	4
- Ο ρόλος των μικροοργανισμών και των μικρών ζώων.....	5
- Ο ρόλος του ανθρώπου.....	6
1.1.4 Τοπογραφικό ανάγλυφο.....	6
1.1.5 Χρόνος.....	7
1.2 Βαρέα μέταλλα: Χαλκός και Ψευδάργυρος	8
1.2.1 Γενικά στοιχεία.....	8
1.2.2 Χαλκός – Cu.....	9
- Γενικά στοιχεία.....	9
- Χρήσεις.....	9
- Προέλευση και διαθεσιμότητα χαλκού στο έδαφος	9
- Τοξικότητα στα φυτά.....	10
1.2.3 Ψευδάργυρος-Zn.....	11
- Γενικά στοιχεία.....	11
- Χρήσεις.....	11
- Προέλευση και διαθεσιμότητα ψευδαργύρου στο έδαφος	12
- Τοξικότητα στα φυτά.....	13
1.3 Το φαινόμενο της προσρόφησης.....	15
1.3.1 Μηχανισμοί της προσρόφησης.....	15
- Φυσική προσρόφηση.....	15
- Χημική προσρόφηση.....	15
- Ανταλλαγή ιόντων.....	16
1.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης	16
-Γραμμικό μοντέλο - Linear model.....	17

-Μοντέλο Freundlich.....	18
-Μοντέλο Langmuir.....	19
-Γραμμικοποίηση κατά Lineweaver-Burk (I).....	21
-Γραμμικοποίηση κατά Hanes-Woolf (II).....	22
2.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	23
2.1 Πείραμα προσρόφησης.....	23
2.2 Ισόθερμες προσρόφησης	24
2.3 Γραμμικοποίηση ισοθερμικών μοντέλων	24
2.6 Στατιστική Επεξεργασία.....	25
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	27
3.1 Μετρήσεις των εδαφικών ιδιοτήτων.....	27
3.2 Μετρήσεις των παραμέτρων προσρόφησης.....	28
3.3 Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας	28
3.4 Σύγκριση εξισώσεων γραμμικοποίησης για το μοντέλο Langmuir.....	31
3.5 Συντελεστής προσδιορισμού R^2 και συνάρτηση σφάλματος κατά Marquardt (MPSD)	32
3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου.....	33
- Εδαφικό pH	33
- Ανθρακικό ασβέστιο- CaCO_3	35
- Περιεκτικότητα σε άργιλο και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ).....	35
3.7 Ισόθερμες προσρόφησης για χαλκό και ψευδάργυρο.....	36
4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	43
5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- **Πίνακας 1.1.1**-Η δράση του νερού στην εδαφογένεση.....3
- **Πίνακας 1.1.2**-Κλιματικές συνθήκες και τύποι βλάστησης που επικρατούν σε αυτές.....4
- **Πίνακας 1.2.1**-Επίδραση διάφορων παραγόντων στην διαθεσιμότητα Zn.....13
- **Πίνακας 3.1.1**-Τιμές των ιδιοτήτων των εδαφών, τα οποία έχουν ταξινομηθεί με βάση το pH τους.....27
- **Πίνακας 3.1.2**-Συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων των εδαφών, τα οποία έχουν ταξινομηθεί με βάση το pH τους.....28
- **Πίνακας 3.2.1**-Μέσες τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον χαλκό.....28
- **Πίνακας 3.2.2**-Μέσες τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον ψευδάργυρο.....28
- **Πίνακας 3.2.3**-Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον χαλκό.....29
- **Πίνακας 3.2.4**-Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον ψευδάργυρο.....29
- **Πίνακας 3.3.1**-Αποτελέσματα One-way Anova. Σύγκριση χαλκού και ψευδαργύρου στα όξινα εδάφη.....30
- **Πίνακας 3.3.2**-Αποτελέσματα One-way Anova. Σύγκριση χαλκού και ψευδαργύρου στα αλκαλικά εδάφη.....30
- **Πίνακας 3.4.1**-Σύγκριση της γραμμικοποίησης κατά Lineweaver-Burk και κατά Hanes-Woolf.....31
- **Πίνακας 3.5.1**- R^2 και MPSD για τον χαλκό.....32
- **Πίνακας 3.5.2**- R^2 και MPSD για τον ψευδάργυρο.....32

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- **Εικόνα 1.1.1**-Επίδραση της βλάστησης στην εδαφογένεση κάτω από λειμώνια και δασική βλάστηση.....5
- **Εικόνα 1.1.2**-Στάδια εξέλιξης ενός εδάφους με την πάροδο του χρόνου.....7
- **Εικόνα 1.2.1**- Επίδραση του χαλκού στην ανάπτυξη των φυτών.....11
- **Εικόνα 1.2.2**-Επιδράσεις του βέλτιστου και του πλεονάζοντος επιπέδου ψευδαργύρου στα φυτά.....14
- **Εικόνα 1.3.1**-Οι πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης.....16
- **Εικόνα 1.3.2**-Μηχανισμοί προσρόφησης σύμφωνα με το γραμμικό μοντέλο..18
- **Εικόνα 1.3.3**-Μηχανισμοί προσρόφησης σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir..20

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

• <u>Σχήμα 1.1.1</u> -Αλληλεπίδραση των παραγόντων που επηρεάζουν την εδαφογένεση.....	1
• <u>Σχήμα 1.2.1</u> - Αλληλεπιδράσεις, που επηρεάζουν την δυναμική των βαρέων μετάλλων.....	8
• <u>Σχήμα 1.3.1</u> -Κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης.....	16
• <u>Σχήμα 1.3.2</u> -Εκθετική (Α) και γραμμική (Β) μορφή της ισόθερμης Freundlich.....	19
• <u>Σχήμα 1.3.3</u> -Γραμμικοποίηση Ι και ΙΙ του μοντέλου Langmuir (με βάση τα ίδια δεδομένα προσρόφησης)	21
• <u>Σχήμα 3.6.1</u> - $q_{\max}$ Cu σε όξινο pH	35
• <u>Σχήμα 3.6.2</u> - $q_{\max}$ Zn σε όξινο pH	35
• <u>Σχήμα 3.6.3</u> - $q_{\max}$ Cu σε αλκαλικό pH	35
• <u>Σχήμα 3.6.4</u> - $q_{\max}$ Zn σε αλκαλικό pH	35
<u>-Χαλκός</u>	37-40
• <u>Σχήμα 3.7.1</u> -Δείγμα 1.....	37
• <u>Σχήμα 3.7.2</u> -Δείγμα 2.....	37
• <u>Σχήμα 3.7.3</u> -Δείγμα 3.....	38
• <u>Σχήμα 3.7.4</u> -Δείγμα 4.....	38
• <u>Σχήμα 3.7.5</u> -Δείγμα 5.....	38
• <u>Σχήμα 3.7.6</u> -Δείγμα 6	38
• <u>Σχήμα 3.7.7</u> -Δείγμα 7	38
• <u>Σχήμα 3.7.8</u> -Δείγμα 8	38
• <u>Σχήμα 3.7.9</u> -Δείγμα 9	38
• <u>Σχήμα 3.7.10</u> -Δείγμα 10.....	38
• <u>Σχήμα 3.7.11</u> -Δείγμα 11.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.12</u> -Δείγμα 12.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.13</u> -Δείγμα 13.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.14</u> -Δείγμα 14.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.15</u> -Δείγμα 15.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.16</u> -Δείγμα 16.....	39

• <u>Σχήμα 3.7.17</u> -Δείγμα 17.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.18</u> -Δείγμα 18.....	39
• <u>Σχήμα 3.7.19</u> -Δείγμα 19.....	40
• <u>Σχήμα 3.7.20</u> -Δείγμα 20.....	40
• <u>Σχήμα 3.7.21</u> -Δείγμα 21.....	40
 <u>-Ψευδάργυρος.....</u>	 40-43
• <u>Σχήμα 3.7.22</u> -Δείγμα 1	40
• <u>Σχήμα 3.7.23</u> -Δείγμα 2.....	40
• <u>Σχήμα 3.7.24</u> -Δείγμα 3.....	40
• <u>Σχήμα 3.7.25</u> -Δείγμα 4.....	40
• <u>Σχήμα 3.7.26</u> -Δείγμα 5	41
• <u>Σχήμα 3.7.27</u> -Δείγμα 6.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.28</u> -Δείγμα 7.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.29</u> -Δείγμα 8.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.30</u> -Δείγμα 9.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.31</u> -Δείγμα 10.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.32</u> -Δείγμα 11.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.33</u> -Δείγμα 12.....	41
• <u>Σχήμα 3.7.34</u> -Δείγμα 13.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.35</u> -Δείγμα 14.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.36</u> -Δείγμα 15.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.37</u> -Δείγμα 16.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.38</u> -Δείγμα 17.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.39</u> -Δείγμα 18.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.40</u> -Δείγμα 19.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.41</u> -Δείγμα 20.....	42
• <u>Σχήμα 3.7.42</u> -Δείγμα 21.....	43

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πεδογενετικές διεργασίες στο έδαφος

Ο σχηματισμός του εδάφους ελέγχεται από πέντε κύριους παράγοντες, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω:

- ✓ Μητρικό υλικό
- ✓ Κλίμα
- ✓ Βλάστηση και διάφοροι ζωντανοί οργανισμοί
- ✓ Τοπογραφικό ανάγλυφο
- ✓ Χρόνος

Οι διαφορετικοί τύποι εδάφους προκύπτουν σε βάθος χρόνου, όταν το κλίμα σε συνδυασμό με τη δραστηριότητα των έμβιων όντων, επιδρούν σε μια περιοχή με συγκεκριμένο μητρικό πέτρωμα και ανάγλυφο (βλ. **Σχήμα 1.1.1**).



Σχήμα 1.1.1-Αλληλεπίδραση των παραγόντων που επηρεάζουν την εδαφογένεση. Τροποποιημένο από: Αλιφραγκής, 2008.

1.1.1 Μητρικό υλικό

Το μητρικό υλικό, αποτελείται από διάφορα είδη πετρωμάτων, τα οποία προκύπτουν μέσα από τις πολλαπλές γεωλογικές διεργασίες. Οι ιδιότητες του μητρικού υλικού συντελούν στη διαδικασία της πεδογένεσης και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό, την δράση των άλλων παραγόντων. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του μητρικού υλικού σχετίζεται με τη μηχανική σύσταση του εδάφους, τη φυσική βλάστηση, τη χημική αποσάθρωση, αλλά και τα ορυκτά της αργίλου. Όσον αφορά, την σύσταση του εδάφους, όταν το μητρικό υπόστρωμα περιέχει βασικά ή υπερβασικά πυριγενή συστατικά, τότε το έδαφος που προκύπτει είναι αργιλώδες, σε αντίθεση με τα αμμώδη εδάφη, τα οποία δημιουργούνται από όξινα πυριγενή συστατικά. Σχετικά με το είδος της βλάστησης, τα θαμνώδη, λειμώνια, αλλά και τα δενδρώδη, φυλλοβόλα φυτά, τα οποία απαιτούν αρκετά βασικά κατιόντα, ευνοούνται από υλικό μητρικής προέλευσης,

στο οποίο εμπεριέχεται μεγάλος αριθμός βάσεων. Σε αυτή την περίπτωση, η εδαφογένεση επιβραδύνεται, λόγω της μειωμένης οξίνισης του εδάφους. Αντίθετα, ένα μητρικό υπόστρωμα με μικρό αριθμό βάσεων, προωθεί την ανάπτυξη κωνοφόρων και φυτών λιγότερο απαιτητικά σε βάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την αυξημένη και γρήγορη οξίνιση και συνεπώς, ο σχηματισμός του εδάφους πραγματοποιείται ταχύτερα. Επιπλέον, ο ασβεστόλιθος στο μητρικό υπόστρωμα περιορίζει την διαδικασία της εδαφογένεσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, επιβραδύνεται η εμφάνιση όξινων συνθηκών καθώς και στο ότι, το ανθρακικό ασβέστιο έχει μικρή διαλυτότητα. Τέλος, η σύσταση του μητρικού υλικού, επηρεάζει σημαντικά την ποσότητα, αλλά και τον τύπο των αργιλικών ορυκτών, τα οποία θα σχηματιστούν στο έδαφος. Ταυτόχρονα, επηρεάζεται και ο τύπος εδάφους, ο οποίος εξαρτάται από τη φύση των συγκεκριμένων ορυκτών (Brady & Weil, 2011; Αλιφραγκής, 2008; Σινάσης, 2022).

1.1.2 Κλίμα

Το κλίμα μέσω της θερμοκρασίας και της υγρασίας, επηρεάζει άμεσα την πορεία της πεδογένεσης. Έμμεσα, ασκείται επίδραση στη φυσική βλάστηση και γενικότερα στη βιολογική δραστηριότητα. Αναλυτικότερα:

Θερμοκρασία

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C, οδηγεί στον διπλασιασμό του ρυθμού, με τον οποίο πραγματοποιούνται οι βιοχημικές αντιδράσεις. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες μεγιστοποιείται η ανάπτυξη των φυτών, καθώς και άλλες διεργασίες, όπως η αποσάθρωση και η έκπλυση (Brady & Weil, 2011). Σημειώνεται ότι αυτό ισχύει εφόσον, το νερό βρίσκεται σε αφθονία και δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Παρακάτω, παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση της θερμοκρασίας στον σχηματισμό του εδάφους, καθώς επηρεάζονται:

- ✓ η ταχύτητα και η ένταση, τόσο της φυσικής, όσο και της χημικής αποσάθρωσης
- ✓ ο ρυθμός διάφορων χημικών αντιδράσεων
- ✓ η δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους
- ✓ η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη
- ✓ ο σχηματισμός της αργίλου
- ✓ το είδος της βλάστησης

Υγρασία

Γενικά, η υψηλή υγρασία, ευνοεί τον σχηματισμό και την εξέλιξη του εδάφους, καθώς το νερό συμβάλλει στη διαδικασία της πεδογένεσης, μέσω της διείσδυσης του στο έδαφος. Αντίθετα, σε ξηρά κλίματα, η εδαφογένεση πραγματοποιείται πιο αργά διότι, η ανοδική κίνηση του νερού, δηλαδή η εξάτμιση, επικρατεί συγκριτικά με την καθοδική πορεία του νερού. Έτσι, υπάρχει έλλειψη νερού για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα να επιβραδύνονται οι διεργασίες. Η έκπλυση των διαλυτών αλάτων περιορίζεται με την ταυτόχρονη μείωση της ανάπτυξης των φυτών. Επιπλέον, παρατηρείται συσσώρευση ανθρακικών αλάτων σε εδάφη ξηρών και ημίξηρων περιοχών (Brady & Weil, 2011; Αλιφραγκής, 2008; Σινάσης, 2022).

Στον **Πίνακα 1.1.1** παρουσιάζεται τόσο η άμεση, όσο και η έμμεση επίδραση που ασκεί το νερό στην διαδικασία σχηματισμού του εδάφους.

Πίνακας 1.1.1-Η δράση του νερού στην εδαφογένεση. Τροποποιημένο από: Σινάσης, 2022.

Κίνηση νερού			
Προς τα κάτω ↓ Στράγγιση	Προς τα πάνω ↓ Εξάτμιση	Επιφανειακή απορροή ↓ Διάβρωση	Στασιμότητα ↓ Άνοδος υπεδάφειας στάθμης ή αδυναμία στράγγισης
Αποτέλεσμα			
Μεταφέρονται διαλυτά άλατα, χούμος, άργιλος, ανθρακικά άλατα, οξείδια και υδροξείδια Fe, Al, Mn, Si	Το επιφανειακό έδαφος εμπλουτίζεται με ανθρακικά άλατα	Πραγματοποιείται διάβρωση και σχηματισμός κολλουβιακών και αλλουβιακών αποθέσεων	Δημιουργείται αναγωγικό περιβάλλον

Συνοπτικά, η υγρασία επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της πεδογένεσης, διότι ασκεί επίδραση:

- ✓ στην ταχύτητα αλλά και στην ένταση της φυσικής και της χημικής αποσάθρωσης
- ✓ στον ρυθμό των διάφορων βιοχημικών αντιδράσεων
- ✓ στην έκπλυση των βάσεων από το έδαφος, καθώς και στη δημιουργία όξινου περιβάλλοντος

- ✓ στον σχηματισμό της αργίλου
- ✓ στο είδος της βλάστησης

Φυσική βλάστηση

Το κλίμα επιδρά στη βλάστηση και συνεπώς, στη διαδικασία της πεδογένεσης, καθώς υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των κλιματικών τύπων, της βλάστησης και του εδάφους. Για παράδειγμα, σε περιοχές με συνθήκες υψηλής υγρασίας ευνοείται η ανάπτυξη των δέντρων, ενώ οι θάμνοι και τα φρύγανα είναι προσαρμοσμένα σε ξηρές περιοχές (Brady & Weil, 2011). Στον **Πίνακα 1.1.2** παρουσιάζεται η επίδραση των κλιματικών συνθηκών, στον τύπο βλάστησης, που δημιουργείται. Η βλάστηση ως παράγοντας εδαφογένεσης, αναλύεται στη συνέχεια.

Πίνακας 1.1.2-Κλιματικές συνθήκες και τύποι βλάστησης που επικρατούν σε αυτές. Τροποποιημένο από: Σινάσης, 2022.

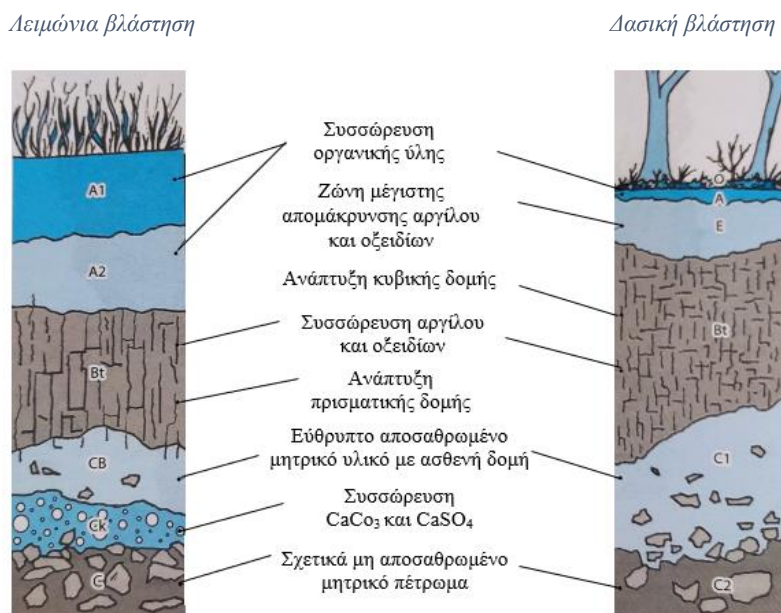
Κλίμα περιοχής	Τύπος βλάστησης
Πολύ υγρό και θερμό περιβάλλον	Δασικά φυτά, φυλλοβόλα ή κωνοφόρα δένδρα, πυκνή δασική οροφή και πυκνή χαμηλή βλάστηση
Υγρό και δροσερό περιβάλλον	Δασικά φυτά, φυλλοβόλα ή κωνοφόρα δένδρα, μέτρια πυκνή δασική οροφή και χαμηλή βλάστηση
Μέτρια υγρό και ψυχρό έως θερμό περιβάλλον	Λειμώνες με υψηλή βλάστηση
Ημίξηρο και ψυχρό έως θερμό περιβάλλον	Στέπες με χαμηλή βλάστηση
Ξηρό και θερμό περιβάλλον	Χαμηλοί θάμνοι και βλάστηση κατά κηλίδες

1.1.3 Βλάστηση και διάφοροι ζωντανοί οργανισμοί

Ο ρόλος της φυσικής βλάστησης

Η βλάστηση είναι ένας παράγοντας, ο οποίος συμβάλλει σημαντικά στη δημιουργία των εδαφών. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει μέσα από την σύγκριση των εδαφικών ιδιοτήτων σε οικοσυστήματα με διαφορετικό τύπο βλάστησης, όπως για παράδειγμα, δασική και λειμώνια βλάστηση (βλ. **Εικόνα 1.1.1**). Στα δασικά εδάφη, η οργανική ουσία που προστίθεται στο έδαφος προέρχεται κυρίως, από πεσμένα φύλλα και φυτικά υπολείμματα. Επιπλέον, εδάφη των δασικών οικοσυστημάτων, έχουν πολύ μεγαλύτερη οξύτητα, γεγονός που οδηγεί σε αναστολή της δράσης ορισμένων οργανισμών. Γενικά,

στα συγκεκριμένα εδάφη επικρατούν οι μύκητες. Αντίθετα, στη λιβαδική βλάστηση, η πηγή της οργανικής ουσίας είναι το ριζικό σύστημα των ποωδών φυτών, ενώ κυριαρχεί η δραστηριότητα των βακτηρίων. Τα δεδομένα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα, τις διαφορές στο χρώμα, στη δομή, αλλά και στη γονιμότητα μεταξύ των δύο παραπάνω εδαφών.



Εικόνα 1.1.1-Επίδραση της βλάστησης στην εδαφογένεση κάτω από λειμώνια και δασική βλάστηση.
Πηγή: Brady & Weil, 2011.

Ο ρόλος των μικροοργανισμών και των μικρών ζώων

Η επίδραση των μικροοργανισμών στη διαδικασία σχηματισμού των εδαφών είναι επίσης σημαντική. Αρχικά, οι μικροοργανισμοί συμμετέχουν τόσο στη δημιουργία οργανικής ύλης στο έδαφος, όσο και στη διαδικασία ανακύκλωσης των θρεπτικών συστατικών. Η μετακίνηση ορισμένων στοιχείων στο έδαφος, όπως του σιδήρου, του αργιλίου ή του μαγγανίου, η σταθερότητα των συσσωματωμάτων, όπως και η βιοχημική αποσάθρωση επηρεάζονται από τη δραστηριότητα των οργανισμών του εδάφους. Τέλος, οι μικροοργανισμοί δύναται να μεταβάλλουν τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο το μικροκλίμα της περιοχής (Αλιφραγκής, 2008).

Παρακάτω, αναφέρεται επιγραμματικά η συμβολή των μεγαλύτερων ζωικών οργανισμών στον σχηματισμό των διάφορων τύπων εδάφους. Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται, αρκετά είδη τρωκτικών, τα μυρμήγκια, οι γεωσκώληκες και διάφοροι άλλοι οργανισμοί, οι οποίοι επιδρούν στην εδαφογένεση (Αλιφραγκής, 2008). Μέσω αυτών επιτυγχάνεται:

- ✓ αποικοδόμηση της οργανικής ύλης και των φυτικών υπολειμμάτων
- ✓ ενίσχυση της κυκλοφορίας του νερού και του αέρα των υποεπιφανειακών στρωμάτων, με την δημιουργία στοών
- ✓ ανάμειξη του εδάφους, μέσω της κίνησης τους υπογείως
- ✓ αύξηση της σταθερότητας των εδαφικών συσσωματωμάτων
- ✓ βελτίωση της διήθησης του νερού

Ο ρόλος του ανθρώπου

Η εδαφογένεση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Η συνεισφορά του ανθρώπου μπορεί να είναι, είτε έμμεση λόγω της επίδρασης στον τύπο της καλλιέργειας, στο μητρικό υλικό, αλλά και στο κλίμα, είτε άμεση, η οποία αφορά την κατεργασία του εδάφους (Σινάσης, 2022). Η καταστροφή της βλάστησης και η άρδευση είναι ορισμένες από τις διεργασίες, που τροποποιούν σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό του εδάφους.

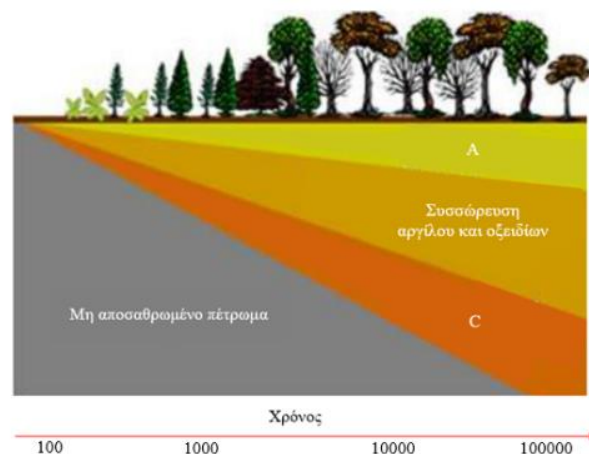
1.1.4 Τοπογραφικό ανάγλυφο

Το ανάγλυφο περιγράφεται από την έκθεση, την κλίση και το υψόμετρο, στοιχεία που επηρεάζουν την πεδογένεση. Γενικά, το ανάγλυφο αφορά τη διαμόρφωση της επιφάνειας της γης, η οποία τροποποιείται με την πάροδο του χρόνου. Οι βόρειες εκθέσεις, σε αντίθεση με τις νότιες, είναι λιγότερο εκτεθειμένες στην ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μικρότερη εξάτμιση του εδαφικού νερού και συνεπώς, την υψηλότερη υγρασία. Έτσι, η εδαφογένεση είναι εντονότερη, ενώ ταυτόχρονα, επικρατούν φυτικά είδη, τα οποία απαιτούν υγρές συνθήκες και περισσότερα θρεπτικά στοιχεία. Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός του εδάφους επηρεάζεται από την κλίση του εδάφους. Οι απότομες κλίσεις γενικά, προωθούν την υποβάθμιση του εδάφους και αποτελούν εμπόδιο στη διαδικασία της εδαφογένεσης. Ειδικότερα, τα έντονα κεκλιμένα εδάφη, τείνουν να είναι πετρώδη, με μικρότερο βάθος και περιέχουν λιγότερα θρεπτικά στοιχεία και οργανική ουσία. Παράλληλα, παρατηρείται εντονότερη διάβρωση, ενώ στο έδαφος εισέρχεται μικρότερη ποσότητα βρόχινου νερού (Brady & Weil, 2011; Αλιφραγκής, 2008). Όσον αφορά το υψόμετρο, αυτό μεταβάλλει ορισμένους παράγοντες όπως τη θερμοκρασία, τις βροχοπτώσεις ή τη βλάστηση. Με την αύξηση του υψομέτρου, η θερμοκρασία ελαττώνεται, ενώ οι βροχοπτώσεις αυξάνονται. Ταυτόχρονα, ο τύπος βλάστησης προσαρμόζεται στις συνθήκες αυτές (Αντωνιάδης, 2020).

1.1.5 Χρόνος

Ο χρόνος συμβάλλει έμμεσα στην δημιουργία των διάφορων εδαφών διότι, οι μεταβολές των εδαφικών ιδιοτήτων πραγματοποιούνται με πολύ αργούς ρυθμούς. Έτσι, δεν είναι εφικτή, η άμεση μέτρηση των αλλαγών αυτών. Διεργασίες όπως η ανταλλαγή ιόντων ή η απόθεση διαλυτών αλάτων ολοκληρώνονται πιο γρήγορα, συγκριτικά με τη μετακίνηση της αργίλου ή τη συσσώρευση χούμου, διαδικασίες που απαιτούν πάρα πολλά χρόνια (Σινάσης, 2022). Γενικά, τα εδάφη διακρίνονται σε νεαρά, ώριμα και παλαιά. Ο διαχωρισμός αυτός σχετίζεται με τον βαθμό αποσάθρωσης ή ανάπτυξης και λιγότερο με την ηλικία του εδάφους. Στο στάδιο της ανωριμότητας, παρατηρούνται οι ορίζοντες A και C, ενώ τα εδάφη δεν είναι τόσο γόνιμα. Με την πάροδο του χρόνου, αναπτύσσεται και ο B ορίζοντας, μετατρέποντας σταδιακά, το νεαρό έδαφος σε ώριμο. Στο στάδιο της ωριμότητας, η γονιμότητα και η παραγωγικότητα των εδαφών αυξάνεται. Στο τρίτο στάδιο, δηλαδή σε αυτό της γήρανσης, παρατηρούνται ευδιάκριτα οι ορίζοντες, αλλά τα εδάφη είναι λιγότερο παραγωγικά και γόνιμα. Ο ρυθμός με τον οποίο θα εξελιχθεί το έδαφος, εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των κλιματικών συνθηκών και των ιδιοτήτων του μητρικού υλικού. Σημειώνεται ότι, οι μεταβολές στο νέο έδαφος, πραγματοποιούνται γρηγορότερα, από ότι σε ένα ώριμο ή παλαιό έδαφος (Αλιφραγκής, 2008; Αντωνιάδης, 2020).

Στην **Εικόνα 1.1.2** παρατηρείται η εξέλιξη ενός εδαφικού προφίλ, με την πάροδο του χρόνου. Η κλίμακα του χρόνου, σε έτη, παρουσιάζει λογαριθμική αύξηση από αριστερά προς δεξιά. Στην δεξιά πλευρά της εικόνας, το έδαφος είναι πλέον ώριμο, ενώ εκφράζεται και η επίδραση της δασικής βλάστησης σε αυτό, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1.1 (Brady & Weil, 2011).

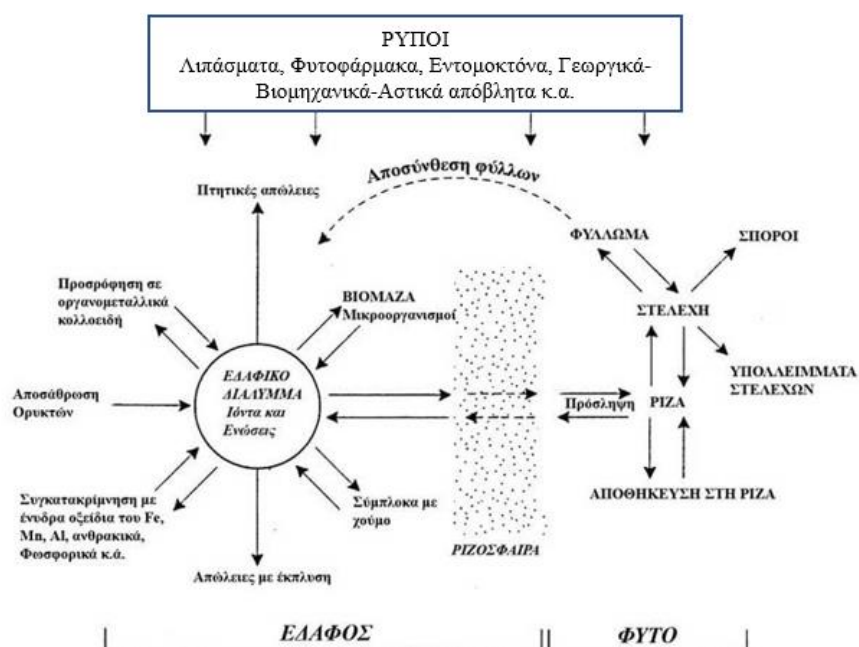


Εικόνα 1.1.2-Στάδια εξέλιξης ενός εδάφους με την πάροδο του χρόνου. Τροποποιημένο από Brady & Weil, 2011.

1.2 Βαρέα μέταλλα: Χαλκός και ψευδάργυρος

1.2.1 Γενικά στοιχεία

Στα βαρέα μέταλλα, κατατάσσονται τα μέταλλα, που έχουν ειδική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 και ταυτόχρονα, γίνονται επιβλαβή για το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς, όταν υπερβαίνουν ορισμένες κρίσιμες συγκεντρώσεις (Jaishankar et al., 2014). Σε αυτά συγκαταλέγεται ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Σε γενικές γραμμές, η υπερβολική συσσώρευση των βαρέων μετάλλων οδηγεί σε έδαφος κατώτερης ποιότητας, σε μειωμένη απόδοση και παραγωγή των καλλιεργειών, καθώς και σε υποβάθμιση της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων. Με αυτόν τον τρόπο, απειλείται η ζωή του ανθρώπου, των ζώων και των οικοσυστημάτων (Singh et al., 2011). Ωστόσο, η παρουσία τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις κρίνεται απαραίτητη διότι, αποτελούν μικροθρεπτικά, τα οποία συμμετέχουν σε πολλές βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών (Jaishankar et al., 2014). Στο **Σχήμα 1.2.1** παρουσιάζονται οι κύριες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του εδάφους και των φυτών, οι οποίες σχετίζονται με τη δυναμική των βαρέων μετάλλων. Το σύστημα εδάφους-φυτού είναι ένα ανοιχτό σύστημα, το οποίο μπορεί να δεχτεί εισροές, όπως λιπάσματα ή φυτοφάρμακα, αλλά υπόκειται και σε απώλειες, όπως για παράδειγμα έκπλυση, εξάτμιση ή διάβρωση (Alloway, 1995).



Σχήμα 1.2.1- Αλληλεπιδράσεις, που επηρεάζουν την δυναμική των βαρέων μετάλλων. Τροποποιημένο από: Alloway, 1995.

1.2.2 Χαλκός – Cu

Γενικά στοιχεία

Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για τα φυτά καθώς, εμπλέκεται σε πολλές φυσιολογικές, μορφολογικές, αλλά και βιοχημικές διεργασίες. Παρόλα αυτά, σε υψηλή συγκέντρωση παρουσιάζονται φαινόμενα τοξικότητας. Ο χαλκός ανήκει στα βαρέα μέταλλα, με πυκνότητα σε θερμοκρασία δωματίου, ίση με $8,96 \text{ g/cm}^3$. Ο ατομικός του αριθμός είναι 29, ενώ το ατομικό του βάρος ισούται με $63,55 \text{ g/mol}$ (Kumar et al., 2021). Στην μεταλλική του κατάσταση έχει κόκκινο χρώμα και είναι επίσης, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Γενικά, ο χαλκός είναι σε σειρά, το τρίτο πιο χρησιμοποιούμενο μέταλλο (Alloway, 1995; Shabbir et al., 2020).

Χρήσεις

Ο χαλκός αξιοποιείται ως συστατικό πολλών κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νομισμάτων ή κοσμημάτων, ενώ σημαντική είναι και η χρήση του για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, καλλυντικών ή οδοντιατρικών προϊόντων. Γενικά, λόγω των ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται ευρέως και η αντικατάστασή του δεν είναι εύκολη. Ο θειικός χαλκός (CuSO_4) αποτελεί την πιο κοινή φυσική ένωση του χαλκού και βρίσκει εφαρμογή στην γεωργία ως μυκητοκτόνο, αλλά και στην συντήρηση ξύλου (Kumar et al., 2021). Ειδικότερα, όσον αφορά τα φυτά, ο χαλκός επηρεάζει βασικές λειτουργίες τους, οι οποίες σχετίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, τον μεταβολισμό του κυτταρικού τοιχώματος ή την προστασία από το οξειδωτικό στρες. Γενικά, είναι στοιχείο με πολλούς βιολογικούς ρόλους καθώς, αποτελεί συστατικό διάφορων ενζύμων και πρωτεϊνών. Έτσι, σε περίπτωση ανεπάρκειας μεταβάλλονται βασικές διεργασίες του μεταβολισμού των φυτών (Yruela, 2009). Αυτό έχει επιζήμιες επιπτώσεις καθώς, η έλλειψη Cu, σχετίζεται με την ποιοτική υποβάθμιση αρκετών φυτικών προϊόντων και συνεπώς, με τις οικονομικές απώλειες. Η συγκέντρωση του χαλκού στα φυτά κυμαίνεται συνήθως, από 5 έως 20 mg/kg , αλλά μπορεί και να εκτείνεται από 1 έως 30 mg/kg . Αυτό εξαρτάται από τα διάφορα φυτικά είδη και ποικιλίες (Alloway, 1995).

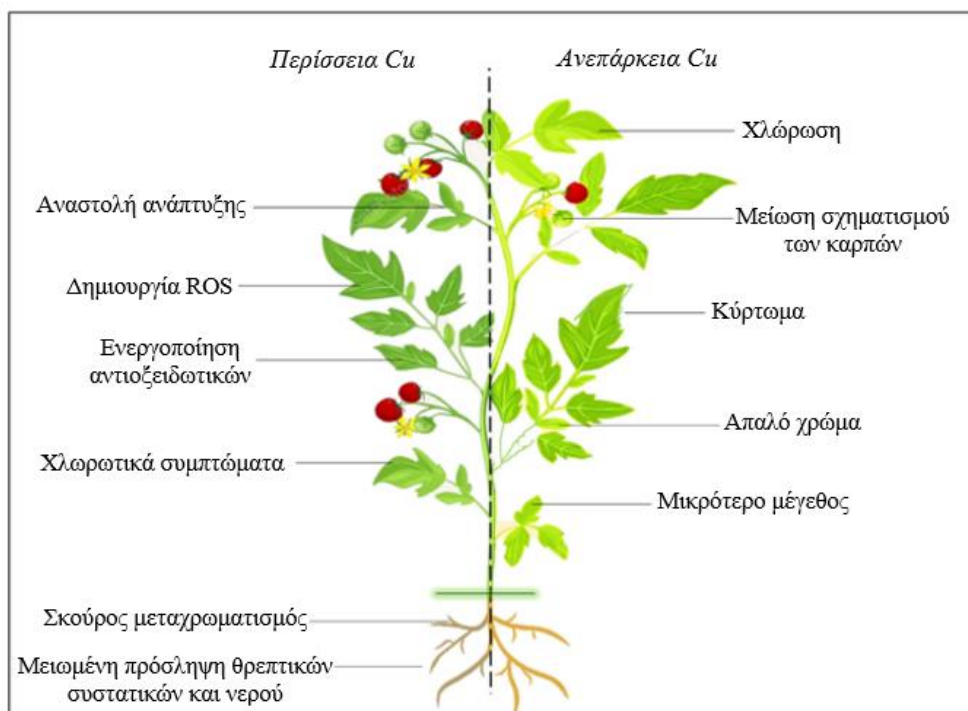
Προέλευση και διαθεσιμότητα χαλκού στο έδαφος

Το μητρικό υλικό, η αποσάθρωση του εδάφους, τα ηφαίστεια και άλλες εδαφικές διαταραχές αποτελούν πηγές, από τις οποίες προέρχεται φυσικά ο χαλκός. Οι

ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την εξόρυξη, τα βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα, τα αγροχημικά και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, από τις οποίες απελευθερώνεται ο χαλκός εκτενώς στο περιβάλλον (Kumar et al., 2021). Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού στο έδαφος αφορά ιόντα, τα οποία δύναται να είναι προσροφημένα από τα κολλοειδή ή οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Στα διάφορα εδάφη, η μέση περιεκτικότητα του χαλκού κυμαίνεται από 14 έως 40 mg/kg και εξαρτάται από το μητρικό υλικό. Στα φυτά, ο χαλκός βρίσκεται κυρίως στη μορφή Cu^{2+} και προέρχεται από το εδαφικό διάλυμα ή από την ανταλλαγή ιόντων, προσροφημένων από τα κολλοειδή. Παρουσιάζει μικρή ευκινησία και επιπλέον, η συσσώρευση του στοιχείου παρατηρείται κατά μήκος του ξυλώδους άξονα της ρίζας του φυτού (Αλιφραγκής, 2008).

Τοξικότητα στα φυτά

Φαινόμενα τοξικότητας εξαιτίας του χαλκού ενδέχεται να εμφανιστούν, είτε με φυσικό τρόπο σε ορισμένα εδάφη, είτε εξαιτίας της έκλυσης βαρέων μετάλλων, η οποία οφείλεται σε ανθρωπογενή δράση. Η συγκέντρωση του στοιχείου πάνω από τα απαιτούμενα επίπεδα, οδηγεί σε αναστολή της ανάπτυξης των φυτών και παρεμβαίνει σε κύριες διεργασίες του κυττάρου, όπως στη φωτοσύνθεση και στην αναπνοή. Επιπρόσθετα, υψηλές συγκεντρώσεις έχουν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του συνολικού ποσοστού της βιομάζας και την εμφάνιση χλωρωτικών συμπτωμάτων σε ποικίλα φυτικά τμήματα. Συχνά, λογική πορεία εξέλιξης αυτών των χλωρώσεων είναι η ολική νέκρωση των φυτικών ιστών (Shabbir et al., 2020). Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι περίσσεια χαλκού, οδηγεί σε οξειδωτικό στρες και σε αύξηση των αντιοξειδωτικών αποκρίσεων (Yguela, 2009). Γενικά, η συγκέντρωση του στοιχείου πάνω από την οποία, παρατηρούνται επιβλαβείς επιδράσεις εξαρτάται από το φυτικό είδος και δεν είναι σταθερή. Το εδαφικό pH αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν την κρίσιμη τιμή αυτής της συγκέντρωσης. Αναφέρεται ότι, παρουσία χαλκού πάνω από 150 mg/kg στο έδαφος και 20 mg/kg στο φύλλωμα, οδηγεί σε τοξικότητα (Αλιφραγκής, 2008). Στην **Εικόνα 1.2.1** συνοψίζονται οι επιδράσεις που επιφέρει η περίσσεια ή η ανεπάρκεια του χαλκού στην ανάπτυξη των φυτών.



Εικόνα 1.2.1- Επίδραση του χαλκού στην ανάπτυξη των φυτών. Τροποποιημένο από: Shabbir et al., 2020.

1.2.3 Ψευδάργυρος-Zn

Γενικά στοιχεία

Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα ιχνοστοιχείο ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη των φυτών, καθώς συμμετέχει σε πολυάριθμες διεργασίες. Ωστόσο, περίσσεια του μικροθρεπτικού οδηγεί σε φυτοτοξικότητα και αλλοιώσεις στα φυτά. Το συγκεκριμένο μέταλλο ανήκει στα βαρέα μέταλλα, με πυκνότητα $7,14 \text{ g/cm}^3$. Ο ατομικός του αριθμός είναι 30, ενώ το ατομικό του βάρος είναι ίσο με $65,39 \text{ g/mol}$ (Wyszkowska et al., 2013). Ο ψευδάργυρος έχει μπλε-λευκό χρώμα και οι ιδιότητες του, εξαρτώνται από τον βαθμό της καθαρότητας του (Βασιλειάδη, 2017).

Χρήσεις

Ο ψευδάργυρος έχει την ικανότητα να σχηματίζει τόσο απλές, όσο και σύνθετες ενώσεις, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στην παρασκευή λιπασμάτων, χρωμάτων και βερνικιών. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φαρμάκων, αλλά και στον κλάδο της κοσμετολογίας για την παραγωγή καλλυντικών σκευασμάτων. Παράλληλα, αξιοποιούνται και στην παραγωγή πλαστικών προϊόντων. Σημαντική χρήση του μετάλλου, είναι η επικάλυψη του σιδήρου και του χάλυβα για αντιδιαβρωτική προστασία. Ο ψευδάργυρος εμπλέκεται σε πολλές φυσιολογικές διεργασίες και αποτελεί απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό των ζωντανών οργανισμών. Στα φυτά,

αναφέρεται ότι επηρεάζει την ικανότητα πρόσληψης και μεταφοράς του νερού μέσω των φυτικών αγγείων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση των αρνητικών επιδράσεων σε συνθήκες αλατότητας και θερμικής καταπόνησης, για σύντομο χρονικό διάστημα. Επιπρόσθετα, σημαντικός είναι και ο ρόλος του ψευδαργύρου στην παραγωγή αυξίνης, ενώ επηρεάζει και την σταθερότητα του DNA και του RNA (Tsonev & Lidon, 2012; Wyszowska et al., 2013; Βασιλειάδη, 2017). Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου συνδέεται με μειωμένη απόδοση, καθώς και με επιβράδυνση της ανάπτυξης των φυτών. Η περιεκτικότητα των φυτικών ειδών σε Zn ποικίλλει, ενώ η επαρκής ή φυσιολογική συγκέντρωση κυμαίνεται από 25 έως 150 mg/kg (Alloway, 1995).

Προέλευση και διαθεσιμότητα ψευδαργύρου στο έδαφος

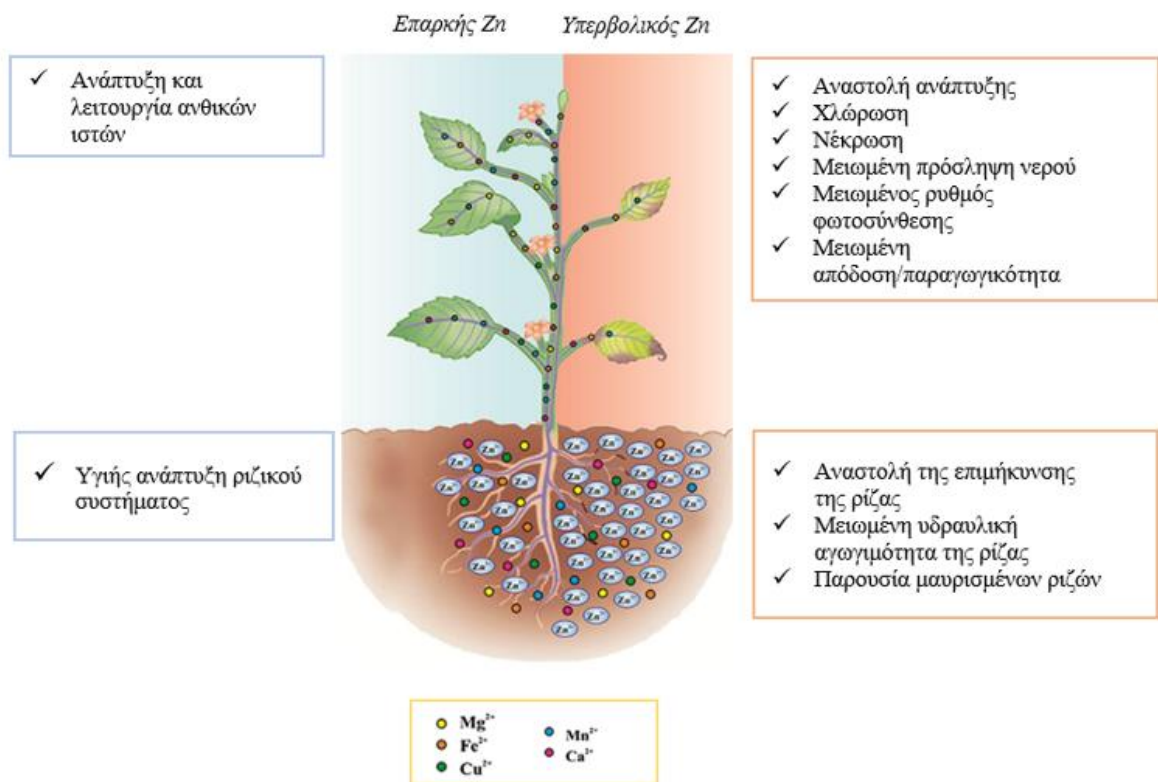
Η προέλευση του ψευδαργύρου στο έδαφος εξαρτάται από την σύνθεση των μητρικών πετρωμάτων, αλλά και των διάφορων ορυκτών, όπου εμπεριέχεται το στοιχείο. Τα αγροχημικά, η λυματολάσπη, αλλά και η καύση άνθρακα ή άλλων ορυκτών καυσίμων, αποτελούν επίσης, πηγές ψευδαργύρου στο έδαφος. Η συγκέντρωση του στοιχείου στο έδαφος, κυμαίνεται κατά κανόνα από 10 έως 300 mg/kg, με μέση περιεκτικότητα τα 50 mg/kg (Alloway, 1995). Ωστόσο, λιγότερο από το 5% είναι διαθέσιμο για τα φυτά (Αλιφραγκής, 2008). Η βιοδιαθεσιμότητα του στοιχείου περιορίζεται, κατά κύριο λόγο, από την χαμηλή κινητικότητά του στο εδαφικό διάλυμα (Marschner, 1993). Ο δισθενής ψευδάργυρος (Zn^{2+}) αποτελεί την αφομοιώσιμη μορφή του στοιχείου, δηλαδή, την κύρια μορφή, η οποία είναι δυνατό να απορροφηθεί από το ριζικό σύστημα των φυτών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, πως η διαθεσιμότητα του ψευδαργύρου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι το pH, η οργανική ουσία, η υγρασία, αλλά και η μικροβιακή δραστηριότητα. Ταυτόχρονα, η διαθεσιμότητα του στοιχείου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από άλλες παραμέτρους, όπως οι κλιματικοί παράγοντες, καθώς και η αλληλεπίδραση του ψευδαργύρου με άλλα θρεπτικά στοιχεία, τόσο σε εδαφικό επίπεδο, όσο και σε κυτταρικό επίπεδο στους φυτικούς ιστούς. Στον **Πίνακα 1.2.1** συνοψίζεται η επίδραση των διάφορων παραγόντων στην διαθεσιμότητα του ψευδαργύρου (Alloway, 1995).

Πίνακας 1.2.1-Επίδραση διάφορων παραγόντων στην διαθεσιμότητα Zn. Πηγή: Alloway, 1995.

Παράγοντας	Διαθεσιμότητα Zn
Σε όξινα εδάφη υψηλής έκπλυσης	Χαμηλά επίπεδα ψευδαργύρου
Αυξανόμενες τιμές pH	Μείωση διαθεσιμότητας ➡ Χαμηλότερη διαλυτότητα των ορυκτών Zn
Χαμηλή θερμοκρασία και ένταση φωτός	Μειωμένη διαθεσιμότητα ➡ Περιορισμένη ανάπτυξη των ριζών
Χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία	Μείωση διαθεσιμότητας ➡ Επηρεάζεται άμεσα από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης
Αλληλεπιδράσεις με θρεπτικά (P, Fe, Cu, N, Ca)	Πιθανή μείωση διαθεσιμότητας ➡ Ανταγωνισμός Zn

Τοξικότητα στα φυτά

Η πρόσληψη ψευδαργύρου σε αυξημένη ποσότητα έχει τοξικές επιδράσεις για τα φυτά και προκαλεί αρκετές ανωμαλίες, είτε στη δομή, είτε στη λειτουργία τους, αποδυναμώνοντας με αυτόν τον τρόπο τα φυτά. Εμφανή συμπτώματα αποτελούν η μείωση της βιομάζας και της βλάστησης, με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή. Επίσης, τα φύλλα εμφανίζουν χλωρωτικά συμπτώματα και νεκρώνονται. Παράλληλα, η ανάπτυξη των ριζών καθυστερεί και τελικά, ακολουθεί μαρασμός των φυτικών ιστών. Ειδικότερα, σε κυτταρικό επίπεδο, αναστέλλεται η επιμήκυνση και η διαίρεση των κυττάρων, ενώ παράλληλα, μειώνεται ο αναπνευστικός και φωτοσυνθετικός ρυθμός. Το όριο της τοξικότητας ποικίλλει μεταξύ των διάφορων φυτικών ειδών και εξαρτάται από το αναπτυξιακό στάδιο του φυτού, καθώς και από το χρόνο έκθεσης στην κατάσταση στρες, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του Zn (Kaur & Garg, 2021; Tsonev & Lidon, 2012). Συσσώρευση ψευδαργύρου πάνω από 400 mg/kg, στα ώριμα φύλλα, είναι συνήθως τοξική (Alloway, 1995). Στην **Εικόνα 1.2.2** παρουσιάζονται οι επιδράσεις του Zn στα φυτά, όταν βρίσκεται σε επαρκή και σε υπερβολική ποσότητα στο έδαφος.



Εικόνα 1.2.2-Επιδράσεις του βέλτιστου και του πλεονάζοντος επιπέδου ψευδαργύρου στα φυτά.
Τροποποιημένο από: (Kaur & Garg, 2021).

1.3. Το φαινόμενο της προσρόφησης

1.3.1 Μηχανισμοί της προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί φαινόμενο, κατά το οποίο, μία ουσία (adsorbate) μεταφέρεται και προσκολλάται σε ένα στερεό υπόστρωμα (adsorbent). Ουσιαστικά, πραγματοποιείται συσσώρευση της προσροφώμενης ουσίας, πάνω σε κατάλληλο προσροφητικό μέσο, στο οποίο επιτελείται η προσρόφηση. Οι μηχανισμοί προσρόφησης (βλ. **Εικόνα 1.3.1**) περιλαμβάνουν τη φυσική προσρόφηση, τη χημική προσρόφηση, αλλά και την ανταλλαγή ιόντων (Wang & Guo, 2020) και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

i. Φυσική προσρόφηση:

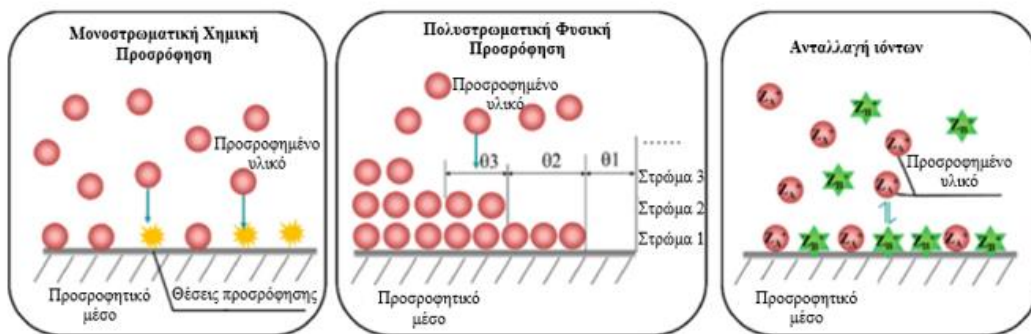
Στη φυσική προσρόφηση υπερτερούν οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ του προσροφητικού υλικού και του μορίου που προσροφάται, ενώ στην επιφάνεια προσρόφησης, πραγματοποιείται ελεύθερη κίνηση των προσροφώμενων μορίων, χωρίς να υπάρχει συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Εξαιτίας των σχετικά αδύναμων δυνάμεων, το φαινόμενο αυτό είναι εύκολα αντιστρεπτό. Αυτό σημαίνει ότι, η μείωση στη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των προσροφημένων μορίων από την επιφάνεια, στην οποία είναι συγκεντρωμένα και την επιστροφή τους στο υδατικό διάλυμα. Επιπλέον, η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως πολυστρωματική, καθώς τα προσροφώμενα μόρια, σχηματίζουν πολλαπλά στρώματα. Η διαδικασία αυτή είναι εξώθερμη, συνοδευόμενη από έκλυση θερμότητας (Webb, 2003; Βασιλειάδη, 2017).

ii. Χημική προσρόφηση:

Η χημική δέσμευση της προσροφούμενης ουσίας, η οποία μπορεί να είναι ένα άτομο ή μόριο, σε μια στερεά επιφάνεια, ονομάζεται χημική προσρόφηση. Το φαινόμενο αυτό, χαρακτηρίζεται από ισχυρότερες δυνάμεις, οι οποίες είναι ανάλογες με τις δυνάμεις του σχηματισμού των χημικών ενώσεων. Λόγω της αντοχής των χημικών δεσμών, η χημική προσρόφηση είναι δύσκολο να αντιστραφεί. Η διαδικασία πραγματοποιείται, εφόσον η προσροφώμενη ουσία, μπορεί να έρθει σε άμεση επαφή με την επιφάνεια προσρόφησης. Η χημική προσρόφηση αφορά μόνο μία στρώση, σε αντίθεση με την πολυστρωματική φυσική προσρόφηση. Τέλος, μπορεί να είναι είτε ενδόθερμη, είτε εξώθερμη διαδικασία (Muscat & Newns, 1978; Webb, 2003; Βασιλειάδη, 2017; Γιαννακοπούλου, 2014).

iii. Ανταλλαγή ιόντων:

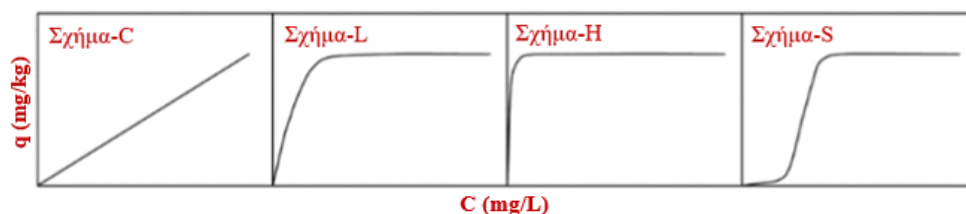
Ιόντα και διάφορα μόρια, όπως H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 ή SO_3 , προσροφώνται στην επιφάνεια οργανικών ή ανόργανων εδαφικών τεμαχιδίων, τα οποία έχουν κολλοειδείς διαστάσεις. Η προσρόφηση των ιόντων είναι ένα αντιστρεπτό φαινόμενο, στο οποίο πραγματοποιείται ανταλλαγή των προσροφημένων ιόντων με άλλα χημικώς ισοδύναμα ιόντα του εδαφικού διαλύματος. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ιονική ανταλλαγή και απαιτεί ύπαρξη εδαφικού διαλύματος, δηλαδή υδατικής φάσης, εκτός από τα κολλοειδή τεμαχίδια, τα οποία αποτελούν τη στερεή φάση. Επιπρόσθετα, χαρακτηρίζεται από ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες συγκρατούν τα κατιόντα, στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων εδαφικών κολλοειδών, τα οποία στη συνέχεια ανταλλάσσονται με κατιόντα του εδαφικού διαλύματος (Σινάσης, 2022).



Εικόνα 1.3.1-Οι πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης. Τροποποιημένο από: Wang & Guo, 2020.

1.3.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης, αποτελούν μαθηματικά μοντέλα περιγραφής του φαινομένου, τα οποία συμβάλλουν στην διερεύνηση των μηχανισμών προσρόφησης. Η γνώση αυτών των μηχανισμών κρίνεται σημαντική για τον σχεδιασμό των προσροφητικών μέσων και γενικά, των συστημάτων προσρόφησης (Wang & Guo, 2020). Επιπλέον, ορισμένες ισόθερμες προσρόφησης προβλέπουν τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, μέσα από την οποία μπορεί να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα του προσροφητικού υποστρώματος. Οι τύποι ισοθερμικών μοντέλων προσρόφησης, κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις ομάδες και παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 1.3.1**.



Σχήμα 1.3.1-Κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης. Τροποποιημένο από: Jiang et al., 2020.

- ✓ Η ισόθερμη τύπου C περιγράφει τη γραμμική αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφώμενης ουσίας στο στερεό υπόστρωμα και της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα.
- ✓ Η ισόθερμη τύπου L χαρακτηρίζεται από κοίλη καμπύλη και υποδηλώνει τον κορεσμό του στερεού υποστρώματος, ο οποίος επιτυγχάνεται προοδευτικά. Η αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας που προσροφάται, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσρόφησης.
- ✓ Ο τύπος H αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση της ισόθερμης τύπου L. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η αρχική κλίση είναι πολύ υψηλή. Η προσροφώμενη ουσία εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με τα στερεά υλικά.
- ✓ Η καμπύλη του σχήματος S χαρακτηρίζεται αρχικά από μια μικρή κλίση, η οποία απότομα παρουσιάζει ανοδική πορεία. Αυτό υποδηλώνει την αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφώμενης ουσίας στο διάλυμα (Jiang et al., 2020; Limousin et al., 2007; Βασιλειάδη, 2017).

Γραμμικό μοντέλο - Linear model

Το γραμμικό μοντέλο, θεωρείται μια από τις απλούστερες ισόθερμες προσρόφησης και περιγράφεται από την εξίσωση $q_e = KC_e$ (1), όπου:

- q_e : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- K : ο συντελεστής κατανομής (L/g)
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)

Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την κατανομή της προσροφημένης ουσίας μεταξύ στερεάς και υδατικής φάσης. Οι διαδικασίες κατανομής αφορούν μηχανισμούς, όπως οι ηλεκτροστατικές και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals. Οι μηχανισμοί προσρόφησης που προκύπτουν από αυτό το ισοθερμικό μοντέλο παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.2**. Το γραμμικό μοντέλο προσδιορίζει την κατάσταση ισορροπίας της προσρόφησης για προσροφητικά μέσα, που έχουν απομονωθεί σε χαμηλή και σταθερή θερμοκρασία. Γενικά, ενδείκνυται για πειράματα, στα οποία το προσρόφημα έχει μικρή αρχική συγκέντρωση και επιπλέον η θερμοκρασία, όπως και η πίεση, βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα.

Η εξαγωγή του γραμμικού μοντέλου περιγράφεται παρακάτω:

Ρυθμός προσρόφησης: $ra = ka(1-\theta)Ct$ (2),

Ρυθμός εκρόφησης: $rd = kd\theta$ (3),

όπου:

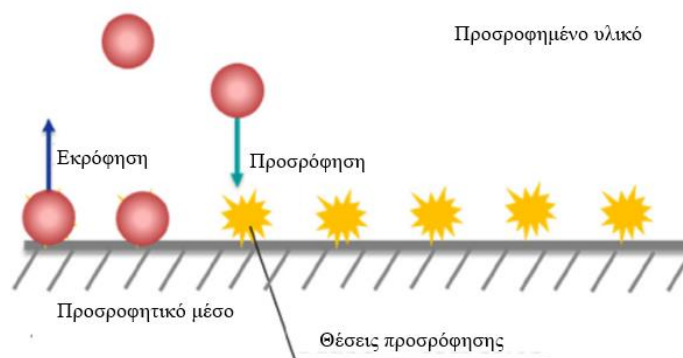
- ra (mg/gh), rd (mg/gh): ο ρυθμός προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα
- ka (L/gh), kd (mg/gh): οι σταθερές ρυθμού προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα
- θ : ποσοστό κάλυψης στις θέσεις προσρόφησης
- Ct : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας τη χρονική στιγμή t

Αν $\theta \ll 1$, τότε η εξίσωση (2) απλοποιείται και μετατρέπεται ως εξής:

$$ra = ka(1-\theta)Ct \Rightarrow ra = kaCt \quad (4)$$

Στην ισορροπία προσρόφησης ισχύει ότι: $\theta_e = (ka/kd)Ce$ (5)

Αν $\theta_e = qe/qm$ και $K=qmka/kd$, η εξίσωση (5), μετατρέπεται στην εξίσωση (1), από την οποία περιγράφεται το γραμμικό μοντέλο (Okpara et al., 2022; Wang & Guo, 2020).



Εικόνα 1.3.2-Μηχανισμοί προσρόφησης σύμφωνα με το γραμμικό μοντέλο. Τροποποιημένο από: Wang & Guo, 2020.

Μοντέλο Freundlich

Το μοντέλο Freundlich, αποτελεί μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες ισόθερμες προσρόφησης και περιγράφει το φαινόμενο της μη γραμμικής προσρόφησης. Το συγκεκριμένο εμπειρικό μοντέλο μπορεί να βρει εφαρμογή σε πολυστρωματική προσρόφηση σε ετερογενείς θέσεις. Δείχνει δηλαδή, την ετερογένεια της επιφάνειας των μορίων. Η εξίσωση (6) περιγράφει τη μη γραμμικοποιημένη μορφή έκφρασης του ισοθερμικού μοντέλου. Γενικά, η προσρόφηση θεωρείται ευνοϊκή, όταν $0 < 1/n < 1$. Αυτό που αναμένεται είναι $1/n < 1$, διότι αν $1/n > 1$, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως δυσμενής και είναι μη αναστρέψιμη.

$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (6), όπου:

- q_e : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- K_F : η σταθερά Freundlich (L/g)

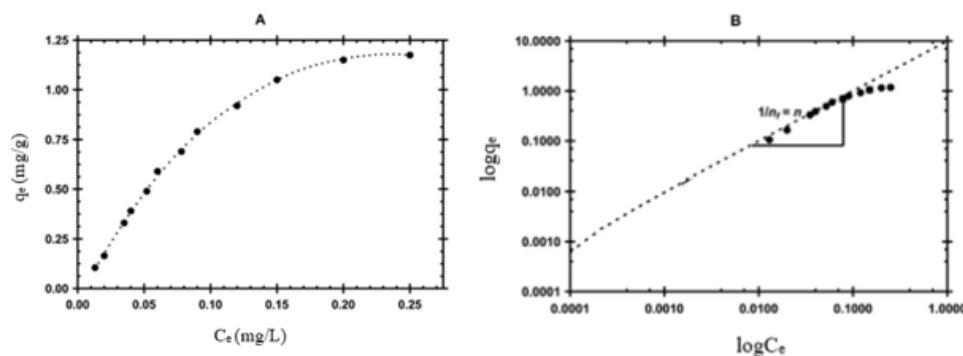
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)
- n : η ένταση προσρόφησης

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω εξίσωση, πραγματοποιείται γραμμικοποίηση και προκύπτει η εξίσωση:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (7)$$

Στο **Διάγραμμα 1.3.2** παρουσιάζεται η εκθετική και η γραμμική μορφή του μοντέλου. Κατά την διαδικασία της γραμμικοποίησης προκύπτουν ορισμένα σφάλματα, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε ανακρίβεια εκτίμησης των παραμέτρων (Kalam et al., 2021; Okpara et al., 2022; Wang & Guo, 2020).

Με βάση το συγκεκριμένο μοντέλο, με την αύξηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης προσροφώμενης ουσίας, πραγματοποιείται σημαντική αύξηση της ποσότητας που προσροφάται. Αυτό ισχύει εφόσον η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι χαμηλή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας προσεγγίζει μια σταθερή τιμή. (Proctor & Toro-Vazquez, 2009). Βασικός περιορισμός είναι ότι η εξίσωση Freundlich δεν προβλέπει το μέγιστο της προσρόφησης (Βασιλειάδη, 2017). Θεωρητικά, η προσροφημένη ποσότητα μπορεί να είναι άπειρη, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (Proctor & Toro-Vazquez, 2009).



Σχήμα 1.3.2-Εκθετική (Α) και γραμμική (Β) μορφή της ισόθερμης Freundlich. Τροποποιημένο από: Proctor & Toro-Vazquez, 2009.

Μοντέλο Langmuir

Η εξίσωση Langmuir αναπτύχθηκε με βάση την θεωρία των αερίων και αντιπροσωπεύει την προσρόφηση αερίου σε στερεά προσροφητικά μέσα.

Το συγκεκριμένο μοντέλο βρίσκει εφαρμογή υπό τις εξής παραδοχές:

1. Προσρόφηση μονοστοιβάδας
2. Ομοιογένεια θέσεων προσρόφησης

3. Σταθερή ενέργεια προσρόφησης

4. Καμία πλευρική αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων

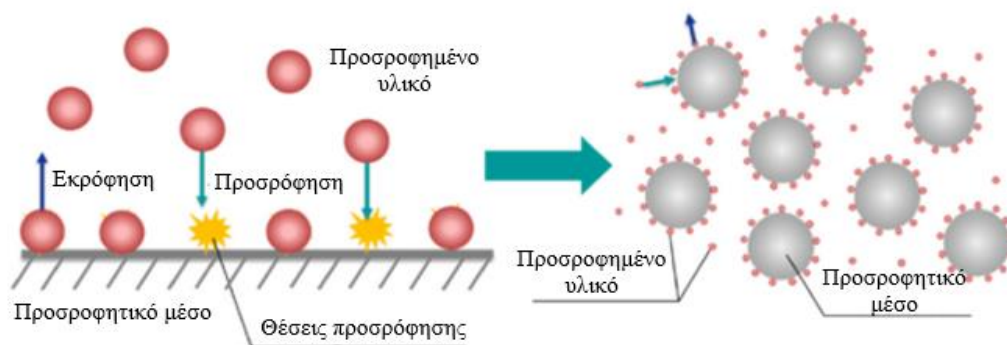
Η παρακάτω εξίσωση (8) αποτελεί τη μη γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8), \text{ όπου:}$$

- q_e : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- q_{max} : η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου (mg/g)
- K_L : η σταθερά Langmuir (L/g)
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)

Το μοντέλο Langmuir μπορεί να γραμμικοποιηθεί με τέσσερις τρόπους. Ωστόσο, σε εδαφολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται κυρίως οι δύο. Αυτοί αναφέρονται, στην γραμμικοποίηση κατά Lineweaver-Burk, καθώς και στη γραμμικοποίηση κατά Hanes-Woolf και θα αναλυθούν παρακάτω (Gimbert et al., 2008; Kalam et al., 2021; Okpara et al., 2022; Wang & Guo, 2020).

Στην **Εικόνα 1.3.3** παρουσιάζεται, η κατάσταση ισορροπίας της ομοιογενούς, μονοστρωματικής προσρόφησης. Παρόλο που τα προσροφητικά υλικά, έχουν ανομοιόμορφη επιφάνεια και ακανόνιστο σχήμα σε μικροσκοπικό επίπεδο, μπορεί να εφαρμοστεί το μοντέλο Langmuir. Αυτό συμβαίνει διότι, μακροσκοπικά παρουσιάζουν ομοιογένεια, ενώ το διάλυμα είναι ομοιογενές μέσω ανάδευσης (Wang & Guo, 2020). Επιπλέον, η υπόθεση της προσρόφησης μονοστοιβάδας, αναφέρεται στο ότι, υπάρχει μόνο μια προσροφώμενη ουσία και πανομοιότυπες θέσεις προσρόφησης. Δηλαδή, μόνο ένα μόριο μπορεί να προσροφηθεί σε κάθε θέση, επιτρέποντας μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου (Okpara et al., 2022).



Εικόνα 1.3.3.-Μηχανισμοί προσρόφησης σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir. Τροποποιημένο από: Wang & Guo, 2020.

Γραμμικοποίηση κατά Lineweaver-Burk (I)

Το μοντέλο Langmuir, μπορεί να απλοποιηθεί μέσα από την γραμμικοποίηση της εξίσωσης, που το περιγράφει. Η εξίσωση Lineweaver-Burk, προκύπτει ως εξής:

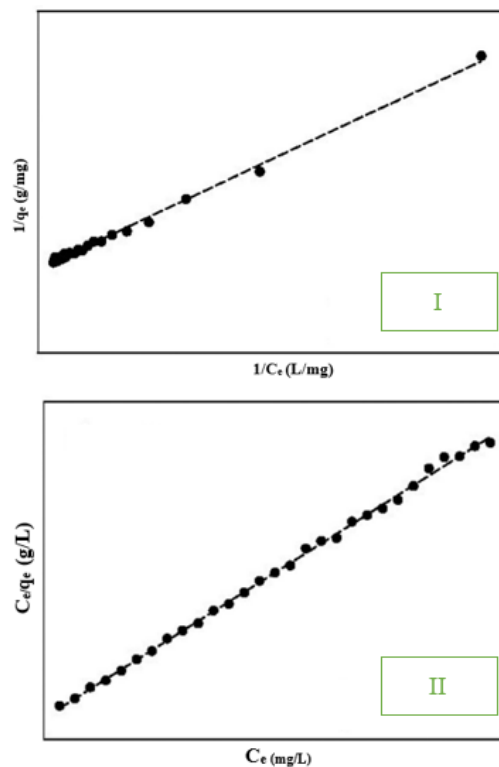
$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + K_L C_e}{q_{max} K_L C_e} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{K_L C_e}{q_{max} K_L C_e} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (9), \text{ της μορφής } y=ax+b$$

Η παραπάνω γραμμική έκφραση του μοντέλου Langmuir, παρουσιάζει προβλήματα σε χαμηλές τιμές C_e και q_e . Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 1.3.3**, κοντά στην αρχή των αξόνων παρουσιάζεται συσσώρευση σημείων. Η διακύμανση δεν είναι σταθερή σε όλο το εύρος δεδομένων, με αποτέλεσμα την ύπαρξη προβλήματος, τόσο σε χαμηλές, όσο και σε υψηλές τιμές (González-López et al., 2022).



Σχήμα 1.3.3-Γραμμικοποίηση I και II του μοντέλου Langmuir (με βάση τα ίδια δεδομένα προσρόφησης). Τροποποιημένο από: González-López et al., 2022.

Γραμμικοποίηση κατά Hanes-Woolf (II)

Η εξίσωση Hanes-Woolf, η οποία γραμμικοποιεί επίσης, το μοντέλο Langmuir εξάγεται με τον παρακάτω τρόπο:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + K_L C_e}{q_{max} K_L C_e} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{K_L C_e}{q_{max} K_L C_e} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (10), \text{ της μορφής } y=ax+b$$

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί την πιο δημοφιλή γραμμική έκφραση του μοντέλου Langmuir, διότι σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους γραμμικοποίησης, παρέχει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που λαμβάνονται από τη μη γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου. Τα δεδομένα, όπως παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 1.3.3**, είναι διασκορπισμένα με ομοιόμορφο τρόπο στο πλήρες εύρος του C_e (González-López et al., 2022).

Γενικά, η γραμμική παλινδρόμηση είναι απλή και διευκολύνει την εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου. Ωστόσο, μέσω της γραμμικοποίησης είναι πιθανό, να μεταβληθούν ορισμένες μεταβλητές, οδηγώντας σε ανακριβείς υπολογισμούς των σταθερών Langmuir. Για την επιλογή και την σύγκριση της κατάλληλης εξίσωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 , καθώς και η συνάρτηση σφάλματος κατά Marquardt (MPSD - Marquardt's Percent Standard Deviation). Σχετικά με τον συντελεστή R^2 , όσο πλησιέστερος στην μονάδα, τόσο καλύτερη είναι η γραμμικοποίηση και επομένως, η καταλληλότητα των πειραματικών δεδομένων (Antoniadis & Golia, 2015; Gimbert et al., 2008). Όσον αφορά την εξίσωση σφάλματος κατά Marquardt, αυτή περιγράφεται από τον τύπο:

$$MPSD = 100 \left(\sqrt{\frac{1}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right]^2} \right) \quad (11).$$

Όσο πιο κοντά στο μηδέν, τόσο πιο κατάλληλα κρίνονται τα δεδομένα του πειράματος και ελαχιστοποιείται το σφάλμα, άρα η ελάχιστη τιμή του MPSD είναι το 0.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην παρούσα πτυχιακή μελετήθηκε η προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου σε 21 εδάφη με διαφορετικές ιδιότητες. Τα δεδομένα που αφορούσαν τις εδαφικές ιδιότητες που αναμένονταν να επηρεάζουν την προσρόφηση των δύο μετάλλων (pH, CaCO₃, κοκκομετρική σύσταση, οργανικός άνθρακας, ΙΑΚ, οξείδια Fe, Al, Mn) ελήφθησαν έτοιμα από το Εργαστήριο Εδαφολογίας. Επίσης, τα πρωτογενή δεδομένα της προσρόφησης των δύο μετάλλων δόθηκαν από το Εργαστήριο Εδαφολογίας και η επεξεργασία τους έγινε όπως περιγράφεται παρακάτω.

2.1 Πείραμα προσρόφησης

Για την διεξαγωγή του πειράματος προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από φιαλίδια τύπου falcon των 50 mL. Σε αυτά τοποθετήθηκαν 2 g εδάφους, καθώς και 20 mL διαλύματος, το οποίο περιείχε γνωστές συγκεντρώσεις των στοιχείων (5, 10, 20, 60, 80 και 100 mg/L). Αφού τα φιαλίδια πωματίστηκαν, ανακινήθηκαν με τη χρήση πλάκας ανακίνησης και παρέμειναν σε κατάσταση ηρεμίας για 16-18 ώρες. Σκοπός ήταν να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ του διαλύματος και του εδάφους. Στην συνέχεια ακολούθησε διήθηση και υπολογισμός των παραμέτρων προσρόφησης. Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος συμβολίζεται με C₀, ενώ η συγκέντρωση στο διάλυμα ισορροπίας συμβολίζεται με C_e. Γνωρίζοντας τις δύο αυτές τιμές, μπορεί να υπολογιστεί η προσροφημένη ποσότητα (q_e).

Η εξίσωση δίνεται παρακάτω:

$$q_e = (C_0 - C_e) * (V/W) \Rightarrow q_e = (C_0 - C_e) * (20/2) \text{ όπου:}$$

- q_e: η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- C₀: η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος (mg/L)
- C_e: η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)
- V: όγκος διαλύματος (mL)
- W: βάρος εδάφους (g)

2.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Στο συγκεκριμένο πείραμα τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στα ευρέως χρησιμοποιούμενα ισοθερμικά μοντέλα του Freundlich και του Langmuir, ενώ για την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής προσδιορισμού

R^2 , καθώς και η συνάρτηση σφάλματος κατά Marquardt. Τα δύο μοντέλα περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

Μοντέλο Freundlich: $q_e = K_F C_e^{1/n}$, όπου:

- q_e : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- K_F : η σταθερά Freundlich (L/g)
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)
- n : η ένταση προσρόφησης

Μοντέλο Langmuir: $q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, όπου:

- q_e : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg/g)
- $q_{\max}$: η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου (mg/g)
- K_L : η σταθερά Langmuir (L/g)
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία (mg/L)

Από τις συγκεκριμένες ισόθερμες, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στο θεωρητικό μέρος της πτυχιακής, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση τριών δεικτών για κάθε εδαφικό δείγμα και συγκεκριμένα του μέγιστου της προσρόφησης ($q_{\max}$), του συντελεστή κατανομής (K_d), καθώς και του ποσοστού εκρόφησης (%Desorption) μέσω της συγκέντρωσης που προσροφήθηκε στα $C_0=100$ mg/L.

2.3 Γραμμικοποίηση ισοθερμικών μοντέλων

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 1.3.2**, λογαριθμίζοντας την εξίσωση που αντιστοιχεί στο μοντέλο Freundlich, πραγματοποιείται γραμμικοποίηση και προκύπτει η εξίσωση:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Με αυτόν τον τρόπο γραμμικοποιήθηκε το συγκεκριμένο μοντέλο και υπολογίστηκε η σταθερά Freundlich, καθώς και η ένταση της προσρόφησης. Τόσο το K_F , όσο και το n , χρησιμοποιούνται ως δείκτες ποσοτικοποίησης. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του K_F , τόσο υψηλότερη είναι και η τιμή που παίρνει η προσρόφηση. Όσον αφορά το n , αναμένεται να είναι μικρότερο του 1.

Όσον αφορά το μοντέλο Langmuir, αυτό γραμμικοποιήθηκε κατά Lineweaver-Burk, καθώς και κατά Hanes-Woolf. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται παρακάτω:

Lineweaver-Burk:
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

Η εξίσωση είναι της μορφής $y=ax+b$. Έτσι, προκύπτει ότι:

➤ $a=1/(q_{\max} * K_L) \Rightarrow K_L=1/q_{\max} * a \Rightarrow K_L=b/a$

➤ $b=1/q_{\max} \Rightarrow q_{\max}=1/b$

Hanes-Woolf:
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L}$$

Ομοίως, και η δεύτερη εξίσωση είναι της μορφής $y=ax+b$. Συνεπώς:

➤ $a=\frac{1}{q_{\max}} \Rightarrow q_{\max}=1/a$

➤ $b=1/(q_{\max} * K_L) \Rightarrow K_L=1/q_{\max} * b \Rightarrow K_L=a/b$

Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου, καθώς και η σταθερά Langmuir είναι δείκτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερες οι τιμές του $q_{\max}$, όπως και του K_L , τόσο υψηλότερη αναμένεται και η τιμή της προσρόφησης.

2.4 Στατιστική επεξεργασία

Οι στατιστικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν μέσω του προγράμματος IBM SPSS Statistics 25, ώστε να εξεταστεί η επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων στις παραμέτρους προσρόφησης.

Η διαδικασία στο SPSS ακολουθεί την εξής πορεία:

Analyze → Compare Means → One-way Anova

Στο τέλος της ανάλυσης εμφανίζεται ένας πίνακας, ο οποίος περιέχει τα αθροίσματα τετραγώνων (Sum of Squares), τους βαθμούς ελευθερίας (df), τα μέσα τετράγωνα-διακυμάνσεις (Mean Square), την τιμή του στατιστικού ελέγχου (F), καθώς και την τιμή p (p-value) του ελέγχου (Sig.). Γενικά, η τιμή του p-value συναντάται σχεδόν σε όλες τις στατιστικές αναλύσεις καθώς, είναι ιδιαίτερα σημαντική για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Ο ορισμός που δίνεται για την τιμή p του ελέγχου είναι ο ακόλουθος: «Η τιμή p (p-value) ενός ελέγχου μια μηδενικής υπόθεσης H_0 από ένα δεδομένο δείγμα είναι η μικρότερη στάθμη σημαντικότητας στην οποία η H_0 απορρίπτεται από το δείγμα αυτό.» (Ζαφειρόπουλος & Μυλωνάς, 2018).

Έτσι από τον ορισμό προκύπτει ότι, αν η τιμή p του ελέγχου της μηδενικής υπόθεσης H_0 σε στάθμη σημαντικότητας α (δηλαδή με πιθανότητα $1-\alpha$) είναι μεγαλύτερη της στάθμης σημαντικότητας του ελέγχου, τότε η H_0 δεν απορρίπτεται ενώ, αν είναι μικρότερη η H_0 απορρίπτεται.

Η τιμή p στο συγκεκριμένο πείραμα καθορίζει το αν διαφέρουν οι παράμετροι προσρόφησης του χαλκού και του ψευδαργύρου στα όξινα και στα αλκαλικά εδάφη σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$.

Αυτό σημαίνει ότι αν:

- $p>0,05$ τότε οι διαφορές δεν είναι στατιστικά σημαντικές
- $p<0,05$ τότε υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε δύο φορές, για την σύγκριση των δύο στοιχείων στα όξινα και στα αλκαλικά εδάφη αντίστοιχα. Μέσω αυτής προέκυψαν ο **Πίνακας 3.3.1** και ο **Πίνακας 3.3.2**. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Μετρήσεις εδαφικών ιδιοτήτων

Στον **Πίνακα 3.1.1** παρουσιάζονται αναλυτικά οι μετρήσεις των ιδιοτήτων, τόσο των όξινων όσο και των αλκαλικών εδαφών, ενώ στον **Πίνακα 3.1.2** αναγράφεται ο μέσος όρος των τιμών αυτών. Σημειώνεται ότι τα εδάφη έχουν ταξινομηθεί με βάση το pH τους και παράλληλα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να μην διαφέρουν σημαντικά στις υπόλοιπες ιδιότητές τους, εκτός από το pH. Τα 9 πρώτα εδάφη του πίνακα ανήκουν στα όξινα, ενώ τα υπόλοιπα 12 στα αλκαλικά. Συνολικά, προκύπτει ότι οι τιμές των εδαφικών ιδιοτήτων στα αλκαλικά εδάφη είναι υψηλότερες, σε σχέση με τα όξινα εδάφη. Εξαίρεση αποτελεί η περιεκτικότητα σε άμμο, καθώς και οι τιμές των οξειδίων σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου, των οποίων οι τιμές είναι μεγαλύτερες στα εδάφη με όξινες ιδιότητες.

Πίνακας 3.1.1-Τιμές των ιδιοτήτων των εδαφών, τα οποία έχουν ταξινομηθεί με βάση το pH τους.

Έδαφος	pH	CaCO ₃ %	Αργίλος %	Πλύς %	Άμμος %	OC %	ΙΑΚ cmol _c /kg	Fe ox mmol/kg	Al ox mmol/kg	Mn ox mmol/kg	Σ ox mmol/kg
1	5,40	0,00	31,60	41,60	26,80	0,80	9,93	78,77	16,00	48,89	143,66
2	5,21	0,00	33,60	46,80	19,60	0,93	8,45	74,62	18,91	66,67	160,19
4	6,51	0,00	31,60	34,80	33,60	0,78	11,41	71,69	21,09	54,22	147,01
5	6,16	0,00	29,60	23,60	46,80	0,38	5,69	67,69	18,18	72,59	158,47
8	4,82	0,00	19,60	35,60	44,80	0,64	7,80	46,00	31,49	37,93	115,42
9	6,38	0,00	26,80	32,00	41,20	0,60	16,61	57,23	13,75	23,56	94,53
11	5,45	0,00	35,60	37,60	26,80	1,20	12,28	37,54	40,00	29,78	107,32
18	6,44	0,00	29,60	20,80	49,60	0,83	16,61	47,69	20,36	17,93	85,98
21	5,69	0,00	29,60	37,60	32,80	0,83	9,19	61,38	16,00	30,07	107,46
3	7,31	3,78	29,60	42,80	27,60	1,11	29,50	60,62	57,60	43,70	161,92
6	7,41	2,34	37,60	37,60	24,80	1,55	39,50	61,38	12,65	14,22	88,26
7	7,17	0,40	29,60	39,60	30,80	1,16	11,17	72,77	14,47	23,56	110,80
10	7,29	0,85	27,60	30,00	42,40	0,75	10,53	58,15	18,18	37,04	113,37
12	7,42	8,90	41,60	40,00	18,40	0,74	25,50	42,31	26,62	23,11	92,04
13	7,62	9,84	39,60	30,00	30,40	1,13	25,37	22,92	23,05	14,52	60,50
14	7,51	2,83	30,80	38,80	30,40	0,51	17,06	26,15	22,62	5,93	54,70
15	7,54	4,03	52,80	34,00	13,20	1,65	34,69	20,77	12,00	13,33	46,10
16	7,98	0,24	23,60	46,80	29,60	0,65	29,54	32,00	21,75	15,11	68,86
17	7,53	1,58	32,80	44,00	23,20	1,25	33,29	49,38	11,35	22,22	82,95
19	7,44	1,90	29,60	30,80	39,60	2,06	31,50	61,54	12,44	37,04	111,01
20	7,07	0,32	33,60	32,80	33,60	1,15	19,43	66,15	11,35	22,00	99,50

Συγκεντρωτικά

Πίνακας 3.1.2-Συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων των εδαφών, τα οποία έχουν ταξινομηθεί με βάση το pH τους.

Έδαφος	pH	CaCO ₃ %	Αργίλος %	Ιλύς %	Άμμος %	OC %	ΙΑΚ cmol _c /kg	Fe ox mmol/kg	Al ox mmol/kg	Mn ox mmol/kg	Σ ox mmol/kg
Όξινα	5,78	0,00	29,73	34,49	35,78	0,78	10,89	60,29	21,75	42,40	124,45
Αλκαλικά	7,44	3,08	34,07	37,27	28,67	1,14	25,59	47,85	20,34	22,65	90,83
Συνολικά	6,73	1,76	32,21	36,08	31,71	0,98	19,29	53,18	20,95	31,11	105,24

3.2 Μετρήσεις των παραμέτρων προσρόφησης

Στον **Πίνακα 3.2.1** και στον **Πίνακα 3.2.2** συνοψίζονται τα δεδομένα και αναφέρονται οι μέσες τιμές των δεδομένων προσρόφησης. Ειδικότερα, παρουσιάζονται το μέγιστο της προσρόφησης, η τιμή K_d-50 , καθώς και η εκρόφιση για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις μετρήσεις αυτές, φαίνεται ότι, τόσο ο χαλκός, όσο και ο ψευδάργυρος προσροφώνται πιο έντονα σε αλκαλικά, παρά σε όξινα εδάφη. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Golia et al. (2023) στην μελέτη τους σχετικά με την προσρόφιση μετάλλων σε ένα όξινο και σε ένα αλκαλικό έδαφος, τα οποία ήταν μολυσμένα. Οι Verla et al. (2019) αναφέρουν επίσης, ότι τα βαρέα μέταλλα είναι πιο ευκίνητα σε όξινα εδάφη συγκριτικά με τα αλκαλικά. Επιπρόσθετα, το ποσοστό εκρόφησης του χαλκού βρέθηκε υψηλότερο στα όξινα, σε αντίθεση με τα αλκαλικά εδάφη, όπως ήταν αναμενόμενο. Όσον αφορά την εκρόφιση του ψευδαργύρου, αυτή ήταν αρκετά υψηλότερη στα αλκαλικά συγκριτικά με τα όξινα εδάφη. Η συγκεκριμένη τιμή δεν ήταν προβλεπόμενη, καθώς αναμένονται χαμηλότεροι δείκτες εκρόφησης στα αλκαλικά εδάφη, όπου η προσρόφιση παίρνει υψηλότερες τιμές. Παρακάτω, στους **Πίνακες 3.2.3** και **3.2.4** αναγράφονται αναλυτικά οι μετρήσεις των παραμέτρων της προσρόφησης των δύο στοιχείων. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων One-way Anova (βλ. **Πίνακα 3.3.1** και **Πίνακα 3.3.2**).

Συγκεντρωτικά

Πίνακας 3.2.1-Μέσες τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον χαλκό.

Cu			
Έδαφος	q _{max} (mg/kg)	K _d -50 (L/kg)	Desorption (%)
Όξινα	602,04	36,99	3,62
Αλκαλικά	2951,10	1909,54	2,64
Συνολικά	1944,36	1107,02	3,06

Πίνακας 3.2.2-Μέσες τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον ψευδάργυρο.

Zn			
Έδαφος	q _{max} (mg/kg)	K _d -50 (L/kg)	Desorption (%)
Όξινα	603,59	16,65	2,86
Αλκαλικά	845,56	55,44	10,16
Συνολικά	741,86	38,82	7,03

Πίνακας 3.2.3-Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον χαλκό.

Cu			
Εδάφος	q _{max} (mg/kg)	K _d -50 (L/kg)	Desorption (%)
1	400,00	26,67	4,55
2	666,67	48,88	2,82
4	1111,11	25,53	2,06
5	416,67	15,67	4,42
8	333,33	15,05	6,17
9	714,29	91,23	2,97
11	625,00	42,35	2,83
18	526,32	34,87	3,77
21	625,00	32,62	3,00
3	5000,00	5441,05	2,13
6	2000,00	8118,62	2,11
7	833,33	703,35	2,21
10	1250,00	2630,34	2,58
12	1000,00	639,14	2,97
13	909,09	958,89	2,94
14	833,33	2,69	2,80
15	1000,00	951,07	2,98
16	909,09	341,89	2,51
17	20000,00	2121,85	2,77
19	769,23	775,55	3,10
20	909,09	230,03	2,60

Πίνακας 3.2.4-Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης για τον ψευδάργυρο.

Zn			
Εδάφος	q _{max} (mg/kg)	K _d -50 (L/kg)	Desorption (%)
1	1250,00	11,58	4,50
2	454,55	13,36	5,09
4	714,29	26,15	3,28
5	625,00	20,87	3,25
8	588,24	18,25	1,86
9	526,32	16,33	3,02
11	434,78	15,35	1,13
18	384,62	13,43	2,68
21	454,55	14,50	0,94
3	1000,00	70,00	11,95
6	1250,00	93,97	11,39
7	588,24	20,46	5,11
10	833,33	32,67	5,33
12	1000,00	84,91	16,27
13	909,09	81,19	15,89
14	833,33	34,09	19,22
15	1000,00	95,14	14,76
16	434,78	14,92	3,97
17	833,33	61,22	5,24
19	909,09	57,04	11,00
20	555,56	19,71	1,74

Σημειώνεται ότι τα εδάφη 1,2, 4, 5, 8, 9, 11, 18 και 21 ανήκουν στα όξινα, ενώ τα 3, 6, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20 αποτελούν τα αλκαλικά εδάφη.

3.3 Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας

Στον Πίνακα 3.3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατικής επεξεργασίας που αφορούν τον χαλκό και τον ψευδάργυρο σε εδάφη με όξινες ιδιότητες. Αρχικά, η τιμή του q_{max}, δηλαδή το μέγιστο της προσρόφησης στα δύο στοιχεία, φαίνεται να μην έχει στατιστικά σημαντικές διαφορές. Αυτό προκύπτει από την τιμή p του ελέγχου (στήλη Sig), η οποία είναι μεγαλύτερη από 0,05 και ισούται με 0,990. Όσον αφορά την τιμή K_d-50, αυτή διαφέρει στατιστικά, σύμφωνα με την τιμή του p, η οποία είναι ίση με 0,020. Τέλος, το ποσοστό εκρόφησης (% Desorption) δεν έχει στατιστικά σημαντική διαφορά, διότι ισχύει p=0,243.

Τα δεδομένα που αφορούν τα δύο στοιχεία σε αλκαλικά εδάφη, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.3.2**. Σύμφωνα με την κρίσιμη τιμή p , το μέγιστο της προσρόφησης των δύο μετάλλων ($q_{\max}$), δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά. Αντίθετα, τόσο η τιμή K_{d-50} , όσο και η εκρόφιση (%Desorption), παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές καθώς, η τιμή p και στις δύο περιπτώσεις είναι μικρότερη από 0,05. Έτσι, συγκριτικά με τα όξινα εδάφη, για τις τιμές του $q_{\max}$ και του K_{d-50} ισχύει το ίδιο, όσον αφορά την στατιστική ανάλυση. Ωστόσο, τα αποτελέσματα για το ποσοστό εκρόφισης δε συμπίπτουν στις δύο κατηγορίες εδαφών.

Πίνακας 3.3.1-Αποτελέσματα One-way Anova. Σύγκριση χαλκού και ψευδαργύρου στα όξινα εδάφη.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
qmax (mg/kg)	Between Groups	10,827	1	10,827	,000	,990
	Within Groups	987740,030	16	61733,752		
	Total	987750,857	17			
Kd-50 (L/kg)	Between Groups	1861,517	1	1861,517	6,658	,020
	Within Groups	4473,341	16	279,584		
	Total	6334,858	17			
Desorpti on (%)	Between Groups	2,599	1	2,599	1,471	,243
	Within Groups	28,263	16	1,766		
	Total	30,862	17			

Πίνακας 3.3.2-Αποτελέσματα One-way Anova. Σύγκριση χαλκού και ψευδαργύρου στα αλκαλικά εδάφη.

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
qmax (mg/kg)	Between Groups	26599644,762	1	26599644,762	1,757	,199
	Within Groups	333077469,508	22	15139884,978		
	Total	359677114,270	23			
Kd-50 (L/kg)	Between Groups	20626028,155	1	20626028,155	6,804	,016
	Within Groups	66690323,303	22	3031378,332		
	Total	87316351,458	23			
Desorpti on (%)	Between Groups	338,776	1	338,776	20,566	,000
	Within Groups	362,398	22	16,473		
	Total	701,174	23			

3.4 Σύγκριση εξισώσεων γραμμικοποίησης για το μοντέλο Langmuir

Στον παρακάτω πίνακα (βλ. **Πίνακα 3.4.1**) παρουσιάζεται ο συντελεστής R^2 για τους δύο τρόπους γραμμικοποίησης του μοντέλου Langmuir. Σκοπός είναι να πραγματοποιηθεί σύγκριση των εξισώσεων για τα 21 εδαφικά δείγματα και να επιλεγθεί ο κατάλληλος τρόπος γραμμικοποίησης. Όσον αφορά τον χαλκό, ο μέσος όρος των τιμών R^2 για την γραμμικοποίηση Lineweaver-Burk είναι ίσος με 0,93 ενώ για τη γραμμικοποίηση κατά Hanes-Woolf είναι 0,96. Οι αντίστοιχες τιμές για τον ψευδάργυρο είναι 0,75 και 0,85. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι, στην παρούσα μελέτη, η γραμμικοποίηση κατά Hanes-Woolf είναι καταλληλότερη, διότι η μέση τιμή του R^2 είναι πλησιέστερη στην μονάδα τόσο για τον χαλκό, όσο και για τον ψευδάργυρο.

Πίνακας 3.4.1- Σύγκριση της γραμμικοποίησης κατά Lineweaver-Burk και κατά Hanes-Woolf μέσω του συντελεστή R^2 για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο.

Έδαφος	R^2 Lineweaver-Burk Χαλκός	R^2 Hanes-Woolf Χαλκός	R^2 Lineweaver-Burk Ψευδάργυρος	R^2 Hanes-Woolf Ψευδάργυρος
1	0,83	1,00	1,00	0,89
2	0,00	0,98	0,92	0,98
3	0,99	0,16	0,88	0,88
4	0,11	0,94	0,87	0,98
5	0,97	0,98	0,97	0,97
6	0,97	0,38	0,87	0,66
7	0,69	1,00	0,88	0,99
8	0,97	0,99	0,93	0,99
9	0,74	0,99	0,91	0,99
10	0,24	0,67	0,88	0,97
11	0,97	0,99	0,99	1,00
12	0,70	0,97	0,92	0,95
13	0,88	0,99	0,93	0,98
14	0,99	1,00	0,97	0,98
15	0,70	0,99	0,95	0,98
16	0,92	1,00	0,96	0,99
17	0,86	0,00	0,96	1,00
18	0,77	0,99	0,93	1,00
19	0,87	1,00	0,94	0,99
20	0,79	0,89	0,96	1,00
21	0,85	0,98	0,94	0,98
Μέσος όρος	0,93	0,96	0,75	0,85

3.5 Συντελεστής προσδιορισμού R^2 και συνάρτηση σφάλματος κατά Marquardt (MPSD)

Πίνακας 3.5.1- R^2 και MPSD για τον χαλκό.

Χαλκός				
Έδαφος	Langmuir		Freundlich	
	R^2	MPSD	R^2	MPSD
1	1,00	0,90	0,89	0,74
2	0,98	1,02	0,97	0,21
3	0,16	0,38	0,94	0,48
4	0,94	0,42	0,90	6,07
5	0,98	1,77	0,92	0,37
6	0,38	1,28	0,85	1,61
7	1,00	0,90	0,75	2,90
8	0,99	0,17	0,82	0,83
9	0,99	1,80	0,89	0,91
10	0,67	5,23	0,90	6,74
11	0,99	0,49	0,91	0,58
12	0,97	1,77	0,72	3,18
13	0,99	1,61	0,94	0,36
14	1,00	2,28	0,93	6,92
15	0,99	0,78	0,83	6,91
16	1,00	0,63	0,85	0,97
17	0,00	1,60	0,81	1,73
18	0,99	2,57	0,86	0,92
19	1,00	1,76	0,86	0,87
20	0,89	3,07	0,73	2,75
21	0,98	1,15	0,96	5,80

Στον **Πίνακα 3.5.1** αναγράφονται οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R^2 , καθώς και οι τιμές που προκύπτουν από τη συνάρτηση σφάλματος κατά Marquardt (MPSD) για τα 21 εδαφικά δείγματα. Σύμφωνα με την θεωρία καταλληλότερο κρίνεται το ισοθερμικό μοντέλο στο οποίο η τιμή του R^2 είναι πλησιέστερη στην μονάδα, ενώ η τιμή MPSD είναι πιο κοντά στο μηδέν.

Τα αποτελέσματα του πίνακα για τον χαλκό δείχνουν ότι το μοντέλο Langmuir είναι πιο αξιόπιστο με βάση τον συντελεστή R^2 . Επιπλέον, παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές σφάλματος συγκριτικά με το μοντέλο Freundlich.

Πίνακας 3.5.2- R^2 και MPSD για τον ψευδάργυρο.

Ψευδάργυρος				
Έδαφος	Langmuir		Freundlich	
	R^2	MPSD	R^2	MPSD
1	0,89	0,05	0,98	0,15
2	0,98	0,57	0,99	0,06
3	0,88	1,80	0,86	1,49
4	0,98	1,03	0,95	0,39
5	0,97	1,02	0,94	0,37
6	0,66	2,50	0,80	2,34
7	0,99	0,90	0,95	0,29
8	0,99	0,33	0,87	0,98
9	0,99	0,79	0,99	0,04
10	0,97	1,11	0,91	5,72
11	1,00	0,27	0,96	0,17
12	0,95	1,24	0,85	1,19
13	0,98	6,42	0,88	0,95
14	0,98	0,34	0,91	0,54
15	0,98	0,56	0,86	1,01
16	0,99	0,68	0,90	0,33
17	1,00	0,37	0,86	0,95
18	1,00	0,13	0,89	0,60
19	0,99	0,62	0,89	0,83
20	1,00	0,48	0,94	0,31
21	0,98	0,80	1,00	0,01

Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, οι αντίστοιχες τιμές για το R^2 και το MPSD για τα 21 δείγματα εδάφους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.5.2**. Οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού, οι οποίες είναι πλησιέστερες στη μονάδα είναι περισσότερες στο μοντέλο Langmuir, σε σύγκριση με το μοντέλο Freundlich. Αυτό υποδεικνύει ότι τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από το συγκεκριμένο μοντέλο είναι κατάλληλα. Ωστόσο, με βάση τη συνάρτηση σφάλματος, φαίνεται ότι το μοντέλο Freundlich είναι καλύτερο στη συγκεκριμένη περίπτωση, διότι παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές στο σφάλμα.

3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου

Η διαθεσιμότητα του χαλκού στα φυτά είναι μικρότερη από εκείνη του ψευδαργύρου, γεγονός που υποδεικνύει πως ο χαλκός είναι πιο εύκολα προσροφήσιμος. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Abat et al. (2012), οι οποίοι αναφέρουν ότι οι τιμές της σταθεράς Freundlich για τον χαλκό βρέθηκαν υψηλότερες σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο. Έτσι, υποδεικνύεται ότι ο χαλκός προσροφάται πιο έντονα από τον ψευδάργυρο. Οι Bauer et al. (2019) διαπίστωσαν επίσης, ότι οι παράμετροι προσρόφησης ήταν υψηλότερες για τον χαλκό σε σχέση με τον ψευδάργυρο. Το ίδιο παρατήρησαν και οι Morais et al. (2023), οι οποίοι αποδίδουν την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του χαλκού, στην μεγαλύτερη συγγένεια του στοιχείου, με τις θέσεις προσρόφησης των οργανικών σωματιδίων του εδάφους.

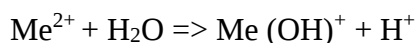
Η διαθεσιμότητα των στοιχείων και παράλληλα η προσρόφηση αυτών, εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Παρακάτω, περιγράφονται το pH του εδάφους, το ανθρακικό ασβέστιο, η περιεκτικότητα σε άργιλο, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η επίδραση αυτών στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Εδαφικό pH

Το εδαφικό pH αποτελεί τον κυριότερο από τους παράγοντες, που επηρεάζουν την προσρόφηση των ιχνοστοιχείων. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, για τα ιόντα με θετικό φορτίο, οι αυξημένες τιμές του pH, έχουν ως αποτέλεσμα τη χαμηλότερη κινητικότητα και συνεπώς, την μειωμένη διαθεσιμότητα των στοιχείων στα φυτά. Το αντίθετο ισχύει για τα ανιόντα, στα οποία η αύξηση του pH, αυξάνει την διαθεσιμότητα τους. Όσον αφορά την προσρόφηση των κατιόντων, αυτή παίρνει υψηλότερες τιμές, με την αύξηση του εδαφικού pH.

Αυτό εξηγείται ως εξής:

- i. Με την αύξηση του pH, παρατηρείται αυξημένη υδρόλυση των μετάλλων. Με αυτό τον τρόπο, ενισχύεται και η προσρόφηση. Ειδικότερα, η ρόφηση των μετάλλων (Me), εξαρτάται από τη σταθερά υδρόλυσης και συνεπώς, από το pH του διαλύματος, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Η σταθερά K ισούται με:

$$K = (H^+)/ (Me^{2+}) \Rightarrow \log K = \log H - \log Me$$

$$\Rightarrow -\log K = -\log H + \log Me$$

$$\Rightarrow pK = pH - pMe$$

$$\Rightarrow pMe = pH - pK$$

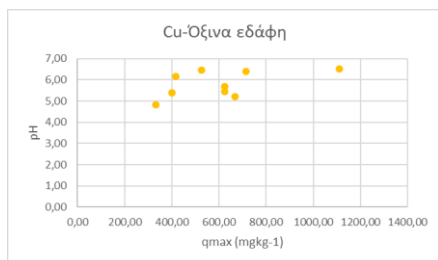
- ii. Σε αυξημένες τιμές pH, σημειώνεται αύξηση του ηλεκτροαρνητικού φορτίου στις επιφάνειες των κolloειδών. Έτσι, το έδαφος μπορεί να συγκρατήσει περισσότερα κατιόντα και παράλληλα, λιγότερα ανιόντα (Antoniadis et al., 2017).

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην έρευνα των Reddy, et al. (1995), η οποία αφορά την διαλυτότητα και την κινητικότητα του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μόλυβδου σε όξινα περιβάλλοντα, υποδηλώνουν ότι με την μείωση του εδαφικού pH, η διαθεσιμότητα, καθώς και η κινητικότητα των μεταλλικών ιόντων αυξάνεται. Αναφέρουν ότι αυτό οφείλεται στη χημική μορφή, με την οποία υπάρχουν τα συγκεκριμένα ιόντα στο εδαφικό διάλυμα.

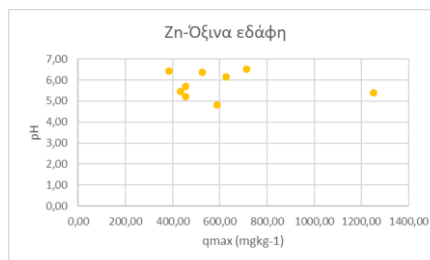
Σύμφωνα με την μελέτη των Fernández, et al. (2015), η οποία αναφέρεται στην προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου σε 4 διαφορετικούς εδαφικούς τύπους στην Αργεντινή, η ικανότητα προσρόφησης των δύο στοιχείων αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH. Οι ερευνητές αποδίδουν το γεγονός αυτό στην αύξηση των αρνητικών επιφανειακών φορτίων.

Οι Suszek Gonçalves et al. (2020), επιβεβαιώνουν επίσης την επίδραση του pH, στην προσρόφηση των μετάλλων. Στις δοκιμές τους, παρατηρήθηκε καλύτερη προσρόφηση τόσο του χαλκού, όσο και του ψευδαργύρου σε pH 6,22 και 6,63 σε σχέση με το pH μεταξύ 4,16 και 5,13. Σύμφωνα με τους ερευνητές, με την αύξηση του pH, αυξάνεται και ηλεκτροστατική έλξη του εδάφους και συνεπώς, παρατηρείται και αυξημένη προσρόφηση κατιόντων.

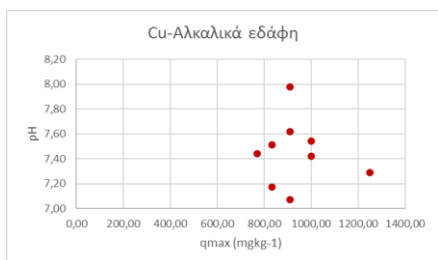
Τα συμπεράσματα αυτά επαληθεύονται και από τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος. Στα διαγράμματα που ακολουθούν (βλ. **Διαγράμματα 3.6.1, 3.6.2, 3.6.3 και 3.6.4**), παρατηρείται ότι τόσο για τον χαλκό, όσο και για τον ψευδάργυρο, το μέγιστο της προσρόφησης παίρνει υψηλότερες τιμές στα αλκαλικά εδάφη.



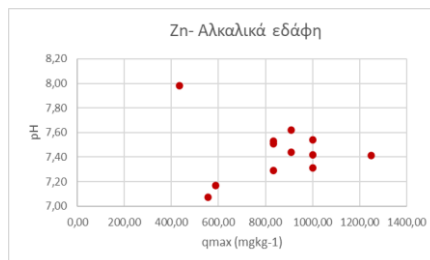
Σχήμα 3.6.1- q_{max} Cu σε όξινο pH.



Σχήμα 3.6.2- q_{max} Zn σε όξινο pH.



Σχήμα 3.6.3- q_{max} Cu σε αλκαλικό pH.



Σχήμα 3.6.4- q_{max} Zn σε αλκαλικό pH.

Ανθρακικό ασβέστιο- CaCO_3

Η επίδραση του ανθρακικού ασβεστίου, δεν είναι ανεξάρτητη από αυτή του pH. Εδάφη με CaCO_3 , χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά, λόγω της δράσης του προϊόντος διάλυσης HCO_3^- , το οποίο συνεπάγεται τιμή $\text{pH} > 7$. Εξαιτίας των συγκεκριμένων τιμών pH, η διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά είναι μειωμένη και συνεπώς, είναι πιο εύκολα προσροφήσιμα (Antoniadis et al., 2017).

Στο πείραμα των Abat et al. (2012), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση και την εκρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου σε τροπικά εδάφη τύρφης στη Μαλαισία, παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης και των δύο μετάλλων με την αύξηση του pH, εξαιτίας της προσθήκης ανθρακικού ασβεστίου.

Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από την μελέτη των He et al. (2020), η οποία αφορά την προσρόφηση βαρέων μετάλλων στο έδαφος, παρουσία CaCO_3 και εδαφικής αργίλου. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο, παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης και μείωση της εκρόφησης των βαρέων μετάλλων.

Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα δεδομένα του συγκεκριμένου πειράματος, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 3.2.1** και στον **Πίνακα 3.2.2**. Το μέγιστο της προσρόφησης και για τα δύο μέταλλα, βρέθηκε υψηλότερο στα ασβεστούχα εδάφη συγκριτικά με τα όξινα. Η μέση τιμή του q_{max} για τον χαλκό, ισούται με 602,04 mg/kg

στα όξινα και 2951,10 mg/kg στα αλκαλικά εδάφη. Για τον ψευδάργυρο οι αντίστοιχες τιμές του q_{max} βρέθηκαν 603,59 mg/kg και 845,56 mg/kg.

Περιεκτικότητα σε άργιλο και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK)

Γενικά, σε εδάφη με αυξημένη περιεκτικότητα σε άργιλο, παρατηρείται υψηλότερη συγκέντρωση στοιχείων, συγκριτικά με τα αμμώδη εδάφη. Η περιεκτικότητα σε άργιλο σχετίζεται με την IAK του εδάφους. Σε χαμηλότερες τιμές IAK, αναμένεται πιο έντονη κινητικότητα των μετάλλων με αποτέλεσμα, την αυξημένη διαθεσιμότητα τους. Το αντίθετο συμβαίνει σε εδάφη με υψηλότερες τιμές IAK. Έτσι, στα αργιλώδη εδάφη, στα οποία συνήθως, η τιμή της IAK είναι υψηλότερη, παρατηρείται μειωμένη διαθεσιμότητα των κατιονικών μετάλλων και συνεπώς προσροφώνται ευκολότερα (Antoniadis et al., 2017).

Τα δεδομένα του πειράματος επαληθεύουν το συγκεκριμένο γεγονός. Στο δείγμα εδάφους 6, στο οποίο η IAK είναι ίση με 39,50, το μέγιστο της προσρόφησης βρέθηκε σε υψηλότερη τιμή και για τα δύο μέταλλα, σε σύγκριση με το δείγμα εδάφους 5, στο οποίο η IAK ισούται με 5,69 (βλ. **Πίνακα 3.2.3** και **Πίνακα 3.2.4**).

Οι Golia, et al. (2023), στην μελέτη τους, αναφέρουν ότι τα αλκαλικά εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων από τα όξινα εδάφη, Συνεπώς συμπεραίνουν ότι στην περίπτωση ενός εδάφους με αλκαλικό pH, οι θέσεις προσρόφησης των κατιόντων στη στερεά επιφάνεια είναι περισσότερες.

Στην έρευνα των Najafi-Ghiri, et al. (2013), προσδιορίστηκε η διαθεσιμότητα του σιδήρου, του μαγγανίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου σε 59 ασβεστούχα εδάφη στο νότιο Ιράν και διερευνήθηκε η σχέση μεταξύ της διαθεσιμότητας των μικροθρεπτικών και ορισμένων σημαντικών εδαφικών ιδιοτήτων. Τα ευρήματα της συγκεκριμένης έρευνας δεν συνάδουν με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Τα αποτελέσματα που εξήγαγαν και σχετίζονται με τον χαλκό και τον ψευδάργυρο, παρουσιάζονται παρακάτω:

- Όσον αφορά τον χαλκό, αναφέρουν ότι τα εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανική ύλη, συνεπώς και χαμηλή IAK, παρουσίασαν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε διαθέσιμο χαλκό.
- Σχετικά με τον ψευδάργυρο, εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και χαμηλότερη τιμή IAK, παρουσίασαν υψηλή ικανότητα προσρόφησης ψευδαργύρου και μειωμένη διαθεσιμότητα του στοιχείου.

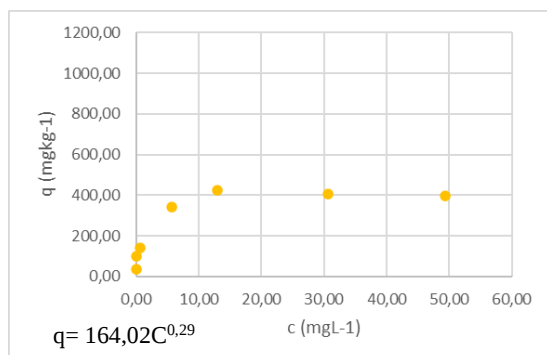
3.7 Ισόθερμες προσρόφησης για χαλκό και ψευδάργυρο

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι ισόθερμες τόσο για τον χαλκό, όσο και για τον ψευδάργυρο για τα 21 δείγματα εδαφών. Στον άξονα y απεικονίζεται η προσρόφηση, με μονάδες μέτρησης mg/kg, ενώ στον άξονα x φαίνεται η συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας σε ισορροπία, η οποία μετράται σε mg/L. Σημειώνεται ότι ο άξονας y έχει τις ίδιες διαστάσεις σε όλα τα διαγράμματα, ώστε να πραγματοποιηθεί καλύτερη σύγκριση. Με βάση τις κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης, παρατηρείται ότι οι ισόθερμες Cu για τα δείγματα 3, 4, 6 και 17 είναι τύπου H καθώς η αρχική κλίση είναι πολύ υψηλή. Οι υπόλοιπες ισόθερμες του χαλκού, όπως και αυτές του ψευδαργύρου, σχηματίζουν καμπύλες τύπου L.

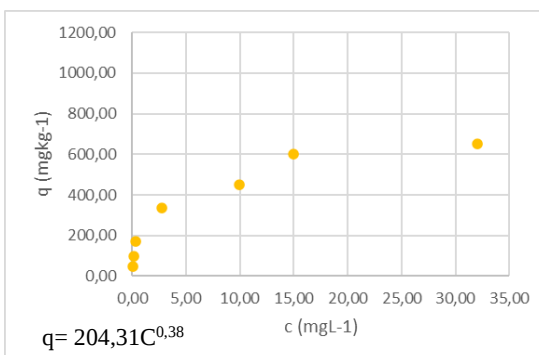
Στην παρούσα μελέτη η προσρόφηση των δύο μετάλλων περιγράφηκε ικανοποιητικά και με τα δύο ισοθερμικά μοντέλα. Ωστόσο, το μοντέλο Langmuir, κρίθηκε καταλληλότερο, καθώς περισσότερα πειραματικά δεδομένα για τα δύο μέταλλα, προσαρμόστηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό, στο συγκεκριμένο ισοθερμικό μοντέλο.

Στην έρευνα των Suszek Gonçaves et al. (2020), με τίτλο «ρόφηση και έκπλυση μετάλλων στο έδαφος, λόγω εφαρμογής διαλυμένης οργανικής ύλης», οι ισόθερμες και για τον χαλκό και για τον ψευδάργυρο, απουσία οργανικής ύλης, ήταν τύπου L. Αναφέρεται ότι το αποτέλεσμα αυτό είναι συχνό σε μελέτες προσρόφησης και υποδεικνύει τον σταδιακό κορεσμό των θέσεων προσρόφησης, μέχρι το σημείο το οποίο χαρακτηρίζει την μέγιστη προσρόφηση ιόντων ή μορίων της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Ωστόσο, παρουσία οργανική ύλης, ελήφθησαν ισόθερμες τύπου H και για τα δύο μέταλλα.

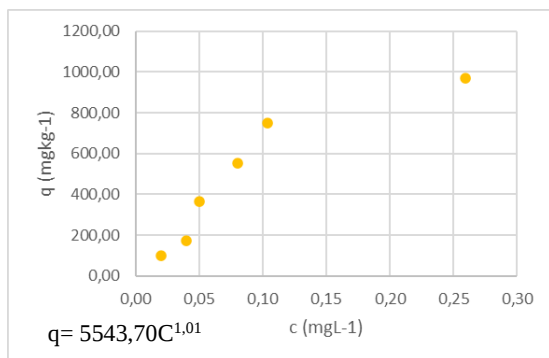
Χαλκός



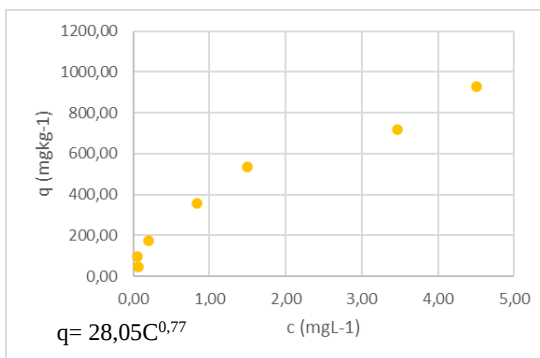
Σχήμα 3.7.1-Δείγμα 1



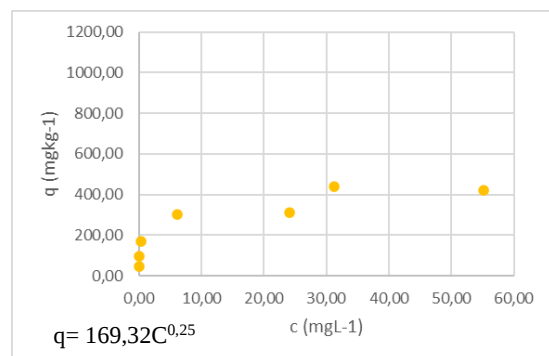
Σχήμα 3.7.2-Δείγμα 2



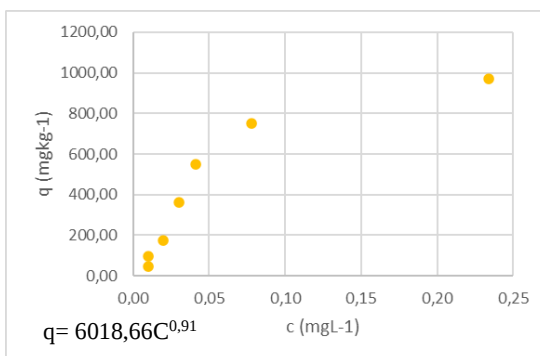
Σχήμα 3.7.3-Δείγμα 3



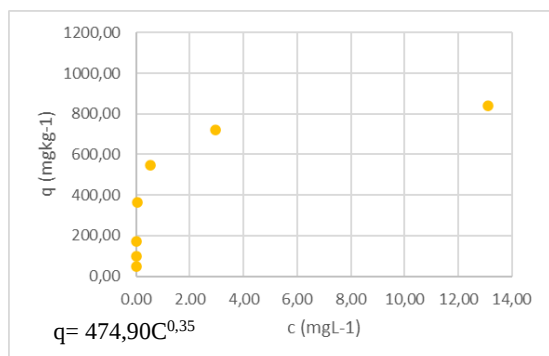
Σχήμα 3.7.4-Δείγμα 4



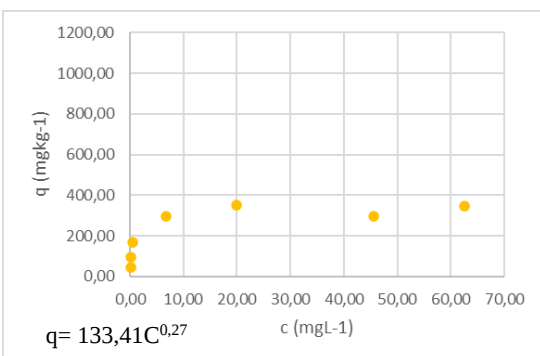
Σχήμα 3.7.5-Δείγμα 5



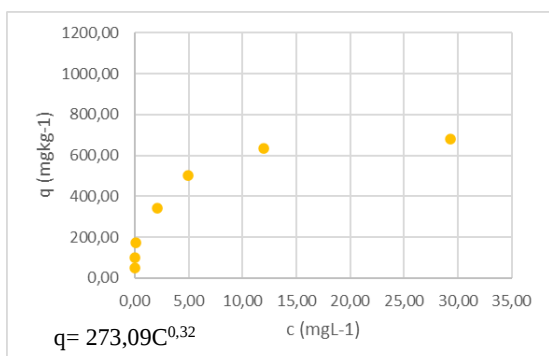
Σχήμα 3.7.6-Δείγμα 6



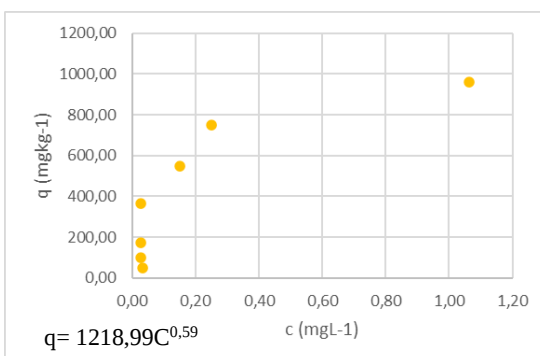
Σχήμα 3.7.7-Δείγμα 7



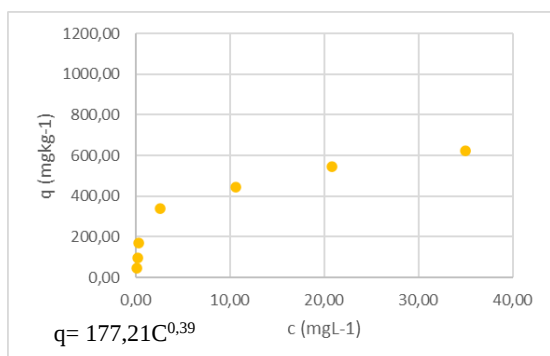
Σχήμα 3.7.8-Δείγμα 8



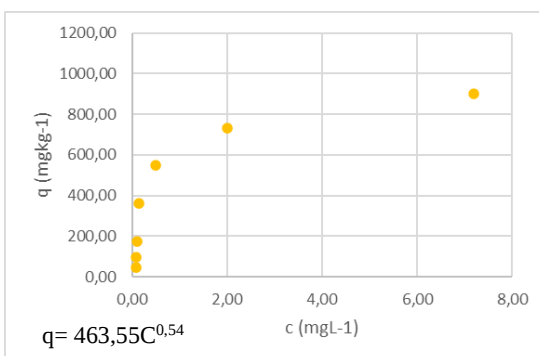
Σχήμα 3.7.9-Δείγμα 9



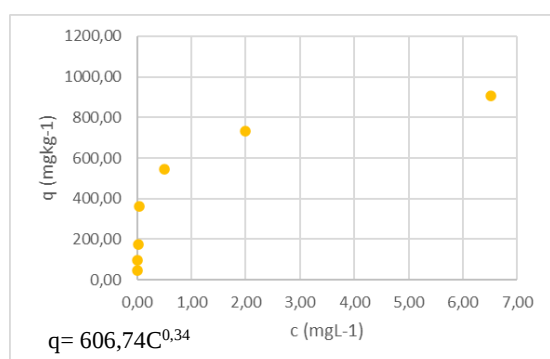
Σχήμα 3.7.10-Δείγμα 10



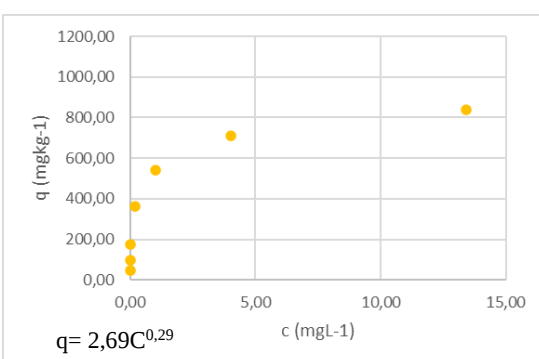
Σχήμα 3.7.11-Δείγμα 11



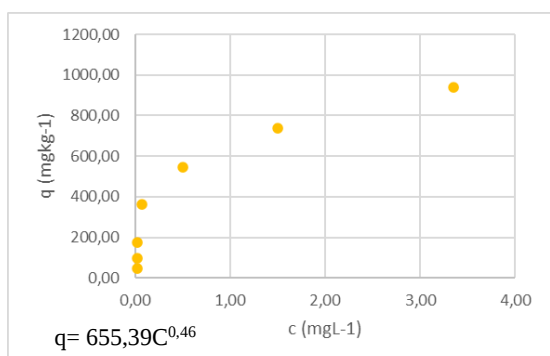
Σχήμα 3.7.12-Δείγμα 12



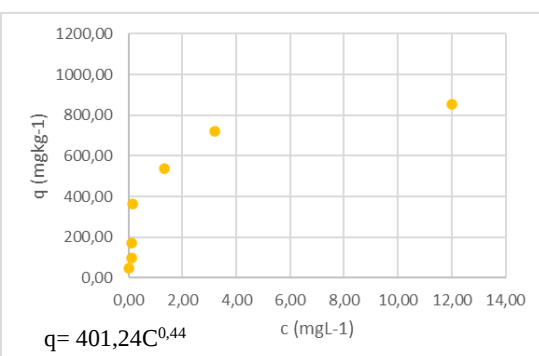
Σχήμα 3.7.13-Δείγμα 13



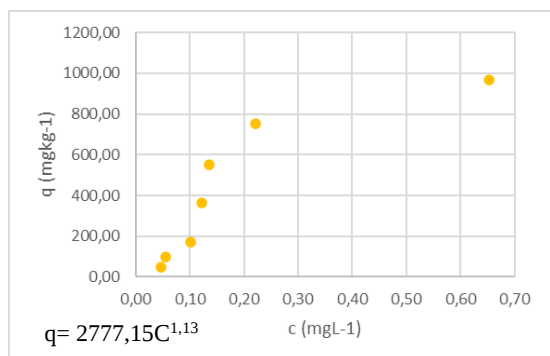
Σχήμα 3.7.14-Δείγμα 14



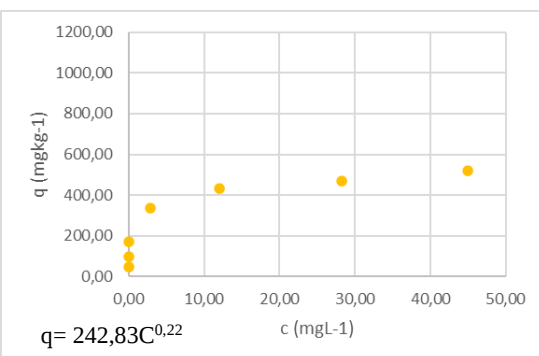
Σχήμα 3.7.15-Δείγμα 15



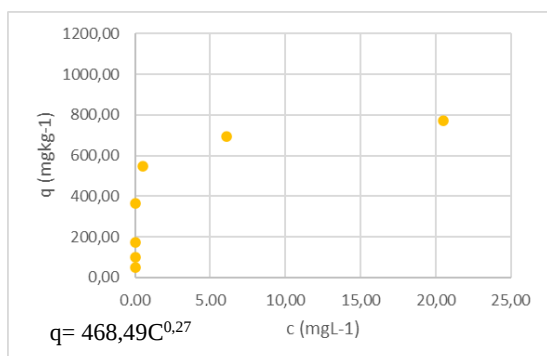
Σχήμα 3.7.16-Δείγμα 16



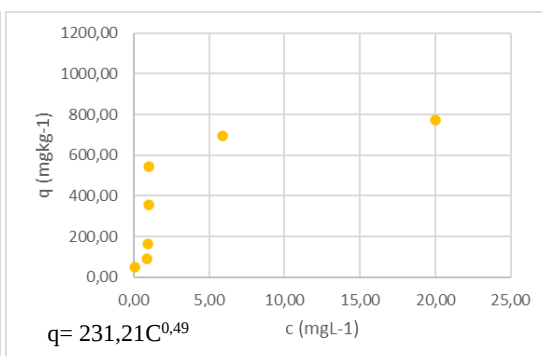
Σχήμα 3.7.17-Δείγμα 17



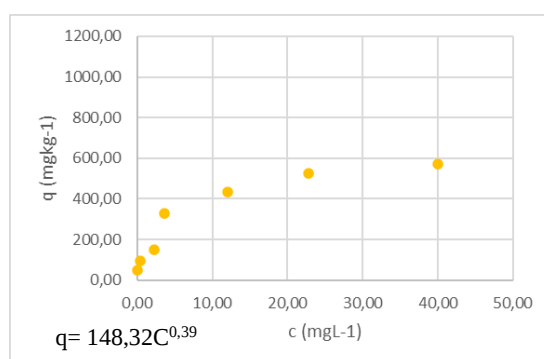
Σχήμα 3.7.18-Δείγμα 18



Σχήμα 3.7.19-Δείγμα 19

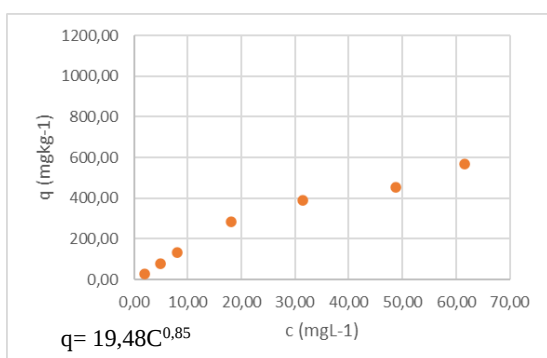


Σχήμα 3.7.20-Δείγμα 20

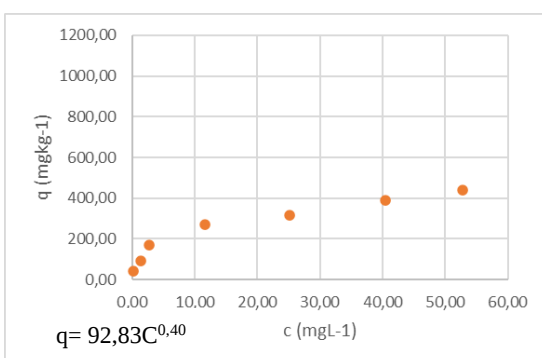


Σχήμα 3.7.21-Δείγμα 21

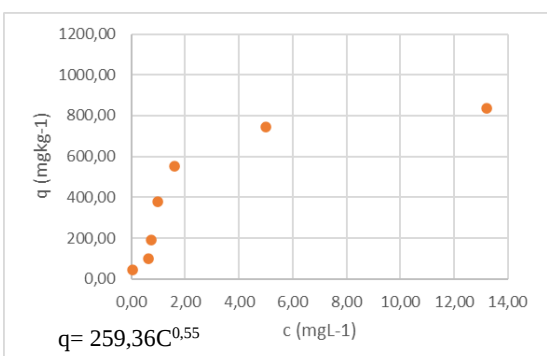
Ψευδάργυρος



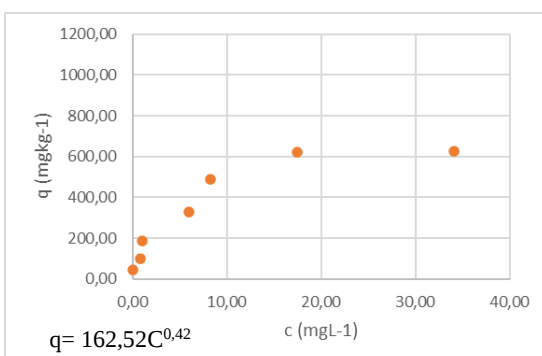
Σχήμα 3.7.22-Δείγμα 1



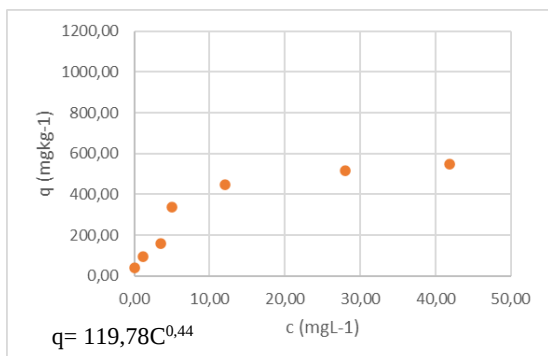
Σχήμα 3.7.23-Δείγμα 2



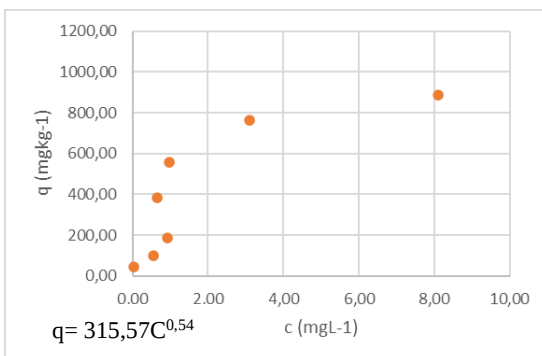
Σχήμα 3.7.24-Δείγμα 3



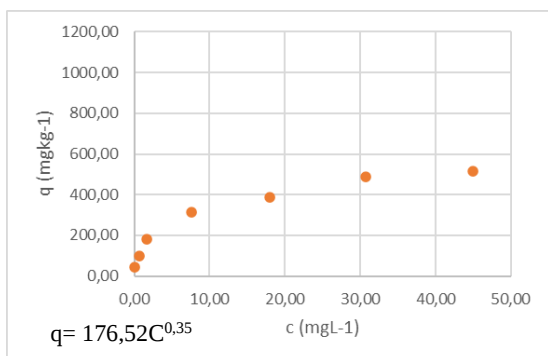
Σχήμα 3.7.25-Δείγμα 4



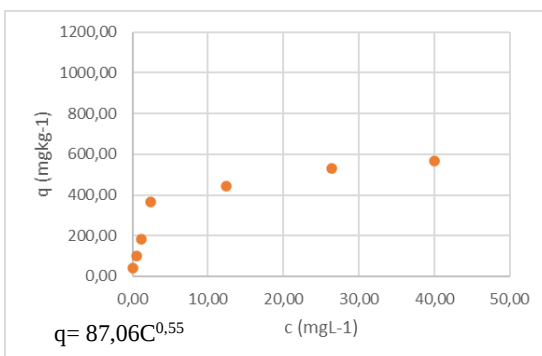
Σχήμα 3.7.26-Δείγμα 5



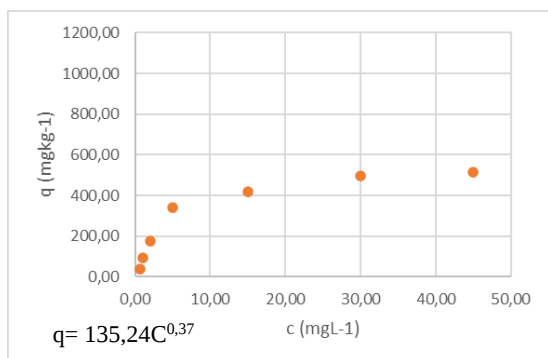
Σχήμα 3.7.27-Δείγμα 6



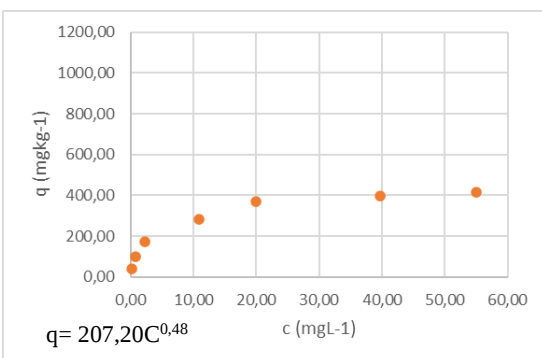
Σχήμα 3.7.28-Δείγμα 7



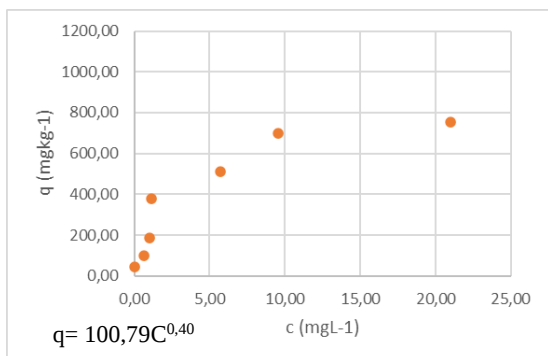
Σχήμα 3.7.29-Δείγμα 8



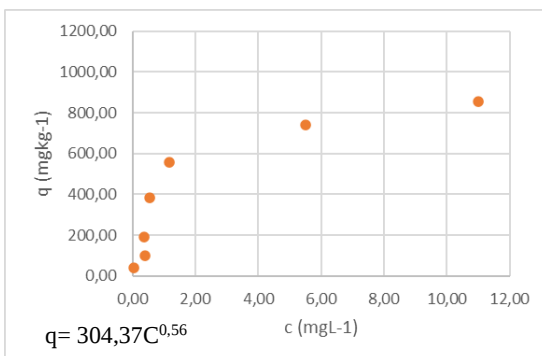
Σχήμα 3.7.30-Δείγμα 9



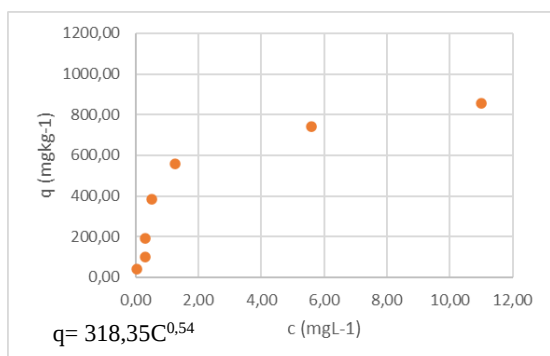
Σχήμα 3.7.31-Δείγμα 10



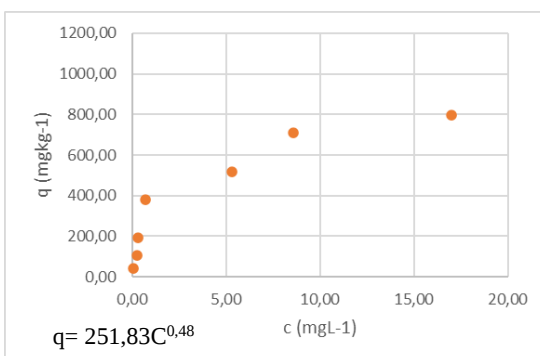
Σχήμα 3.7.32-Δείγμα 11



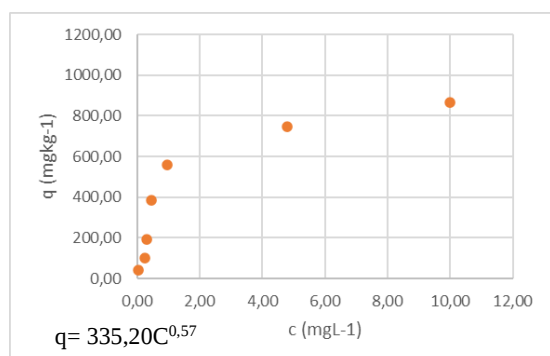
Σχήμα 3.7.33-Δείγμα 12



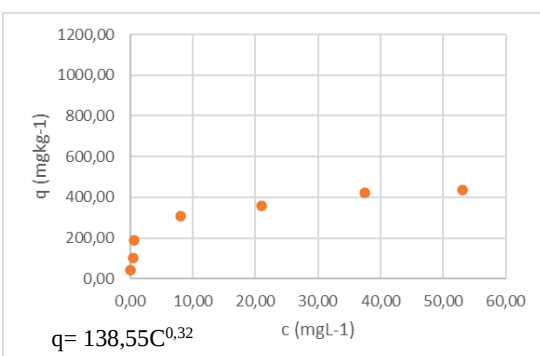
Σχήμα 3.7.34-Δείγμα 13



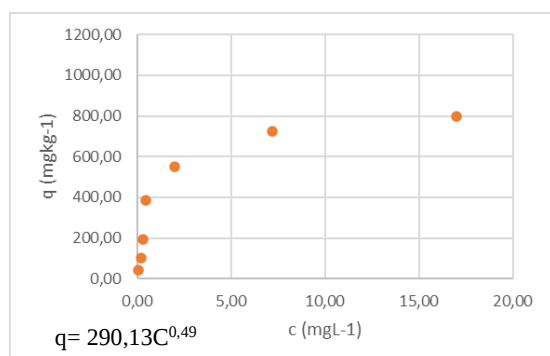
Σχήμα 3.7.35-Δείγμα 14



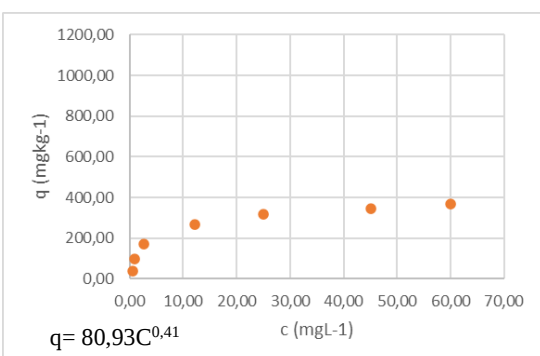
Σχήμα 3.7.36-Δείγμα 15



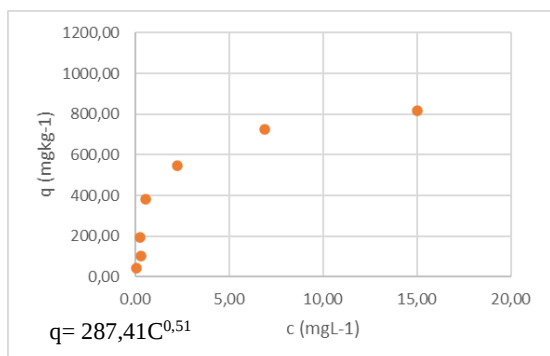
Σχήμα 3.7.37-Δείγμα 16



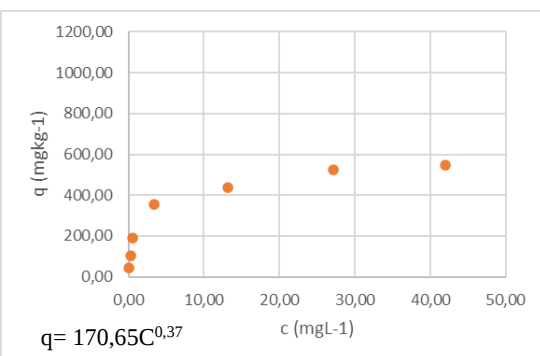
Σχήμα 3.7.38-Δείγμα 17



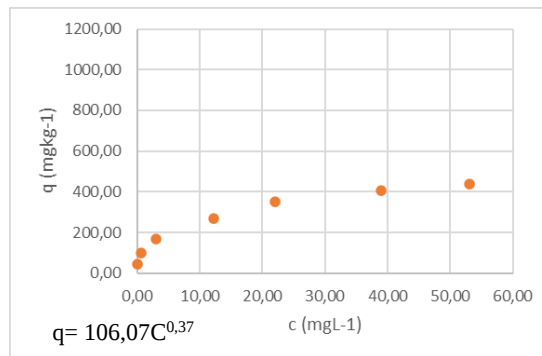
Σχήμα 3.7.39-Δείγμα 18



Σχήμα 3.7.40-Δείγμα 19



Σχήμα 3.7.41-Δείγμα 20



Σχήμα 3.7.42-Δείγμα 21

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι τα ακόλουθα:

1. Αρχικά, το εδαφικό pH αποτελεί την κυριότερη εδαφική παράμετρο, η οποία επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, τόσο του χαλκού, όσο και του ψευδαργύρου. Όπως ήταν αναμενόμενο, σε όξινες συνθήκες, που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο pH, τα δύο μέταλλα παρουσίασαν μειωμένη ικανότητα προσρόφησης.
2. Όσον αφορά τους δείκτες προσρόφησης των δύο μετάλλων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο χαλκός είναι πιο εύκολα προσροφήσιμος συγκριτικά με τον ψευδάργυρο, καθώς οι τιμές των δεικτών αυτών βρέθηκαν υψηλότερες. Παράλληλα, το ποσοστό εκρόφησης του ψευδαργύρου ήταν αρκετά υψηλότερο. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι ο ψευδάργυρος αποτελεί πιο ευκίνητο μέταλλο στο εδαφικό περιβάλλον σε σχέση με τον χαλκό. Συνεπώς, παρουσιάζει και υψηλότερη διαθεσιμότητα.
3. Το μοντέλο Langmuir υπερτέρησε ελαφρώς συγκριτικά με το μοντέλο Freundlich. Ωστόσο, και τα δύο ισοθερμικά μοντέλα περιέγραψαν σε ικανοποιητικό βαθμό το φαινόμενο της προσρόφησης και αυτό αποδείχτηκε μέσα από τις τιμές του R^2 , οι οποίες για τα περισσότερα εδαφικά δείγματα, πλησίαζαν τη μονάδα.
4. Στο συγκεκριμένο πείραμα, τα εδάφη που επιλέχθηκαν, δεν διέφεραν σε μεγάλο βαθμό στις εδαφικές τους ιδιότητες. Έτσι, αξιολογήθηκε κυρίως η παράμετρος του pH και η επίδραση που έχει στην προσρόφηση των δύο μετάλλων. Η επιλογή εδαφικών δειγμάτων με διαφορές στον οργανικό άνθρακα, θα μπορούσε να αποτελέσει ζήτημα για περεταίρω έρευνα και επέκταση της παρούσας εργασίας.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Αλιφραγκής, Δ. (2008). *Το έδαφος, Γένεση-Ιδιότητες-Ταξινόμηση* (Πρώτη Έκδοση). Εκδόσεις Αϊβάζη.
- Αντωνιάδης Β. (2020). *Εδαφολογία: Τα εδάφη στα οικοσυστήματα*. (Σημειώσεις μαθήματος Εδαφολογίας, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου).
<http://www1.aegean.gr/environment/antoniadis/courses/SoilScience/SoilScience.pdf>
- Βασιλειάδη Τ. (2017). *Διερεύνηση της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και φωσφόρου κατά τη μεταφορά μάζας στο έδαφος*.
<https://ikee.lib.auth.gr/record/289396/files/GRI-2017-19235.pdf>
- Γιαννακοπούλου, Φ. Κ. (2014). *Μελέτη της χρήσης ναοσωλήνων άνθρακα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων*.
<http://dspace.aua.gr/xmlui/handle/10329/6088>
- Ζαφειρόπουλος Κ. & Μυλωνάς Ν. (2018). *Στατιστική με SPSS, Περιέχει Θεωρία Πιθανοτήτων*. Εκδόσεις Τζιόλα.
- Σινάσης Κ. (2022). *Εδαφολογία*.
<https://doi.org/10.57713/kallipos-14>
- Nyle C. Brady & Ray R. Weil. (2011). *Εδαφολογία-Η φύση και οι ιδιότητες των εδαφών*. Εκδόσεις Έμβρυο.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Abat M., McLaughlin M. J., Kirby J. K. & Stacey S. P. (2012). *Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia*. Geoderma, (Vol. 175–176, pp. 58-63).
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.01.024>.
- Alloway B.J. (1995). *Heavy metals in soils* (Δεύτερη Έκδοση).
- Antoniadis V. & Golia E. (2015). *Sorption of Cu and Zn in low organic matter-soils as influenced by soil properties and by the degree of soil weathering*. Chemosphere, (Vol. 138, pp. 364–369).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.037>

- Antoniadis V., Levizou E., Shaheen S. M., Ok Y. S., Sebastian A., Baum C., Prasad M. N. V., Wenzel W. W. & Rinklebe J. (2017). *Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review*. Earth-Science Reviews (Vol. 171, pp. 621–645).

<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>

- Bauer T.V., Pinskii D.L., Minkina T. M., Zamulina I.V., Sushkova S. N. S Mandzhieva S.S., Bren D. V. & Barakhov A.V. (2019). *Copper and zinc adsorption by Chernozems of different textures*. Earth and Environmental Science. (Vol. 368).

<https://doi.org/10.1088/1755-1315/368/1/012007>

- Fernández, M.A., Soulages, O.E., Acebal, S.G. Rueda E.H. & Torres Sánchez R.M. (2015). *Sorption of Zn (II) and Cu (II) by four Argentinean soils as affected by pH, oxides, organic matter and clay content*. Environ Earth Sci (Vol.74, pp. 4201–4214).

<https://doi.org/10.1007/s12665-015-4518-0>

- Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P. & Crini G. (2008). *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis*. Journal of Hazardous Materials (Vol.57. pp.34-46).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072>

- Golia E.E., Kantzou O. D., Chartodiplomenou, M. A. Papadimou S.G., Tsiropoulos N.G. (2023). *Study of Potentially Toxic Metal Adsorption in a Polluted Acid and Alkaline Soil: Influence of Soil Properties and Levels of Metal*. Soil Systems.

<https://doi.org/10.3390/soilsystems7010016>

- González-López M. E., Laureano-Anzaldo C. M., Pérez-Fonseca A. A., Arellano M. & Robledo-Ortíz J. R. (2022). *A Critical Overview of Adsorption Models Linearization: Methodological and Statistical Inconsistencies*. Separation and Purification Reviews (Vol. 51, pp. 358–372).

<https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1951757>

- He G., Zhang Z., Wu X., Cui M., Zhang J. & Huang X. (2020). *Adsorption of Heavy Metals on Soil Collected from Lixisol of Typical Karst Areas in the Presence of CaCO₃ and Soil Clay and Their Competition Behavior*. Sustainability (Vol. 12).
<https://doi.org/10.3390/su12187315>
- Jiang N., Erdős M., Moulton O. A., Shang R., Vlugt T. J. H., Heijman S. G. J. & Rietveld L. C. (2020). *The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study*. Chemical Engineering Journal (Vol. 389).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123968>
- Kalam S., Abu-Khamsin S. A., Kamal M. S. & Patil S. (2021). *Surfactant Adsorption Isotherms: A Review*. ACS Omega (Vol. 6, pp. 32342–32348).
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Kaur H. & Garg N. (2021). *Zinc toxicity in plants: a review*. Planta (Vol. 253).
<https://doi.org/10.1007/s00425-021-03642-z>
- Kumar V., Pandita S., Singh Sidhu G. P., Sharma A., Khanna K., Kaur P., Bali A. S. & Setia R. (2021). *Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review*. Chemosphere (Vol. 262).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127810>
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V. & Krimissa M. (2007). *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry (Vol. 22, pp. 249–275).
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Marschner, H. (1993). *Zinc Uptake from Soils*. Robson, A.D. (eds) Zinc in Soils and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences (vol 55, pp. 59-77).
https://doi.org/10.1007/978-94-011-0878-2_5
- Monisha J., Tenzin T., Naresh A., Blessy M. & Krishnamurthy B. (2014). *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals*. Interdisciplinary toxicology (Vol. 7, pp. 60-72).
<https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>

- Morais G., Comin J., Lourenzi C., Tiecher T., Soares C., Gatiboni L., Loss A., Couto R., Ferreira G., Severgnini M., Trapp T. & Brunetto G. (2023). *Copper and zinc transfer limits to soil solution of mixtures containing different clay and organic matter contents*.
<https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Muscat J. P. & Newns, D. M. (1978). *Chemisorption on metals*. Progress in Surface Science (Vol. 9, pp.1-43).
[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(78\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0079-6816(78)90005-9).
- Najafi-Ghiri M., Ghasemi-Fasaei R. & Farrokhnejad E. (2013) *Factors Affecting Micronutrient Availability in Calcareous Soils of Southern Iran*. Arid Land Research and Management (pp. 203-215).
<https://doi.org/10.1080/15324982.2012.719570>
- Okpara M., Ahuchaogu I. I. & Ahaneku, I. E. (2022). *Review of Adsorption Isotherms Models*. (pp.87-96).
<https://www.researchgate.net/publication/358271705>
- Proctor A. & Toro-Vazquez J. F. (2009). *The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing*. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice (pp. 209–219).
<https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-91-2.50016-X>
- Reddy, K.J., Wang, L. & Gloss, S.P. (1995). *Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments*. Plant Soil (Vol. 171, pp. 53–58).
<https://doi.org/10.1007/BF00009564>
- Shabbir Z., Sardar A., Shabbir A., Abbas G., Shamshad S., Khalid S., Natasha Murtaza, G., Dumat C. & Shahid, M. (2020). *Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment*. Chemosphere (Vol. 259).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127436>
- Singh R, Gautam N, Mishra A & Gupta R. (2011). *Heavy metals and living systems: An overview*. Indian Journal of Pharmacology (Vol.43, pp. 246-2530).
[10.4103/0253-7613.81505](https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505)
- Suszek Gonçalves M., Santos da Silva Junior L. C., Bettin J. P. & Kummer L. (2020). *Sorption and leaching of metals in the soil due to application of*

- dissolved organic matter*. Revista Internacional De Contaminación Ambiental (Vol. 36, pp. 703–710).
<https://doi.org/10.20937/RICA.53218>
- Tsonev T. & Lidon F. J.C. (2012). *Zinc in plants-An overview*. Emirates Journal of Food and Agriculture. (Vol.24, pp,322-33).
https://www.researchgate.net/publication/267030914_Zinc_in_plants_-_An_overview
 - Verla E.N., Verla A.W., Osisi A.F. Okeke P. & Enyoh C. (2019). *Finding a relationship between mobility factors of selected heavy metals and soil particle size in soils from children's playgrounds*. Environmental Monitoring and Assessment. (Vol. 191).
<https://doi.org/10.1007/s10661-019-7937-7>
 - Wang J., & Guo X. (2020). *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method*. Chemosphere (Vol. 258).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
 - Webb P. A. (2003). *Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis*.
https://www.researchgate.net/publication/237360267_Introduction_to_Chemical_Adsorption_Analytical_Techniques_and_their_Applications_to_Catalysis
 - Wyszowska J., Borowik A., Kucharski M. & Kucharski, J. (2013). *Effect of Cadmium, Copper and Zinc on plants, soil microorganisms and soil enzymes*. Journal of Elementology (Vol. 18, pp. 769–796).
<https://doi.org/10.5601/jelem.2013.18.4.455>
 - Yruela I. (2005). *Copper in plants*. Brazilian Journal of Plant Biology (Vol. 17, pp 145-156).
<http://dx.doi.org/10.1590/S1677-04202005000100012>
 - Yruela I. (2009). *Copper in plants: acquisition, transport and interactions*. Functional Plant Biology (Vol. 36, pp 409-430).
<https://doi.org/10.1071/FP08288>