

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ, ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΒΙΩΣΙΜΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΩΝ ΚΑΙ
ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των
θρεπτικών και τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας»**

Κουτοπούλης Γεώργιος

ΒΟΛΟΣ 2023

UNIVERSITY OF THESSALY
DEPARTMENT OF PLANNING AND REGIONAL
DEVELOPMENT, DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING
AND DEPARTMENT OF AGRICULTURE CROP
PRODUCTION AND RURAL ENVIRONMENT



JOINT POSTGRADUATE PROGRAMME

**«Sustainable Management of Environmental Change and Cyclical
Economy»**

JOINT POSTGRADUATE MASTER'S THESIS

**«Study of the parameters affecting the availability of nutrients and
toxic elements in agricultural soils of Thessaly»**

Koutopoulos Georgios

VOLOS 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξη που μου παρείχε, καθώς και για την κατανόηση που επέδειχνε προς το πρόσωπό μου, κατά τη διάρκεια συγγραφής της παρούσας εργασίας. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την Επιβλέπουσα της εργασίας μου, κα Ευαγγελία Γκόλια, για την εξαιρετική καθοδήγηση, αλλά και την παροχή σημαντικών συμβουλών, ως προς την εκπόνηση της εν λόγω μελέτης. Τέλος, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω και τους φίλους μου, και ιδιαιτέρως τον Χρυσοβαλάντη Καλεσσόπουλο, για τη συμπαράσταση που μου παρείχαν σ' αυτό το δύσκολο κι επίπονο εγχείρημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ύπαρξη βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον οφείλεται τόσο σε γεωχημικές, όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις, όμως, δύνανται να αποβούν ιδιαιτέρως επιβλαβείς στους φυτικούς, καθώς και στους ζωικούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Στα εν λόγω εδάφη λήφθηκαν δείγματα που ανήκουν σε διαφορετικές εδαφικές τάξεις, πραγματοποιήθηκαν εδαφολογικές αναλύσεις, ενώ προσδιορίστηκε η ολική συγκέντρωση σιδήρου και καδμίου. Όσον αφορά τα ευρήματα της συγκεκριμένης μελέτης κατεδείχθη πως η διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων επηρεάζεται από πολλές και ποικίλες παραμέτρους, όπως τιςχημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους, και, πιο συγκεκριμένα, από το pH του εδάφους, την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου κι οργανικής ύλης, καθώς κι οξειδίων αργιλίου και σιδήρου. Τα αποτελέσματα αυτά καθίστανται πολύ σημαντικά για τη λήψη μέτρων από τους αρμόδιους φορείς, προκειμένου να αντιμετωπιστεί η ρύπανση των γεωργικών εδαφών από τοξικά στοιχεία.

ΛΕΞΕΙΣ – ΚΛΕΙΔΙΑ: θρεπτικά στοιχεία, τοξικά στοιχεία, βαρέα μέταλλα, διαθεσιμότητα, γεωργικά εδάφη

ABSTRACT

The existence of heavy metals in the natural environment is due to both geochemical and anthropogenic activities. Increased concentrations, however, can be particularly harmful to plant and animal organisms, including humans. The main purpose of this work is to investigate the parameters that affect the availability of nutrients and toxic elements in agricultural soils of Thessaly. In the said soils, samples belonging to different soil classes were taken, soil analyzes were carried out, while the total concentration of iron and cadmium was determined. Regarding the findings of this study, it was shown that the availability of nutrients and toxic elements is affected by many and varied parameters, such as the chemical, physical and biological properties of the soil, and, more specifically, by the pH of the soil, the presence of high concentrations of phosphorus and organic matter, as well as aluminum and iron oxides. These results become very important for taking measures by the competent bodies, in order to deal with the pollution of agricultural soils by toxic elements.

KEYWORDS: nutrients, toxic elements, heavy metals, availability, agricultural soils

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Εννοιολογική οριοθέτηση των θρεπτικών και των τοξικών στοιχείων	2
1.2. Σημασία των θρεπτικών στοιχείων για την αγροτική παραγωγή και δυσμενείς επιπτώσεις λόγω εντατικοποίησης της γεωργίας	2
1.3. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς	3
1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη	5
1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη	7
1.6. Επίδραση του συστήματος ταξινόμησης εδαφών της Θεσσαλίας ως προς τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων	11
1.7. Παράμετροι που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας	12
1.8. Γενικός σκοπός και επιμέρους στόχοι.....	15
1.9. Ερευνητικά ερωτήματα	15
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	16
2.1. Σχεδιασμός έρευνας	16
2.2. Δειγματοληψία.....	16
2.3. Διαδικασίες συλλογής κι ανάλυσης δειγμάτων	17
2.4. Στατιστική ανάλυση	18
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	20
3.1. Μέσες τιμές της διαθεσιμότητας των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων, καθώς και των διαφόρων κλιματικών συνθηκών, που εντοπίζονται στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας ανά έτος.....	20
3.2. Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων με βάση το βάθος μέτρησης	21
3.3. Συσχετισμός μεταξύ των χημικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα	24

3.3.1.	<i>Τιμή pH και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	24
3.3.2.	<i>Συγκέντρωση φωσφόρου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	29
3.3.3.	<i>Συγκέντρωση οξειδίων του σιδήρου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	34
3.3.4.	<i>Συγκέντρωση οξειδίων του αργιλίου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	39
3.4.	Συσχετισμός μεταξύ των φυσικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα	45
3.4.1.	<i>Ύψος κατακρημνίσεων και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	45
3.4.2.	<i>Τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	50
3.4.3.	<i>Τιμές μέγιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων</i>	55
3.5.	Συσχετισμός μεταξύ των βιολογικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα	60
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	65
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ύπαρξη μεταλλικών στοιχείων στο περιβάλλον οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες, όσο και σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, η γεωχημική προέλευση των εδαφών, και η αντίστοιχη ορυκτολογία τους, διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη σύστασή τους, καθώς και στον επιφανειακό τους ορίζοντα (Bametal., 2020). Από την άλλη πλευρά, οι δραστηριότητες του ανθρώπινου παράγοντα, όπως οι βιομηχανικές διεργασίες και η κυκλοφορία των οχημάτων, συμβάλλουν τα μέγιστα στην ολοένα και πιο αυξημένη εναπόθεση συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (LietaI., 2021).

Η συγκέντρωση και η συσσώρευση των τοξικών βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη ενέχει τον κίνδυνο τα εν λόγω στοιχεία να μεταφερθούν στις καλλιέργειες κι από εκεί, μέσω της τροφικής αλυσίδας, στους ζωικούς οργανισμούς, όπως φυσικά και στον άνθρωπο. Εκτός από τις καλλιέργειες, όμως, οι ουσίες αυτές μπορούν να μεταφερθούν και στα υπόγεια ύδατα, ρυπαίνοντας το πόσιμο νερό που προορίζεται για τον άνθρωπο καθώς και για τον υπόλοιπο ζωικό πληθυσμό(Korittkeetal., 2019).

Ενδεικτικές παράμετροι της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είναι τόσο η συγκέντρωση, όσο και η κατανομή τους στο εκάστοτε έδαφος. Η διαθεσιμότητα ενός τέτοιου χημικού στοιχείου σε ένα έδαφος σχετίζεται με την ποσότητα που μπορεί να απορροφηθεί από τους φυτικούς ή άλλους οργανισμούς που εντοπίζονται στην εν λόγω περιοχή. Επιπροσθέτως, η συσσώρευση, καθώς και ο μετασχηματισμός, ενός τοξικού στοιχείου στο έδαφος εξαρτώνται από μια ποικιλία παραγόντων. Αυτοί οι παράγοντες έχουν σχέση με τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα του εκάστοτε εδάφους(Zhou&Huang, 2001).

Η επιλογή της Θεσσαλίας, ως περιοχή μελέτης, έγινε λόγω της ποικιλίας της σε εδαφικές τάξεις, καθώς και σε χρήσεις γης, αφού περιλαμβάνει αγροτικές, αλλά και αστικές και βιομηχανικές ζώνες. Επιπροσθέτως, στην εν λόγω περιοχή θεωρείται αναμενόμενο να υπάρχουν εδάφη τόσο γεωγενούς όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης, γεγονός που συμβάλει θετικά ως προς την επίτευξη των ερευνητικών στόχων της παρούσας εργασίας(Golia etal., 2019). Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, η συγκεκριμένη εργασία επιχειρεί να διερευνήσει τους παράγοντες που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, καθώς και να εντοπίσει τις πιθανές πηγές προέλευσής τους.

1.1. Εννοιολογική οριοθέτηση των θρεπτικών και των τοξικών στοιχείων

Σε αρχικό στάδιο, κρίνεται επιτακτική η εννοιολογική οριοθέτηση των υπό μελέτη όρων της παρούσας εργασίας. Χαρακτηριστικά, ο Alloway (2013) όρισε το περιεχόμενο της έννοιας «θρεπτικό συστατικό» ως το στοιχείο που είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών. Επιπλέον, έθεσε ορισμένα κριτήρια για τον καθορισμό ενός στοιχείου ως απαραίτητο, όπως η συμβολή του στον κύκλο ζωής των φυτών, η μη αντικατάστασή του από άλλο στοιχείο, καθώς και η άμεση εμπλοκή του στον μεταβολισμό των φυτών.

Τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε πολύ τοξικά και σε λιγότερο τοξικά στοιχεία, ανάλογα με τις επιδράσεις που ασκούν σε φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Ειδικότερα, βαρέα ορίζονται τα μέταλλα που διαθέτουν ατομική πυκνότητα ίση ή μεγαλύτερη από τον αριθμό 5, καθώς και ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 11, ενώ ταυτόχρονα αποτελούν κίνδυνο για το φυσικό περιβάλλον και τον άνθρωπο (Tchounwou et al., 2012).

1.2. Σημασία των θρεπτικών στοιχείων για την αγροτική παραγωγή και δυσμενείς επιπτώσεις λόγω εντατικοποίησης της γεωργίας

Η επίδραση της προσθήκης ορυκτών στοιχείων, όπως φυτικής τέφρας ή ασβέστη, στα εδάφη με σκοπό τη βελτίωση της ανάπτυξης της φυτικής παραγωγής θεωρείται ευεργετική και είναι γνωστή στον χώρο της γεωργίας για περισσότερες από δύο χιλιετίες. Ωστόσο, μέχρι και πριν από 150 χρόνια, υφίστατο θέμα επιστημονικής διαμάχης για το αν τα μεταλλικά αυτά στοιχεία διαδραματίζουν τον ρόλο των θρεπτικών συστατικών σχετικά με την ανάπτυξη των φυτών. Μέχρι το τέλος του 19ου αιώνα, και κυρίως στην Ευρώπη, σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, όπως ποτάσα (K), υπερφωσφορικό ($\text{CaH}_6\text{O}_8\text{P}_2^{+2}$) και, αργότερα, ανόργανο άζωτο (TIN), εισήχθησαν στη γεωργία και την κηπουρική για την ανάπτυξη και την παραγωγή των αγροτικών καλλιεργειών (Kirkby, 2012).

Παλαιότερες έρευνες διατύπωσαν έναν αρκετά ακριβή χαρακτηρισμό της ουσιαστικότητας των θρεπτικών συστατικών, ενώ ταυτόχρονα συνέβαλαν και στον καθορισμό του ρόλου τους όσον αφορά τον μεταβολισμό των φυτών. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με την επιστημονική κοινότητα, εντοπίζονται δύο διακριτές ομάδες θρεπτικών συστατικών, αφενός, τα μακροθρεπτικά συστατικά, που είναι απαραίτητα και υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στους φυτικούς οργανισμούς και, αφετέρου, τα

μικροθρεπτικά συστατικά, που είναι εξίσου χρήσιμα, αλλά υπάρχουν σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Kirkby, 2012).

Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού έχει καταστήσει επιτακτική την αύξηση της ανάπτυξης των γεωργικών καλλιεργειών. Ως εκ τούτου, αξιοποιούνται κι εδάφη που χαρακτηρίζονται ως φτωχά σε αναγκαία θρεπτικά συστατικά, όπως ο φώσφορος και το άζωτο. Για τον εμπλουτισμό, λοιπόν, των εν λόγω εδαφικών εκτάσεων, γίνεται χρήση κατάλληλων λιπασμάτων φωσφόρου και αζώτου (Suttonetal., 2013).

Η εντατικοποίηση της γεωργίας από τη δεκαετία του 1960 μέχρι το 1985, λόγω της βιομηχανικής επανάστασης που έλαβε χώρα στην Ευρώπη, είχε ως αποτέλεσμα την ολοένα και μεγαλύτερη εισροή οργανικών λιπασμάτων, όπως βιοστερεά, κομπόστ και κοπριά, καθώς κι ορυκτών λιπασμάτων. Έκτοτε και για μια δεκαετία, η χρήση συνθετικών λιπασμάτων μειώθηκε κατά το ήμισυ λόγω της «Οδηγίας για τα νιτρικά άλατα» που εξέδωσε η Ευρωπαϊκή Ένωση (Suttonetal., 2011).

Παρά τα ευεργετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των λιπασμάτων φωσφόρου και αζώτου στις γεωργικές καλλιέργειες, υφίσταται ένα κρίσιμο ζήτημα όσον αφορά τις δυσμενείς συνθήκες που προκαλούν αυτές οι ουσίες στο φυσικό περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας της κατάχρησης των συγκεκριμένων λιπασμάτων, αυξάνονται οι απώλειες φωσφόρου κι αζώτου στο φυσικό περιβάλλον έχοντας ως επακόλουθα μία σειρά από δυσμενή προβλήματα (De Vriesetal., 2022). Τέτοια προβλήματα θεωρούνται ο ευτροφισμός του γλυκού νερού και των παράκτιων θαλάσσιων οικοσυστημάτων (Glibert&Burford, 2017), ο ευτροφισμός των χερσαίων οικοσυστημάτων (Bleekeretal., 2011), η οξίνιση των εδαφών και του γλυκού νερού (Velthofetal., 2011), η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από νιτρικά (NO_3) (VanGrinsvenetal., 2010), οι αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία λόγω εκπομπής αμμωνίας (NH_3) (Pozzer et al., 2017) και η συμβολή στο παγκόσμιο φαινόμενο του θερμοκηπίου μέσω της εκπομπής οξειδίου του αζώτου (N_2O)(De Vriesetal., 2017).

1.3. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς

Ως επί το πλείστο, τα βαρέα μέταλλα συνιστούν τοξικές ουσίες όταν ανιχνεύονται πάνω από ένα συγκεκριμένο όριο συγκέντρωσης. Για όλα αυτά τα βαρέα μέταλλα, τα

όρια συγκέντρωσης που χαρακτηρίζονται ως ανεκτά, σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US-EPA), καθώς και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), βρίσκονται εντός του εύρους 0.01 έως 0.05 mg L⁻¹ στα φυσικά ύδατα (EPA, 2009; WHO, 2019). Παραδείγματα τέτοιων ουσιών αποτελούν το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, και είναι πολύ επιβλαβείς για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Η χρόνια έκθεση σε τοξικά βαρέα μέταλλα δύναται να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Οι τρόποι απορρόφησής τους από τους ζωντανούς οργανισμούς έχουν να κάνουν με την εισπνοή ατμοσφαιρικών ρύπων, την κατανάλωση ρυπασμένου νερού και τροφίμων, καθώς και την επαφή με ρυπασμένα εδάφη και βιομηχανικές ζώνες (Mohammadietal., 2020). Επιπλέον, διάφορα είδη τροφίμων όπως τα ψάρια, τα δημητριακά, τα φρούτα, τα λαχανικά και τα οστρακοειδή είναι ιδιαιτέρως ευάλωτα από πλευράς ρύπανσης λόγω της συσσώρευσης βαρέων μετάλλων από το έδαφος και τα περιβάλλοντα ύδατα (Salletal., 2020).

Η υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων προκαλεί αρνητικό αντίκτυπο τόσο στους φυτικούς, όσο και στους ζωικούς οργανισμούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, επίσης, αποτελούν οι δυσμενείς επιδράσεις που απορρέουν από τα υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων προς τους βακτηριακούς πληθυσμούς, γεγονός που έχει συνέπειες όσον αφορά τη φυσιολογική λειτουργία ενός οικοσυστήματος. Πέρα από τη μικροσκοπική κλίμακα, όμως, αρκετές επιβλαβείς επιπτώσεις έχουν ανιχνευθεί πέρα από το όριο πολύ χαμηλών τιμών συγκέντρωσης, και σε περιπτώσεις θηλαστικών, ερπετών, πτηνών, αμφιβίων, ψαριών και καρκινοειδών. Το κάδμιο, το νικέλιο, ο χαλκός, ο μεθυλδράργυρος και ο μόλυβδος συνιστούν κάποια από τα βαρέα μέταλλα της τελευταίας κατηγορίας (Gheorgheetal., 2017).

Το φαινόμενο της βιοσυγκέντρωσης ευθύνεται για την ύπαρξη των βαρέων μετάλλων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα φυτά από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο φυσικό περιβάλλον. Ο βαθμός τοξικότητας των συγκεκριμένων στοιχείων, κατά κύριο λόγο, ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο και τη συγκέντρωσή τους στους φυτικούς οργανισμούς, τα προσβεβλημένα φυτικά είδη και τον χρόνο έκθεσης (Salletal., 2020). Κάποιες αρνητικές επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στους εν λόγω οργανισμούς συνιστούν, μεταξύ άλλων, η μείωση της συγκέντρωσης χλωροφύλλης που απαιτείται για την ανάπτυξη των φυτών, με περαιτέρω συνέπεια τη μείωση της φωτοσύνθεσης, η μείωση του ρυθμού βλάστησης των σπόρων τους, οι διαταραχές στην κυτταρική

διαίρεσή τους (Nagajyotietal., 2010), καθώς και η πρόκληση οξειδωτικού στρες στα φύκια (Pintoetal., 2003).

Πέρα από τις επιπτώσεις στα φυσικά οικοσυστήματα, τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό και τον άνθρωπο. Σοβαρά προβλήματα υγείας έχουν αναφερθεί κατά καιρούς, όπως διαταραχές στο νευρικό σύστημα, στις αναπνευστικές λειτουργίες, στο ήπαρ και στα νεφρά. Αξίζει, επίσης, να επισημανθεί και η έντονη καρκινογόνος δράση των εν λόγω ουσιών (Godwilletal., 2019). Άλλα προβλήματα που έχουν παρατηρηθεί είναι οι καθυστερήσεις στην ανθρώπινη ανάπτυξη, οι διαταραχές των βιορυθμιστικών συστημάτων και οι νευροεκφυλιστικές παθολογίες, όπως οι νόσοι Parkinson και Alzheimer (Poey&Philibert, 2000).

1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη

Ο όρος «διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων» έχει οριστεί, ευρέως, με πολλούς και ποικίλους τρόπους. Χαρακτηριστικά, η Soil Science Society of America έχει ορίσει τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά, αφενός, ως τις ποσότητες θρεπτικών ουσιών που διαθέτει το έδαφος σε χημικές μορφές που δύνανται να απορροφηθούν από τις ρίζες των φυτών ή ενώσεις που μπορούν να μετατραπούν σε αντίστοιχες μορφές κατά τις περιόδους καλλιέργειας και, αφετέρου, ως τα περιεχόμενα των διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων που περιέχονται στα λιπάσματα και τα οποία καθορίζονται με καθορισμένες εργαστηριακές διαδικασίες (Fageria&Baligar, 2005).

Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων σε ένα έδαφος αξιολογείται μέσω δοκιμών και παρατηρήσεων, με σκοπό την πρόβλεψη της απόκρισης των φυτικών οργανισμών σε συνδυασμό με την κατάλληλη διαχείριση των εν λόγω συστατικών. Η επαρκής ποσότητα θρεπτικών στοιχείων σε ένα έδαφος δεν παρέχει, αυτομάτως, την εγγύηση της διαθεσιμότητάς τους στα αναπτυσσόμενα φυτά. Πιο συγκεκριμένα, ένας πλουραλισμός παραγόντων διαδραματίζει καίριο ρόλο ως προς την ύπαρξη διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών σε ένα έδαφος, όπως είναι η περιεκτικότητα τους εδάφους σε υγρασία, το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία τοξικών στοιχείων και αλάτων, καθώς και οι ποικίλες φυσικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Γι' αυτόν τον λόγο, η επάρκεια θρεπτικών ουσιών δεν εγγυάται από μόνη της την αποτελεσματική παραγωγικότητα του συγκεκριμένου εδάφους. Οπότε, ένα έδαφος για να θεωρηθεί παραγωγικό θα πρέπει να διαθέτει τις βέλτιστες περιβαλλοντικές

συνθήκες, κατά τις οποίες θα ευδοκιμεί η ανάπτυξη των φυτών. Αυτό συμβαίνει, διότι το έδαφος αποτελεί μια συνέχεια και υπόκειται σε συνεχείς και ραγδαίες αλλαγές (Fageria & Baligar, 2005).

Σύμφωνα με τον Jackson (2020), η διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών εξαρτάται από ένα συνονθύλευμα πολλών κι αλληλένδετων παραγόντων. Ειδικότερα, οι παράγοντες αυτοί σχετίζονται με το μητρικό υλικό πετρωμάτων, τη διάσταση των σωματιδίων, το pH, τη θερμοκρασία, την περιεκτικότητα σε μαυρόχρωμα και νερό, τον αερισμό, την επιφάνεια που καλύπτουν οι ρίζες των φυτών, τη ριζοχλωρίδα, καθώς και την ανάπτυξη μυκόρριζων. Παρ' όλα αυτά, η τελική πηγή θρεπτικών στοιχείων αντλείται από το υπόστρωμα του βράχου ή τη μεταφορά από άλλα εδάφη.

Ο Comerford (2005) έκανε λόγο για μεταβλητές του εδάφους που ασκούν επίδραση ως προς τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών. Οι βασικότερες από αυτές τις μεταβλητές είναι το μέγεθος της ρίζας των φυτών, τα συστήματα ανοργανοποίησης των εν λόγω συστατικών, τα συστήματα υπόγειων υδάτων, καθώς και οι συντελεστές κατανομής του εδάφους, οι οποίες έχουν τον ρόλο των ρυθμιστικών δυνάμεων. Επιπροσθέτως, επισημαίνεται πως το πρόβλημα είναι πολυδιάστατο, τόσο από πλευράς αριθμού μεταβλητών, όσο κι από πλευράς χώρου, στον οποίο δρουν οι συγκεκριμένοι παράγοντες.

Η ανάπτυξη μοντέλων αξιολόγησης της διαθεσιμότητας των θρεπτικών στοιχείων σε ένα συγκεκριμένο σημείο προτείνεται από ορισμένους ερευνητές. Όπως χαρακτηριστικά τονίζεται από αυτούς, κρίνεται επιτακτικό τα εν λόγω μοντέλα να επιτρέπουν όχι μόνο την εκτίμηση των αποθεμάτων των θρεπτικών στοιχείων υπό τις παρούσες συνθήκες, αλλά και να συμπεραίνουν το αποτέλεσμα ενδεχόμενων μεταβαλλόμενων συνθηκών. Μερικές από αυτές τις μεταβολές σχετίζονται με τις αλλαγές του οικοσυστήματος, οι οποίες μπορεί να προκληθούν από παράγοντες, όπως η συγκομιδή των δασικών πόρων, το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής ή το αντίστοιχο της εναπόθεσης οξέος (Comerford, 2005).

Από μία άλλη σκοπιά, οι Carson και Ozores-Hampton (2012) συμπέραναν πως ο ρυθμός απελευθέρωσης θρεπτικών συστατικών μέσω των εισαχθέντων λιπασμάτων αυξάνεται με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους. Επιπροσθέτως, η υγρασία συνιστά έναν περιοριστικό παράγοντα όσον αφορά την απελευθέρωση των θρεπτικών ουσιών που περιέχουν τα εν λόγω λιπάσματα (Kochba et al., 1990). Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά καθοριστικά στην απελευθέρωση των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος είναι το οσμωτικό δυναμικό, δηλαδή η διαφορά κλίσης

συγκέντρωσης μεταξύ του εδαφικού διαλύματος και του εκάστοτε λιπάσματος (Shavivetal., 2003).Τέλος, ορισμένες ακόμη μεταβλητές οι οποίες επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών που εισάγονται μέσω των λιπασμάτων είναι το pH και η σύσταση του εδάφους, οι μικροβιακοί πληθυσμοί που υφίστανται στο έδαφος, καθώς και η σύνθεση κι ο τύπος από τα οποία αποτελείται το εκάστοτε λίπασμα (Carson&Ozores-Hampton, 2013).

Οι Javedetal. (2022) συσχέτισαν τη γονιμότητα του εδάφους με τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων που υφίστανται σ' αυτό. Συγκεκριμένα, έκαναν λόγο για την ύπαρξη τριών ειδών παραγόντων που διαδραματίζουν κομβικό ρόλο στη γονιμότητα μιας εδαφικής έκτασης. Πρώτα απ' όλα, είναι οι φυσικοί παράγοντες, όπως η υφή και η δομή του εδάφους, η ικανότητα συγκράτησης των υδάτων απ' αυτό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ογκώδης πυκνότητά του, καθώς και το κλίμα μιας περιοχής, που συμπεριλαμβάνει τη θερμοκρασία και το ύψος βροχόπτωσης. Έπειτα, είναι οι χημικοί παράγοντες, όπως το pH του εδάφους, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η ύπαρξη φυτικών θρεπτικών στοιχείων (μικροθρεπτικών και μακροθρεπτικών). Τέλος, είναι οι βιολογικοί παράγοντες, όπως οι βιογεωχημικοί κύκλοι, η οργανική ύλη και οι διάφοροι μικροοργανισμοί του εδάφους, καθώς και η ορυκτολογία του (Brady&Weil, 2008).

1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη

Η παρουσία των μικροθρεπτικών στοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το μαγγάνιο (Mn) καθίσταται απαραίτητη όσον αφορά την ανάπτυξη των φυτών. Εντούτοις, πέρα από την ύπαρξη των εν λόγω συστατικών, παρατηρείται και η συσσώρευση βαρέων μετάλλων τα οποία ανιχνεύονται στο έδαφος, όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni). Τα τοξικά αυτά στοιχεία δεν συνεισφέρουν στην ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών, αλλά, αντιθέτως, αποτελούν την αιτία πολλών σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων (Soon&Bates, 2006). Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται τόσο από γεωγενείς, όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Papadopoulou-Vryniotietal., 2013).

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο έδαφος συσχετίζεται με τη διαθεσιμότητα ιόντων στα φυτά (Lorenzetal., 1994). Η διαθεσιμότητα των στοιχείων αυτών ποικίλλει από έδαφος σε έδαφος ευρέως, επειδή η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται από μία

πληθώρα παραγόντων, οι οποίοι έχουν να κάνουν με τη σύσταση του εκάστοτε εδάφους. Οι βασικότεροι παράγοντες είναι η περιεκτικότητα σε άργιλο, το επίπεδο του pH του εδάφους, καθώς και η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Επιπροσθέτως, τα εδάφη τα οποία αποτελούνται από μεγάλη ποσότητα κολλοειδούς ορυκτού και οργανικού υλικού έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν τα συγκεκριμένα τοξικά στοιχεία σε ισχυρότερο βαθμό από τα αντίστοιχα εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται από μικρή περιεκτικότητα αναφορικά με τα δραστικά αυτά υλικά (Mitsiosetal., 2005).

Για την επίδραση των ιδιοτήτων του εδάφους ως προς τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε γεωργικές εκτάσεις, έχουν διεξάγει τη δική τους έρευνα και οι (Xuetal., 2021). Όσον αφορά τα αποτελέσματά τους, εντοπίστηκαν ποικίλοι παράγοντες που διαδραματίζουν τον συγκεκριμένο ρόλο, όπως η αντίδραση και το pH του εκάστοτε εδάφους, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του, η ανταλλαγή κατιόντων, η δομή του και η περιεκτικότητά του σε οργανική ύλη, καθώς και σε άργιλο. Επιπλέον, ο ρυθμός φόρτισης των εν λόγω στοιχείων προς το έδαφος αποτελεί, επίσης, μια σημαντική μεταβλητή. Τέλος, κρίνεται αναγκαίο να τονιστεί πως τα αυξημένα επίπεδα ρύπανσης των εδαφών μπορεί να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα όσον αφορά τη βιωσιμότητα των υπόγειων υδάτων.

Πολλά μέταλλα, καθώς και μεταλλοειδή στοιχεία, όταν υπάρχουν σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις, κρίνονται ως απαραίτητα για τους οργανισμούς. Τα στοιχεία αυτά έχουν την ευρύτερη ονομασία ιχνοστοιχεία. Ωστόσο, όταν τα παραπάνω στοιχεία ξεπερνούν τις φυσιολογικές τιμές, μπορεί να χαρακτηριστούν ιδιαιτέρως επιβλαβή ως προς τους ζωντανούς οργανισμούς (Antoniadisetal., 2017). Ακόμη όμως και τα ιχνοστοιχεία, όταν εμπλουτιστούν με διάφορα πρωτογενή μέταλλα μέσω ποικίλων χημικών εδαφικών διεργασιών, μπορεί να καταστούν βιοδιαθέσιμα και επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς (Shaheenetal., 2018a). Τέλος, οι Cangemietal. (2017), συμπέραναν πως υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ανιχνεύθηκαν σε ποικίλα εδάφη λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας.

Σύμφωνα με τους Mirás-Avalosetal. (2015), η κατανομή των βαρέων μετάλλων, και κατ' επέκταση, των τοξικών στοιχείων, σε γεωργικά εδάφη εξαρτάται κυρίως από τη σύνθεση του μητρικού υλικού του εκάστοτε εδάφους. Συνήθως, τα εδάφη από σχιστόλιθους κι άργιλους συγκεντρώνουν υψηλότερα ποσοστά τοξικών στοιχείων, ενώ, αντίθετα, τα εδάφη από ασβεστόλιθους κι άμμο συσσωρεύουν χαμηλότερα ποσοστά αντίστοιχων στοιχείων (Alloway 2013).

Εκτός από τις διεργασίες του εδάφους, και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες ευθύνονται για το υψηλό επίπεδο διαθεσιμότητας των τοξικών ουσιών στο φυσικό περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις αντίστοιχες βιομηχανικές περιοχές. Οι συγκεκριμένες περιοχές είναι ιδιαίτερος γνωστές για τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης των γειτονικών εδαφών τους (Zangetal., 2018). Μάλιστα, δεν υπάρχει επαρκής παρακολούθηση των περιοχών αυτών, καθώς πολλά βαρέα μέταλλα μελετώνται σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις, όπως το βανάδιο (V), το μολυβδαίνιο (Mo), το σελήνιο (Se), καθώς και πολλά άλλα. Από την άλλη πλευρά, μερικά στοιχεία μελετώνται με αρκετά μεγάλη συχνότητα, όπως ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), και άλλα (Bietal., 2018).

Οι Chabukdharaetal. (2012) τόνισαν την επίδραση που ασκούν οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες ως προς τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον και, συγκεκριμένα, στο έδαφος. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση σκόνης, καθώς και διαφόρων αερολυμάτων, πέρα από τις βιομηχανικές διεργασίες, συνιστά ένα αρκετά σημαντικό ζήτημα. Από την άλλη πλευρά, ο Alloway (2013) έκανε λόγο για το πρόβλημα της διάθεσης υγρών και στερεών αποβλήτων με άμεσο τρόπο, καθώς και της χρήσης υπερβολικών ποσοτήτων λιπασμάτων στις εκτάσεις αγροτικής γης. Ειδικότερα, τα φωσφορικά λιπάσματα, στις περισσότερες περιπτώσεις, ευθύνονται για τον εμπλουτισμό των καλλιεργειών με τοξικά στοιχεία, και ιδιαίτερα με κάδμιο (Cd). Τέλος, οι Taboada-Castroetal. (2012) επεσήμαναν άλλη μια βασική πηγή ρύπανσης των αγροτικών εκτάσεων με βαρέα μέταλλα, την αστική κυκλοφορία μέσω πολυσύχναστων οδών.

Η αξιολόγηση του επιπέδου ρύπανσης μιας περιοχής προϋποθέτει τη διερεύνηση όλων των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο εκάστοτε έδαφος, έτσι ώστε να καθοριστούν και οι σχετικές επιπτώσεις ως προς την υγεία των ζωντανών οργανισμών. Επιπροσθέτως, οι πιθανότητες ενσωμάτωσης στην τροφική αλυσίδα αυξάνονται με την αντίστοιχη αύξηση των συγκεντρώσεων των εν λόγω στοιχείων στο έδαφος. Τέλος, είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι έχει υπολογιστεί για κάθε στοιχείο ένα μέγιστο όριο ημερήσιας πρόσληψης, η αποκαλούμενη αναφορά πρόσληψης εκ του στόματος (RfDo), το οποίο αν ξεπεραστεί, τότε οι κίνδυνοι επιπτώσεων για την υγεία θα πολλαπλασιαστούν (Antoniadisetal., 2019).

Οι Malkoc και Yazici (2017) στη μελέτη τους έχουν κάνει λόγο για δύο καίρια προβλήματα που δημιουργήθηκαν στις αναπτυσσόμενες χώρες, αφενός, της ταχείας εκβιομηχάνισης, κι αφετέρου, της εντεινόμενης αστικοποίησης. Χαρακτηριστικά, οι

κρατικές οδηγίες είναι ελλιπείς, ενώ ο νόμος επιβάλλεται σε σπάνιες περιπτώσεις σε αυτές τις χώρες. Ως άμεση συνέπεια των ανωτέρω, αναδείχθηκε άλλο ένα σοβαρό ζήτημα, της επέκτασης των συστημάτων μεταφοράς. Όλα τα προαναφερόμενα αποτελούν κύριες αιτίες εμπλουτισμού των γεωργικών εκτάσεων με τοξικά στοιχεία.

Η κατανομή του βάθους των μετάλλων και, κατ' επέκταση, των βαρέων μετάλλων, καθίσταται υπεύθυνη για τη διαθεσιμότητά τους σε ένα έδαφος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της γεωχημικής προέλευσης των συγκεκριμένων ουσιών. Επίσης, έχει αποδειχθεί από μελέτες πως η υψηλή ποσότητα αργίλου σε ένα έδαφος επηρεάζει τον εμπλουτισμό του με τοξικά στοιχεία, γεγονός που παρατηρείται και σε εδάφη στα οποία ανιχνεύονται φαινόμενα αλκαλικής αντίδρασης (VanGroeningenet al., 2020).

Εκτός από το αργίλιο, όμως, και ο σίδηρος διακρίνεται για την ισχυρή απορρόφηση των βαρέων μετάλλων. Επομένως, σε εδάφη που είναι πλούσια σε συγκεντρώσεις οξειδίων σιδήρου, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων είναι ιδιαίτερος υψηλές. Επιπροσθέτως, σε από πυριτωμένα εδάφη, η συσσώρευση των εν λόγω στοιχείων χαρακτηρίζεται ως έντονη (Caporale&Violante, 2016).

Δύο σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε ένα έδαφος είναι τα υψηλά ποσοστά βροχοπτώσεων και οι καλές συνθήκες αποστράγγισης. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο αυτές μεταβλητές λειτουργούν ως αμυντικοί μηχανισμοί απέναντι στις υψηλές συγκεντρώσεις των εν λόγω στοιχείων, καθώς όσο υψηλότερο είναι το ύψος βροχόπτωσης κι όσο καλύτερες είναι οι συνθήκες αποστράγγισης, τόσο μειώνεται η ρύπανση από τοξικά στοιχεία (Wilckeetal., 2000).

Μερικά βαρέα μέταλλα σε χαμηλές συγκεντρώσεις λειτουργούν ευεργετικά για την ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών, αλλά σε σχετικά υψηλές θεωρούνται ιδιαίτερος τοξικά. Ένα τέτοιο στοιχείο είναι το (Ni) νικέλιο, το οποίο είναι ευρέως διαδεδομένο στο φυσικό περιβάλλον (Navarro-Pedreñoetal., 2003). Η κατανομή του νικελίου σε γεωργικά εδάφη εξαρτάται από το μητρικό υλικό του εδάφους, τις παιδογενετικές δραστηριότητές του, καθώς και τις καιρικές συνθήκες (Leeetal., 2004). Οι ακραίες καιρικές συνθήκες μειώνουν σε έντονο βαθμό τα συγκεκριμένα τοξικά στοιχεία (Marsh&Anderson, 2011).

Οι Robinsonetal. (1996) συμπέραναν πως η μείωση του pH σε ένα έδαφος λειτουργεί αντιστρόφως ανάλογα προς τη διαθεσιμότητα στοιχείων νικελίου. Ειδικότερα, όταν το pH ενός εδάφους μειώνεται, οι συγκεντρώσεις νικελίου αυξάνονται δραματικά, με αποτέλεσμα την φτωχή βλάστηση. Εκτός από τις συγκεντρώσεις

νικελίου, παρόμοιες επιδράσεις ασκούν και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις μαγνησίου (Mg).

1.6. Επίδραση του συστήματος ταξινόμησης εδαφών της Θεσσαλίας ως προς τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων

Το σύστημα ταξινόμησης του εδάφους αποτελεί έναν ιδιαίτερο αλλά κομβικό παράγοντα όσον αφορά την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων. Οι κύριες κατηγορίες εδαφών στην περιοχή ενδιαφέροντος, δηλαδή στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Θεσσαλίας, είναι τέσσερις: τα Vertisols, τα Endisols, τα Alfisols, τα Inceptisols. Οι κύριες διαφορές τους έγκεινται ως προς την προέλευση των εδαφών αυτών, αλλά και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (Golias et al., 2019).

Τα Vertisols είναι πολύ γόνιμα εδάφη, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Παρόλα αυτά, ένα πολύ σημαντικό ποσοστό της περιεκτικότητάς του σε νερό παραμένει απρόσιτο και, κατ' επέκταση, ανεκμετάλλευτο από τα φυτά, ενώ η αφθονία σε άργιλο δημιουργεί προβλήματα στα εν λόγω εδάφη, καθώς καλλιεργούνται με σχετικό βαθμό δυσκολίας. Σε τέτοιου είδους εδάφη, τη διαθεσιμότητα τοξικών στοιχείων επηρεάζει, κατά το πλείστο, η υπερβολική συγκέντρωση αργίλου, όπως κι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους (Alloway, 2013).

Τη δεύτερη κατηγορία εδαφών αποτελούν τα Endisols, τα οποία περιλαμβάνουν εδάφη που χαρακτηρίζονται ως τα πιο πρόσφατα ανεπτυγμένα. Επιπροσθέτως, η ανάπτυξή τους ανιχνεύεται ως ελάχιστη ή, ακόμα, και μηδαμινή. Η εμφάνισή τους σχετίζεται με την επιβράδυνση ή την παύση των παιδογενετικών διεργασιών των εδαφών, η οποία μπορεί να συμβεί μέσω της απόθεσης ποτάμιων υλικών λόγω ενδεχόμενης πλημμύρας και, κατ' επέκταση, διάβρωσης. Τέλος, τα εδάφη αυτά περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αργίλου σε μη παλαιωμένη ορυκτολογία, γεγονός που επιδρά στη διαθεσιμότητα και κινητικότητα των τοξικών στοιχείων (Kabata-Pendias & Pendias, 2011).

Επόμενη κατηγορία αποτελούν τα Alfisols, τα οποία είναι εδάφη με ιδιαίτερος υψηλά επίπεδα καιρικών συνθηκών και τα οποία ανιχνεύονται σε ημίξηρες περιοχές της Μεσογείου, όπως είναι, για παράδειγμα, η Ελλάδα. Επιπλέον, διακατέχονται από υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe), καλή δομή, καθώς κι ελαφρώς όξινη δραστηριότητα, ιδιότητες που παίζουν καθοριστικό ρόλο όσον αφορά

την κινητικότητα των τοξικών στοιχείων. Τέλος, υπάρχει η αυξημένη πιθανότητα τα εν λόγω εδάφη να μην συγκρατούν μεγάλες συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών, εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων ενεργών ορυκτών αργίλου, καθώς και του σχετικά όξινου pH τους (Antoniadis & Golia, 2015).

Την τελευταία κατηγορία εδαφών συνιστούν τα Inceptisols, τα οποία παρουσιάζουν ενδιάμεση διάβρωση και συγκαταλέγονται μεταξύ των Endisols και των Alfisols. Επίσης, η ανάπτυξη του εδάφους ακολουθεί ένα μέτριο βαθμό, ενώ οι συγκεντρώσεις αργίλου ως προς το υπέδαφος δεν εντοπίζονται ως ιδιαιτέρως σημαντικές. Η εμφάνισή τους έγκειται σε ένα ευρύ φάσμα κλιματικών συνθηκών, καθώς και μητρικών υλικών, και, γι' αυτόν τον λόγο, διαθέτουν μια μεγάλη ποικιλία χαρακτηριστικών (Allaway, 2013).

1.7. Παράμετροι που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας

Στην Ελλάδα, έχουν ανιχνευτεί ορισμένες περιοχές που έχουν υποστεί ρύπανση λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης τοξικών στοιχείων στα εδάφη τους. Ο κυριότερος παράγοντας που επιδρά στην εν λόγω ρύπανση είναι η παρουσία μεταλλωρυχείων, καθώς και βιομηχανικών μονάδων στις περιοχές αυτές. Επιπλέον, υπάρχουν οι ενδείξεις ότι κάποιες περιοχές υπόκεινται σε αυξημένη ρύπανση, αλλά δεν έχουν μελετηθεί ποτέ κατά το παρελθόν. Η βιομηχανική περιοχή του Βόλου αποτελεί ένα τέτοιο χαρακτηριστικό παράδειγμα (Antoniadis et al., 2019).

Με βάση τα προαναφερθέντα στοιχεία και τον σκοπό της παρούσας εργασίας, στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμη η διερεύνηση των παραμέτρων που διαδραματίζουν βασικό ρόλο στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων ως προς τα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, δηλαδή ενός γεωγραφικού διαμερίσματος της Ελλάδας. Η συγκεκριμένη περιοχή είναι υπεύθυνη για την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων τροφίμων εδώ και αιώνες, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με την εντατικοποίηση των γεωργικών δραστηριοτήτων στα εδάφη αυτά (Antoniadis et al., 2019).

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη ρύπανση των γεωργικών εδαφών της ευρύτερης περιοχής του Βόλου από τοξικά στοιχεία είναι κυρίως δύο και αποτελούν προβλήματα για τα οποία την ευθύνη έχει ο ανθρώπινος παράγοντας. Αφενός, η λειτουργία χαλυβουργείου, ενός από τα μεγαλύτερα στην Ελλάδα, κι, αφετέρου, η ύπαρξη ενός αυτοκινητόδρομου περιμετρικά της πόλης, καθώς και μιας

πολυσύχναστης οδού ταχείας κυκλοφορίας, η οποία συνδέει τη βιομηχανική περιοχή με το κέντρο του Βόλου, συνιστούν σημαντικές πηγές ρύπανσης. Οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου χαρακτηρίζονται ως αρκετά σοβαρές, ενώ η απορρόφησή τους πραγματοποιείται είτε με την κατανάλωση ρυπασμένων τροφίμων, είτε με την επαφή του ατόμου με έδαφος που έχει υποστεί ρύπανση από τοξικά στοιχεία (Antoniadisetal., 2019).

Οι Mitsiosetal. (2005) στη μελέτη τους διερεύνησαν τη σχέση μεταξύ της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και των φυσικοχημικών παραμέτρων του εδάφους σε γεωργικές εκτάσεις της Θεσσαλίας. Ειδικότερα, συμπέραναν μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ του pH και των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου (Zn) και μαγγανίου (Mn) του εδάφους. Θετική ανιχνεύθηκε η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης (Cd) και του pH. Επιπλέον, διαφάνηκε μια στατιστικά σημαντική σχέση μεταξύ της συνολικής συγκέντρωσης των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων και των αντίστοιχων διαθέσιμων συγκεντρώσεών τους, όπου το μαγγάνιο παρουσίασε τον υψηλότερο δείκτη συσχέτισης. Από την άλλη πλευρά, υπήρξε σημαντική σχέση ανάμεσα στην περιεκτικότητα σε άργιλο και της διαθεσιμότητας ψευδαργύρου και χαλκού. Επιπροσθέτως, το διαθέσιμο ποσοστό μαγγανίου συσχετίστηκε με σημαντικό κι αρνητικό τρόπο με την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους, ενώ, γενικότερα, υπήρξε μια αλληλεπίδραση μεταξύ των μετάλλων που μελετήθηκαν από τους εν λόγω ερευνητές.

Οι Antoniadisetal. (2019) στη μελέτη τους διερεύνησαν τη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικές εκτάσεις που βρίσκονται δίπλα στη βιομηχανική περιοχή της πόλης του Βόλου, δηλαδή της πρωτεύουσας του νομού Μαγνησίας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που ανιχνεύθηκε ήταν το υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης τιτανίου (Ti), το οποίο αποτελεί βασική αιτία ρύπανσης της συγκεκριμένης περιοχής, καθώς το εν λόγω στοιχείο είναι εξαιρετικά τοξικό. Μερικά ακόμη βαρέα μέταλλα που εντοπίστηκαν σε υψηλή διαθεσιμότητα ήταν το σελήνιο(Se), το αντιμόνιο (Sb), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), το αρσενικό (As) και το μολυβδαίνιο (Mo). Κύριο συμπέρασμα της εν λόγω έρευνας ήταν πως οι ανθρωπογενείς αιτίες ρύπανσης καθίστανται ως ιδιαίτερος επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, καθώς αυξάνουν σημαντικά τα επίπεδα συγκέντρωσης τοξικών στοιχείων στα γεωργικά εδάφη. Αυτό συμβαίνει σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, η οποία λαμβάνει χώρα για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Οι Goliaetal. (2019) διερεύνησαν τις παραμέτρους που ασκούν επιρροή στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, με γνώμονα

το σύστημα ταξινόμησης των εδαφών. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη ταξινόμηση φάνηκε να επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκάστοτε εδάφους, οι οποίες, με τη σειρά τους, αποδείχθηκε πως διαδραματίζουν καίριο ρόλο στις συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων. Όσον αφορά τα Alfisols, εντοπίστηκε μια στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των τοξικών στοιχείων και του pH του εδάφους. Σχετικά με τα Inceptisols, διαφάνηκε μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ουσιών που ερευνήθηκαν. Από την άλλη πλευρά, τα Endisols παρουσίασαν υψηλό επίπεδο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, καθώς και περιεκτικότητας σε άμμο. Τέλος, στα Vertisols, σημαντικός παράγοντας επιρροής ως προς τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη αποδείχθηκε η περιεκτικότητα σε άργιλο.

Οι ίδιοι ερευνητές προσπάθησαν να εντοπίσουν και την προέλευση των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν. Χαρακτηριστικά, συμπεράναν πως το κάδμιο (Cd) προκύπτει, κατά κύριο λόγο, εξαιτίας των αγροτικών διαδικασιών, το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb) και ο ψευδάργυρος (Zn) λόγω των βιομηχανικών διεργασιών, ενώ ο χαλκός (Cu) είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού των δύο προαναφερθέντων παραγόντων. Τέλος, τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, όπως το νικέλιο (Ni), ο σίδηρος (Fe) και το μαγνήσιο (Mg) ήταν λιθογόνου προέλευσης (Golia et al., 2019).

Κύριο συμπέρασμα της παραπάνω μελέτης συνιστά η απόδειξη πως η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, η ραγδαία αστικοποίηση, καθώς και οι αυξημένες γεωργικές πρακτικές, έχουν προκαλέσει ένα υψηλό επίπεδο ρύπανσης από τοξικά στοιχεία στα θεσσαλικά γεωργικά εδάφη. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερα κρίσιμο περιβαλλοντικό πρόβλημα και, γι' αυτόν τον λόγο, οι ερευνητές επεσήμαναν την επιτακτική ανάγκη συνέχισης της εν λόγω μελέτης (Golia et al., 2019).

Οι Golia και Diakouloukas(2021) στην έρευνά τους προσπάθησαν να εκμαιεύσουν τους παράγοντες που ασκούν επιρροή στη διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Χαρακτηριστικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η αντίδραση (pH) του εδάφους αποτελούν δύο σημαντικές μεταβλητές. Τα συστατικά του εδάφους, όπως η περιεκτικότητα σε άμμο κι άργιλο, τα ανταλλάξιμα οξείδια και κατίοντα των μετάλλων, καθώς και η οργανική ύλη, συνιστούν ακόμη έναν παράγοντα επίδρασης. Επιπροσθέτως, η ταξινόμηση του εδάφους διαφάνηκε ότι επιδρά στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, τα οποία επηρεάζουν, με τη σειρά τους, τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, αλλά και τις ανεξάρτητες μεταβλητές που την προβλέπουν.

1.8. Γενικός σκοπός και επιμέρους στόχοι

Γενικός σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας.

Οι επιμέρους στόχοι που θα επιχειρήσει να φέρει εις πέρας η εν λόγω εργασία είναι οι παρακάτω:

- i. Μέτρηση των επιπέδων των βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας και συσχέτιση με την κατακόρυφη κατανομή τους.
- ii. Διερεύνηση των χημικών, φυσικών και βιολογικών παραγόντων που ασκούν επιρροή ως προς τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων στα θεσσαλικά γεωργικά εδάφη.
- iii. Αξιολόγηση των πιθανών πηγών από τις οποίες προέρχεται η συντριπτική πλειονότητα των προαναφερθέντων ουσιών.

1.9. Ερευνητικά ερωτήματα

Τα ερευνητικά ερωτήματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται ως εξής:

- i. Ποια είναι τα επίπεδα συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύονται σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας και πώς συσχετίζονται με τα αντίστοιχα επίπεδα κατακόρυφης κατανομής τους;
- ii. Ποιοι χημικοί, φυσικοί και βιολογικοί παράγοντες του εδάφους επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων στα εν λόγω εδάφη;
- iii. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές από τις οποίες προέρχονται τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα;

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1. Σχεδιασμός έρευνας

Η παρούσα εργασία σκοπεύει να διερευνήσει τις παραμέτρους που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Το πρώτο μέρος της συνιστά την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, στην οποία επισημαίνονται λεπτομερώς δεδομένα και στοιχεία προηγούμενων ερευνών που διεξήχθησαν αναφορικά με το εν λόγω θέμα. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού, γίνεται αναφορά του γενικού σκοπού, καθώς και των επιμέρους στόχων της εργασίας.

Όσον αφορά τα επόμενα βήματα, επιλέχθηκε το εργαλείο συλλογής δεδομένων και η αρμόζουσα δειγματοληπτική μέθοδος, ενώ, στη συνέχεια, τέθηκαν τα ερευνητικά ερωτήματα. Αμέσως μετά, έλαβε χώρα η συλλογή δεδομένων, τα οποία αναλύθηκαν μέσω του στατιστικού προγράμματος Microsoft Excel 365.

2.2. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία συντελέστηκε στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Θεσσαλίας, και συγκεκριμένα στους νομούς Καρδίτσας, Τρικάλων και Λάρισας. Η Θεσσαλία είναι μία περιοχή της ηπειρωτικής Ελλάδας, που βρίσκεται στο κέντρο της. Σχετικά με το γεωγραφικό ανάγλυφο της συγκεκριμένης περιοχής, υφίσταται μια πολύ μεγάλη σε έκταση πεδιάδα, η οποία περιβάλλεται από ψηλά όρη. Το ενδιαφέρον της θεσσαλικής γης έγκειται στο ότι υπόκειται διαχρονικά σε εντατική καλλιέργεια. Ως αποτέλεσμα, η ρύπανση τους εδάφους της έχει αυξηθεί ραγδαία, πιθανώς, λόγω της υπέρμετρης χρήσης φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων. Επιπλέον, το κλίμα, κατά κύριο λόγο, χαρακτηρίζεται ως θερμό ηπειρωτικό, το οποίο διακρίνεται από καλοκαιρινές και χειμερινές εποχές, αλλά και συνοδεύεται από καλοκαιρινές βροχοπτώσεις, γεγονός το οποίο συμβάλει στην αύξηση της γονιμότητας των πεδιάδων της. Τέλος, η ετήσια θερμοκρασία της περιοχής αγγίζει τους 14°C και το ύψος βροχόπτωσης τα 388 mm, κατά μέσο όρο.

Η παρούσα ερευνητική εργασία διεξήχθη στους τρεις προαναφερθέντες νομούς της Θεσσαλίας, στοχεύοντας στη διερεύνηση της διαθεσιμότητας των μετάλλων στις τέσσερις διαφορετικές τάξεις εδάφους, οι οποίες συναντώνται στη συντριπτική πλειονότητα των εδαφών της εν λόγω περιοχής. Όσον αφορά τον νομό Καρδίτσας, συλλέχθηκαν πενήντα πέντε (55) δείγματα εδάφους, από τα οποία τα είκοσι τέσσερα (24) ανήκαν στη τάξη των Inceptisols και τα τριάντα ένα (31) στην αντίστοιχη τάξη των

Alfisols. Στον νομό Τρικάλων, τα δείγματα εδάφους ήταν τριάντα έξι (36) και ταξινομήθηκαν ως Endisols. Τέλος, από τον νομό Λάρισας λήφθηκαν είκοσι τρία (23) δείγματα εδάφους, τα οποία συγκαταλέγονταν στην τάξη των Vertisols (Golia et al., 2019).

Ο αριθμός των δειγμάτων ανήλθε στα πεντακόσια εβδομήντα (570), ενώ η συλλογή του υλοποιήθηκε κατά την πενταετία από το 2013 έως το 2017 (δηλαδή εκατό δέκα τέσσερα (114) ετησίως). Επιπροσθέτως, για καθένα από τα δείγματα, μελετήθηκαν οι ιδιότητές του ως προς τρία βάθη, δηλαδή από 0 έως 30 cm, από 30 έως 60 cm κι από 60 έως 90 cm. Γι' αυτόν τον λόγο, ο συνολικός αριθμός δειγμάτων εδάφους που συλλέχθηκε κι αναλύθηκε άγγιξε τα 1710.

2.3. Διαδικασίες συλλογής κι ανάλυσης δειγμάτων

Οι τοποθεσίες στις οποίες έλαβε χώρα η διαδικασία της δειγματοληψίας εδάφους θεωρούνται αντιπροσωπευτικές των τεσσάρων βασικών τάξεων εδάφους που υφίστανται στην ευρύτερη περιοχή του γεωγραφικού διαμερίσματος της Θεσσαλίας. Ειδικότερα, σε καθεμία από τις τοποθεσίες, με τη χρήση ενός ξύλινου φτυαριού, σκάφτηκε ένας μικρός λάκκος και, στη συνέχεια, λήφθηκε ένα δείγμα εδάφους μήκους 90 cm, το οποίο, αργότερα, χωρίστηκε σε τρεις κατηγορίες στρωμάτων (0–30, 30–60 και 60–90 cm) με σειρά κατάταξης από κάτω προς τα πάνω (IAEA, 2004). Εν συνεχεία, τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν, αφού επισημάνθηκαν με την κατάλληλη ετικέτα, αποθηκεύτηκαν σε ειδικούς σάκους πολυπροπυλενίου. Επιπροσθέτως, ακολούθησε η αποξήρανσή τους μέσω του αέρα και, αμέσως μετά, η άλεσή τους με τη χρήση κονιάματος πορσελάνης αλλά και γουδοχειριού. Τέλος, τα δείγματα εδάφους κοσκινίστηκαν μέσω ενός κόσκινου 2 mm και χρησιμοποιήθηκαν για το σύνολο των εργαστηριακών αναλύσεων, που συντελέστηκαν από τους ερευνητές.

Μετά τη διαδικασία της συλλογής, ακολούθησε η διαδικασία της ανάλυσης των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, μέσα σε απιονισμένο νερό μετρήθηκε το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εκάστοτε δείγματος εδάφους με αναλογία εδαφικού διαλύματος 1:1 (JAOAC, 1984). Η χρησιμοποίηση του υδρόμετρου Bouyoucos συνέβαλε στην καταγραφή της κατανομής μεγέθους σωματιδίων, ενώ η μέθοδος υγρής πέψης, Walkley-Black, έλαβε χώρα για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης (McLean, 1982). Αργότερα, διεξήχθη ο υπολογισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων μέσω της διαδικασίας κορεσμού οξικού αμμωνίου. Επιπλέον, το σύνολο των «ελεύθερων»

οξειδίων σιδήρου (Fe) κι αργιλίου (Al) εκτιμήθηκε μέσω της μεθόδου κιτρικού-ανθρακικού-διθειονίτη, ενώ χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο(NaCl) και ακετόνη. Τέλος, η εκχύλιση των άμορφων οξειδίων υλοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας ανακίνησης σε σκοτεινό χώρο οξικού αμμωνίου και οξαλικού αμμωνίου για το χρονικό διάστημα των δύο ωρών (Pageetal., 1982).

Οι «ψευδοσυνολικές» συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων εκτιμήθηκαν μέσω της μεθόδου BCR (Κοινοτικό Γραφείο Αναφοράς)με τη χρήση του ειδικού μείγματος «aqua regia» (Βασιλικόν ύδωρ), η οποία διεξήχθη έπειτα από πέψη δύο ωρών (Golietal., 2007). Η εφαρμογή φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, με τη συνοδεία φλόγας αλλά και διαφόρων τεχνικών φούρνου γραφίτη, ανάλογα με τα ατομικά όρια ανίχνευσης του καθενός από τα μέταλλα που ενεπλάκησαν στην παρούσα μελέτη, προσδιόρισε το σύνολο των συγκεντρώσεων των εν λόγω μετάλλων(Tokaliogluetal., 2001). Η χρησιμοποίηση του νιτρικού, του υδροχλωρικού και του φωσφορικού οξέος αναλυτικής ποιότητας έλαβε χώρα για τις συνολικές εργαστηριακές αναλύσεις, καθώς και τις αναλύσεις πέψης. Στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί πως τα πλαστικά και γυάλινα δοχεία, που χρειάστηκαν για τους σκοπούς του εργαστηρίου, αφού, αρχικά, καθαρίστηκαν με 20% νιτρικού οξέος (HNO₃), έπειτα, ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό, προτού χρησιμοποιηθούν. Επίσης, πρότυπα διαλύματα(1000 mgL⁻¹)των υπό μελέτη μετάλλων παρασκευάστηκαν για τους σκοπούς της συγκεκριμένης έρευνας. Τέλος, για την αξιολόγηση των αναλυτικών μεθόδων, διεξήχθη ανάλυσηενός πιστοποιημένου υλικού αναφοράς, δηλαδή του ασβεστολιθικούεδάφους, με την παράλληλη συμβολή των απαραίτητων δειγμάτων εδάφους της παρούσας ερευνητικής μελέτης.

2.4. Στατιστική ανάλυση

Στο σημείο αυτό, πραγματοποιείται λεπτομερής περιγραφή της στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων της συγκεκριμένης εργασίας, για τη διεκπεραίωση της οποίας χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα MicrosoftExcel 365. Σε αρχικό στάδιο, τα δεδομένα της έρευνας εισήχθησαν σε μία ειδική φόρμα του προγράμματος κι ελέγχθηκαν μεεξονυχιστικό τρόπο, ώστε να αποφευχθούντυχόν λάθη κατά την φάση της εισαγωγήςκαι της κωδικοποίησής τους. Ο έλεγχος των ποσοτικών μεταβλητών για ενδεχόμενες ελλείπουσες τιμές αποτέλεσε το επόμενο βήμα της ανάλυσης. Αμέσως μετά, ακολούθησε η εφαρμογή των εργαλείων περιγραφικής στατιστικής, τα οποία

διαθέτει το εν λόγω πρόγραμμα. Πιο συγκεκριμένα, διεξήχθη ο υπολογισμός του μέσου όρου,όσον αφοράτις ποσοτικές μεταβλητές.Οι αριθμητικές μέσες τιμές των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων υπολογίστηκαν προκειμένου να περιγράψουν τη διακύμανση των ερευνητικών δεδομένων ανά έτος. Η μέθοδος του μέσου όρου εφαρμόστηκε και για τον υπολογισμό των τιμών του pH, του ύψους κατακρημνίσεων,της οργανικής ύλης, του φωσφόρου, των οξειδίων σιδήρου κι αργιλίου, καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης θερμοκρασίας, και πάλι ανά έτος.

Επόμενο βήμα της στατιστικής ανάλυσης ήταν ο συσχετισμός ανάμεσα στα διαφορετικά βάθη μέτρησης μέσω της κατασκευής διαφόρων τύπων διαγραμμάτων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε βάθος 0-30cm, σε βάθος 30-60cm καισε βάθος 60-90cm μέσω γραφημάτων γραμμών, καθώς και διαγραμμάτων διασποράς. Τελευταίο και πιο σημαντικό βήμα της ανάλυσης αποτέλεσε ο έλεγχος ανίχνευσης συσχετίσεων μεταξύ τηςδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και των επιμέρους παραγόντων που, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, επιδρούν στη διαθεσιμότητα αυτή. Αυτό το εγχείρημα διεκπεραιώθηκε κατ' έτος μέσω της κατασκευής των αντίστοιχων διαγραμμάτων διασποράς. Τέλος, ο υπολογισμός του συντελεστή συσχέτισης R^2 θεωρήθηκε αντιπροσωπευτικός ως προς την ένδειξη ύπαρξης στατιστικής σημαντικότητας ανάμεσα στις επιμέρους μεταβλητές, οι οποίες ενεπλάκησαν στην ανάλυση.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Μέσες τιμές της διαθεσιμότητας των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων, καθώς και των διαφόρων κλιματικών συνθηκών, που εντοπίζονται στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας ανά έτος

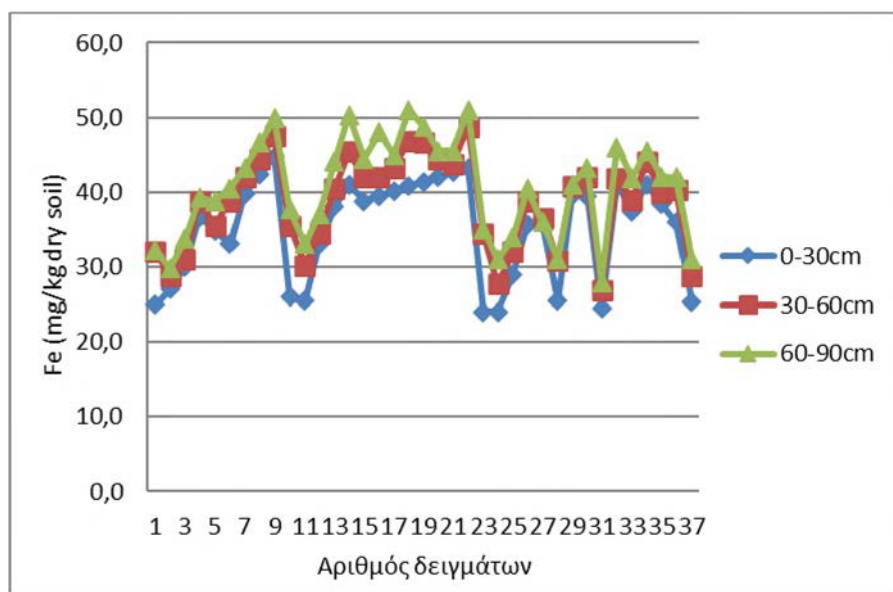
Στο σημείο αυτό, παρατίθενται τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας, τα οποία ερμηνεύονται διεξοδικά. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσες τιμές της διαθεσιμότητας των θρεπτικών στοιχείων και των τοξικών βαρέων μετάλλων, καθώς και των διαφόρων κλιματικών συνθηκών και ιδιοτήτων του εδάφους, που εντοπίζονται στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Επιπλέον, ο διαχωρισμός τους διεξάγεται ανά έτος, όπου το χρονικό διάστημα που αξιοποιήθηκε κυμαίνεται από το 2013 έως το 2017. Πιο συγκεκριμένα, η δειγματοληψία του 2013 κατέδειξε μία μέση τιμή pH της τάξης του 4,8, μία μέση τιμή οργανικής ύλης της τάξης του 1,7 mg/kg ξηρού εδάφους, μία συγκέντρωση σιδήρου της τάξης του 33,3 mg/kg ξηρού εδάφους σε ένα βάθος 0-30 cm, μία αντίστοιχη συγκέντρωση καδμίου της τάξης του 1,6 mg/kg ξηρού εδάφους σε ένα βάθος 0-30 cm, ενώ το ύψος κατακρημνίσεων έλαβε μια τιμή της τάξης των 39,4mm. Το 2014 το ύψος κατακρημνίσεων παρουσίασε μία πολύ υψηλότερη τιμή, που ήταν της τάξης των 54,8mm, γεγονός που λαμβάνει χώρα και στα επόμενα έτη. Από την ανάγνωση του Πίνακα 1, επιπροσθέτως, προκύπτει η παρατήρηση πως, με το πέρασμα των χρόνων, τόσο η μείωση του pH και της ελάχιστης θερμοκρασίας, όσο και η αύξηση της διαθεσιμότητας του φωσφόρου, της οργανικής ύλης και των οξειδίων σιδήρου και αργιλίου, φαίνεται να επηρεάζουν την αύξηση της διαθεσιμότητας σιδήρου και καδμίου στα εν λόγω εδάφη.

Πίνακας 1. Μέσες τιμές pH, Φωσφόρου (P), οργανικής ύλης (OM), Σιδήρου (Fe), Καδμίου (Ca), οξειδίων του Σιδήρου (Feox), οξειδίων του Αργιλίου (Al_{ox}), κατακρημνίσεων, καθώς και ελάχιστης και μέγιστης θερμοκρασίας ανά έτος

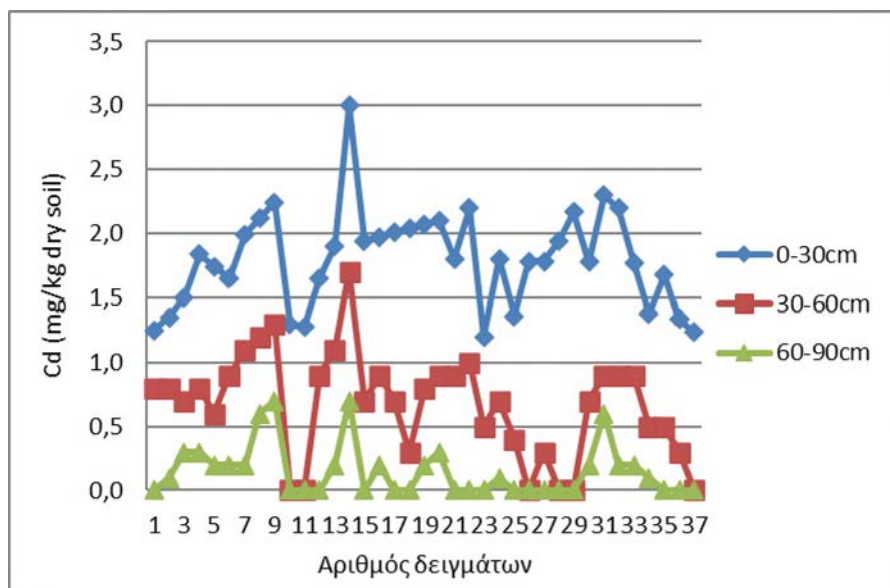
Year	pH	P (mg/kg dry soil)	Οργανική ύλη (mg/kg dry soil)	Fe 0- 30cm (mg/kg dry soil)	Cd 0- 30cm (mg/kg dry soil)	Fe ox (mg/kg dry soil)	Al ox (mg/kg dry soil)	Κατακρημνίσεις (mm)	Ελάχιστη θερμοκρασία(°C)	Μέγιστη θερμοκρασία(°C)
2013	4,8	17,6	1,7	33,3	1,6	63,8	33,5	39,4	7,0	27,2
2014	4,7	18,3	1,8	34,1	1,7	64,6	34,3	54,8	6,8	28,5
2015	4,6	18,7	1,9	35,2	1,8	65,3	35,4	53,7	6,5	27,8
2016	4,5	19,2	1,9	36,0	1,9	66,1	36,4	53,0	6,1	28,9
2017	4,4	19,7	2,0	36,8	1,9	67,0	37,1	54,5	5,8	29,3

3.2. Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων με βάση το βάθος μέτρησης

Η δειγματοληψία της παρούσας έρευνας διενεργήθηκε σε τρία βάθη, σε 0-30cm, σε 30-60cm και σε 60-90cm. Σύμφωνα με το Σχήμα 1, η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνεται ανάλογα με το βάθος μέτρησης, δηλαδή όσο πιο βαθιά είναι η προέλευση του εκάστοτε δείγματος, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση του σιδήρου. Αντιθέτως, στο Σχήμα 2 διαφαίνεται πως όσο αυξάνεται το βάθος μέτρησης, τόσο μειώνεται η συγκέντρωση του καδμίου στα εδάφη αυτά. Είναι χαρακτηριστικό, μάλιστα, πως σε μερικές περιπτώσεις, σε βάθος μέτρησης 60-90cm, η συγκέντρωση το καδμίου παρουσιάζεται μηδενική.

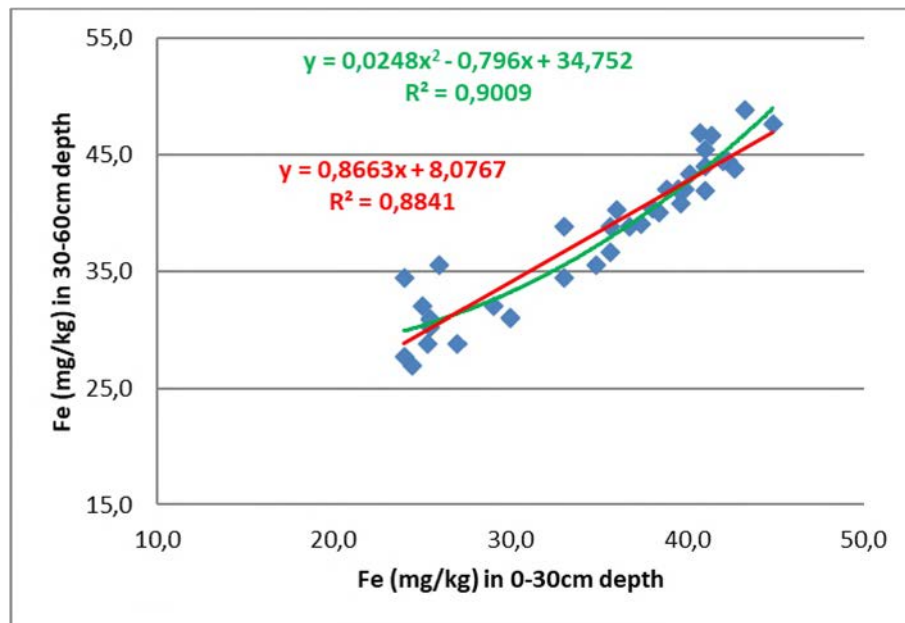


Σχήμα 1. Διαθεσιμότητα Σιδήρου βάσει του βάθους μέτρησης

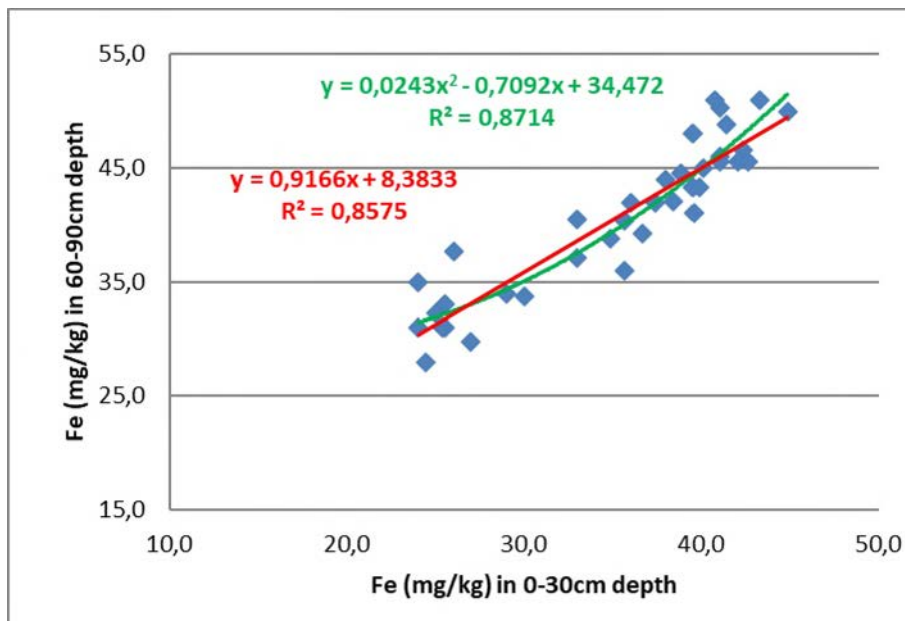


Σχήμα 2. Διαθεσιμότητα Καδμίου βάσει του βάθους μέτρησης

Στο Σχήμα 3 αποτυπώνεται ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των μετρήσεων που διεξήχθησαν σε διαφορετικά βάθη και αφορούν τη διαθεσιμότητα του σιδήρου. Ειδικότερα, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 30-60cm είναι ιδιαίτερα υψηλός, γεγονός που σημαίνει πως δεν ανιχνεύονται σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, όσον αφορά τη συγκέντρωση σιδήρου. Το ίδιο συμβαίνει και μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 60-90cm (Σχ. 4).

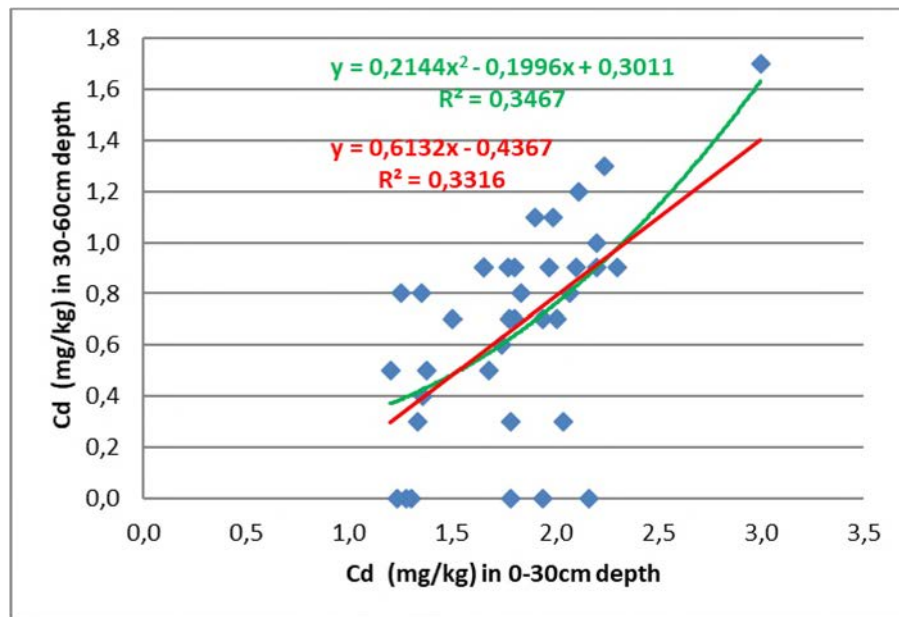


Σχήμα 3. Συσχέτιση της συγκέντρωσης Σιδήρου μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 30-60cm

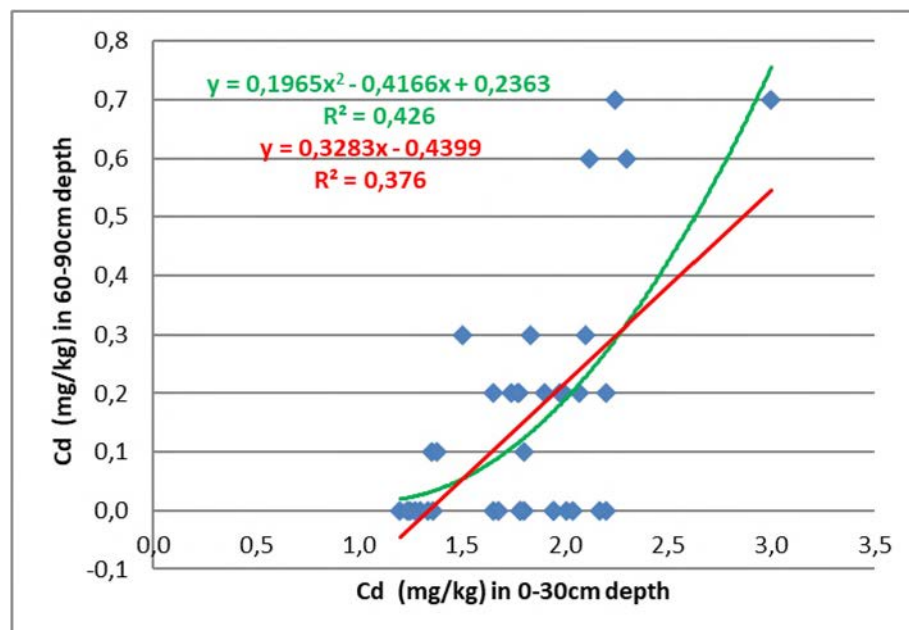


Σχήμα 4. Συσχέτιση της συγκέντρωσης Σιδήρου μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 60-90cm

Αντίθετα με τη διαθεσιμότητα του σιδήρου, η αντίστοιχη του καδμίου διαφέρει αρκετά από βάθος σε βάθος. Πιο συγκεκριμένα, όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 5, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 30-60cm είναι ιδιαίτερα χαμηλός, γεγονός που σημαίνει πως εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, όσον αφορά τη συγκέντρωση καδμίου σε αυτά τα εδάφη. Παρόμοια κατάσταση παρουσιάζεται και μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 60-90cm (Σχ. 6).



Σχήμα 5. Συσχέτιση της συγκέντρωσης Καδμίου μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 30-60cm



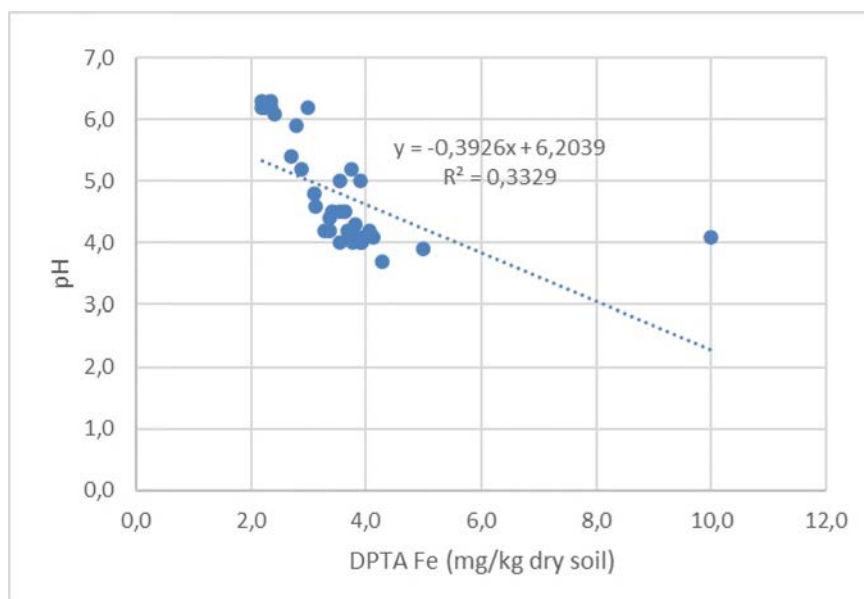
Σχήμα 6. Συσχέτιση της συγκέντρωσης Καδμίου μεταξύ του βάθους 0-30cm και του βάθους 60-90cm

3.3. Συσχετισμός μεταξύ των χημικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα

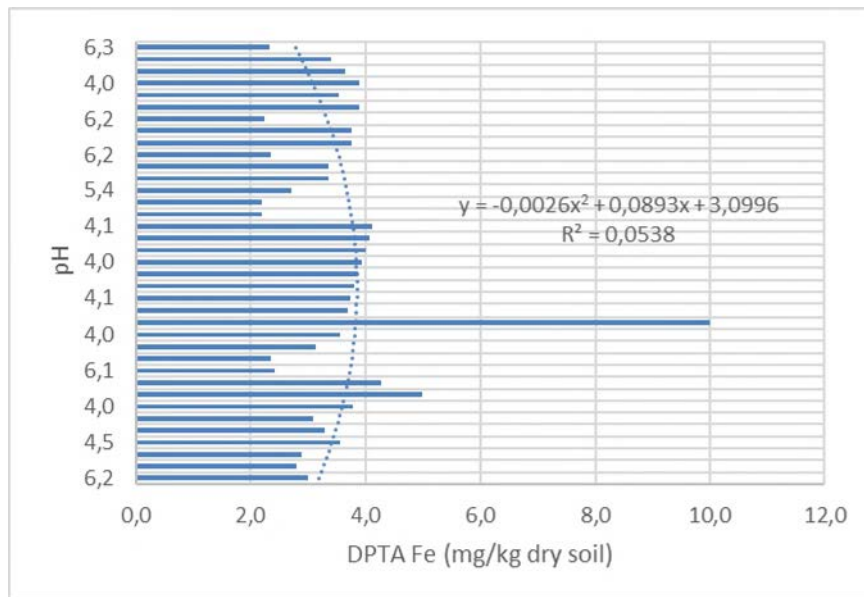
3.3.1. Τιμή pH και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Όσον αφορά τις παραμέτρους που επιδρούν στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, αυτές κατά κύριο λόγο είναι τριών ειδών, όπως αποδείχθηκε από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση της εν λόγω εργασίας. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τους χημικούς, τους φυσικούς και τους βιολογικούς παράγοντες, οι οποίοι διαδραματίζουν καίριο ρόλο στη σύσταση του εδάφους μιας περιοχής.

Αρχικά, διερευνώνται οι πιθανές συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν μεταξύ των χημικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη εδαφών και της διαθεσιμότητάς τους σε σίδηρο και κάδμιο. Όπως αποτυπώνεται από το Σχήμα 7, οι τιμές pH συσχετίζονται σε ικανοποιητικό βαθμό με τις συγκεντρώσεις σιδήρου κατά το έτος του 2013, καθώς $R^2 = 0,3329$. Αυτό σημαίνει ότι ανιχνεύεται σχετικά σημαντική σχέση μεταξύ pH και διαθεσιμότητας σε σίδηρο. Παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα του Σχήματος 8.

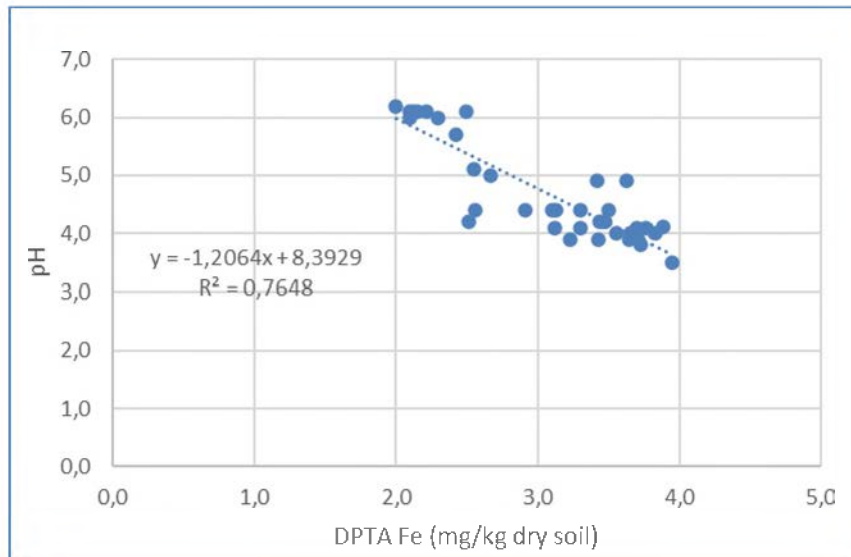


Σχήμα 7. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2013)



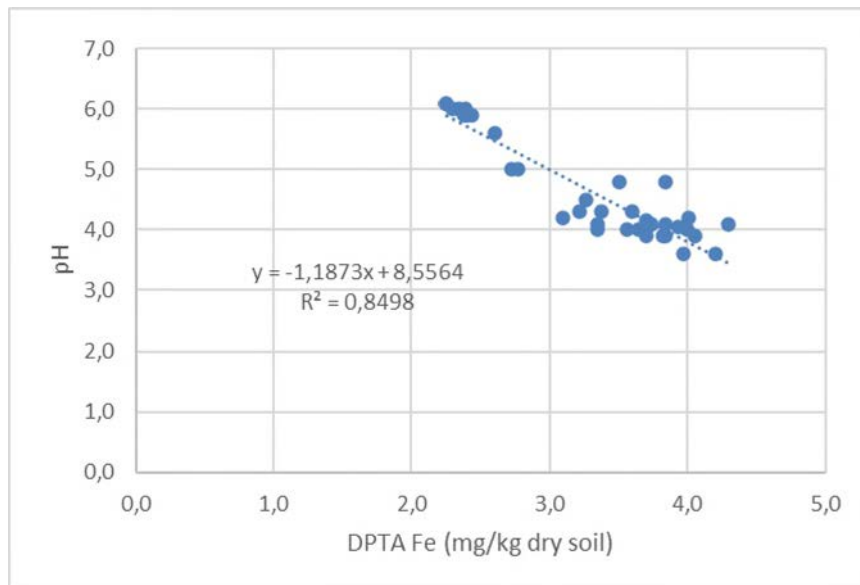
Σχήμα 8. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2013)

Το Σχήμα 9 παρουσιάζει τον έλεγχο σχέσης μεταξύ των τιμών pH και της συγκέντρωσης σε σίδηρο κατά το έτος του 2014. Πιο συγκεκριμένα, η σχέση αυτή εντοπίζεται σε πολύ υψηλό επίπεδο, αφού $R^2 = 0,7648$, γεγονός που φανερώνει μια δυνατή αλληλεξάρτηση ανάμεσα στις δύο αυτές μεταβλητές.

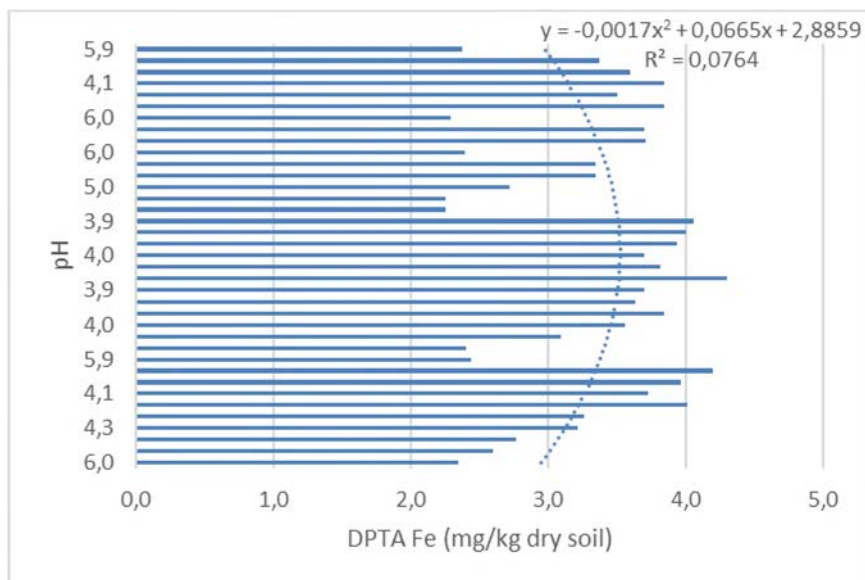


Σχήμα 9. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2014)

Η υψηλή σχέση ανάμεσα σε pH και στις συγκεντρώσεις σιδήρου σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας αντικατοπτρίζεται και στο Σχήμα 10, το οποίο αναφέρεται στο έτος 2015. Ο έλεγχος συσχέτισης R^2 παρείχε μια πολύ υψηλή τιμή, της τάξης του 0,8498, γεγονός που συνηγορεί στην αλληλεξάρτηση των δύο προαναφερθέντων μεταβλητών. Το Σχήμα 11 επιβεβαιώνει το παραπάνω αποτέλεσμα.

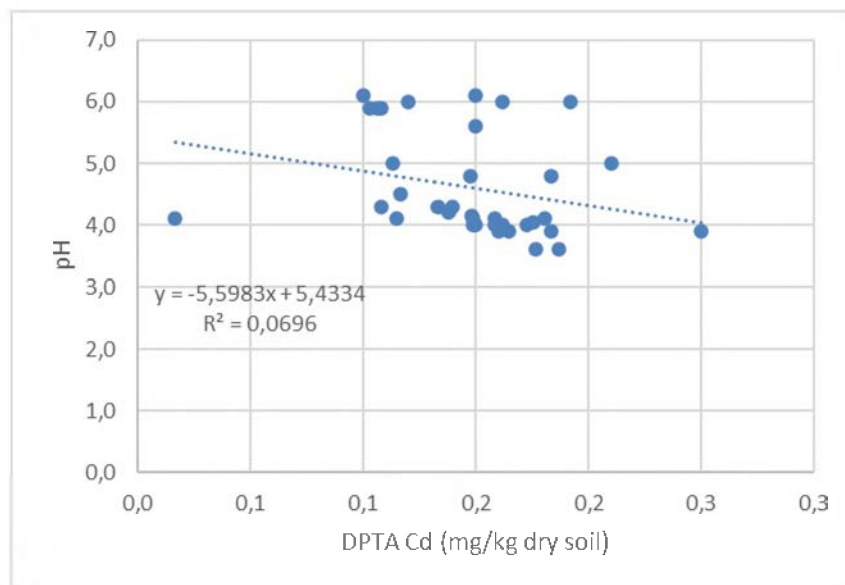


Σχήμα 10. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2015)



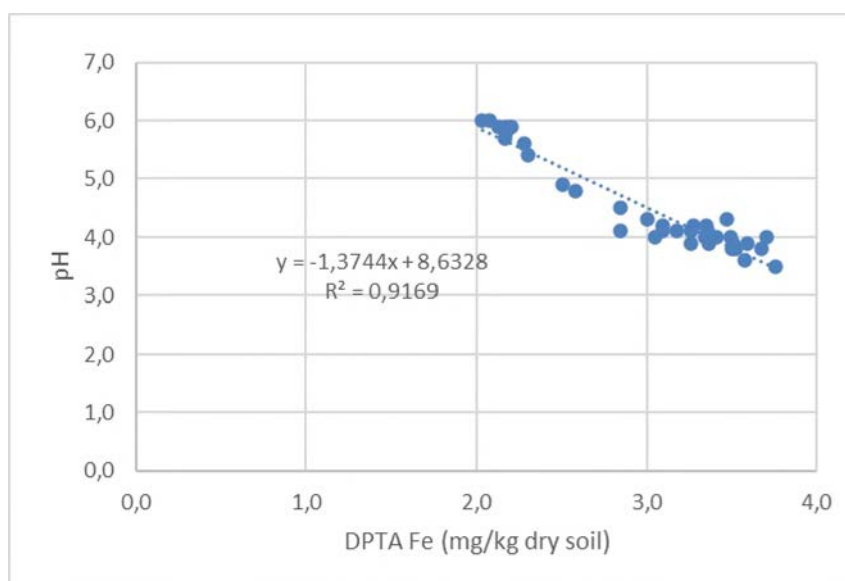
Σχήμα 11. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2015)

Σε αντίθεση με τη διαθεσιμότητα σε σίδηρο, η αντίστοιχη σε κάδμιο δε συσχετίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό με τις τιμές pH των υπό μελέτη εδαφών κατά το έτος του 2015. Ειδικότερα, ο έλεγχος R^2 υπολογίστηκε σε 0,0696, ο οποίος είναι αρκετά χαμηλός (Σχ. 12).



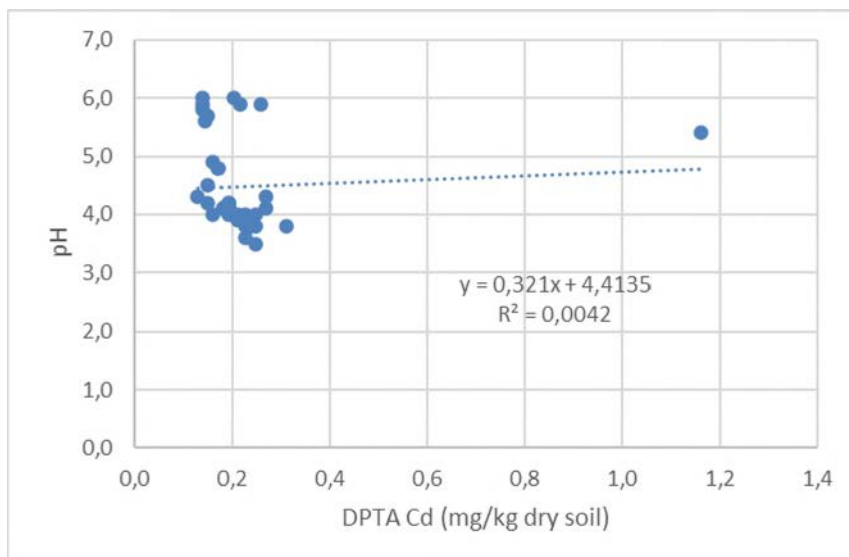
Σχήμα 12. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και pH (2015)

Όπως και κατά τα προηγούμενα έτη, έτσι και στο έτος του 2016, οι συγκεντρώσεις σιδήρου συσχετίζονται στατιστικά και σημαντικά με τις τιμές pH. Αυτό προκύπτει από το Σχήμα 13, όπου έχει να καταδείξει μία πολύ υψηλή τιμή για το R^2 , η οποία είναι της τάξης του 0,9169.



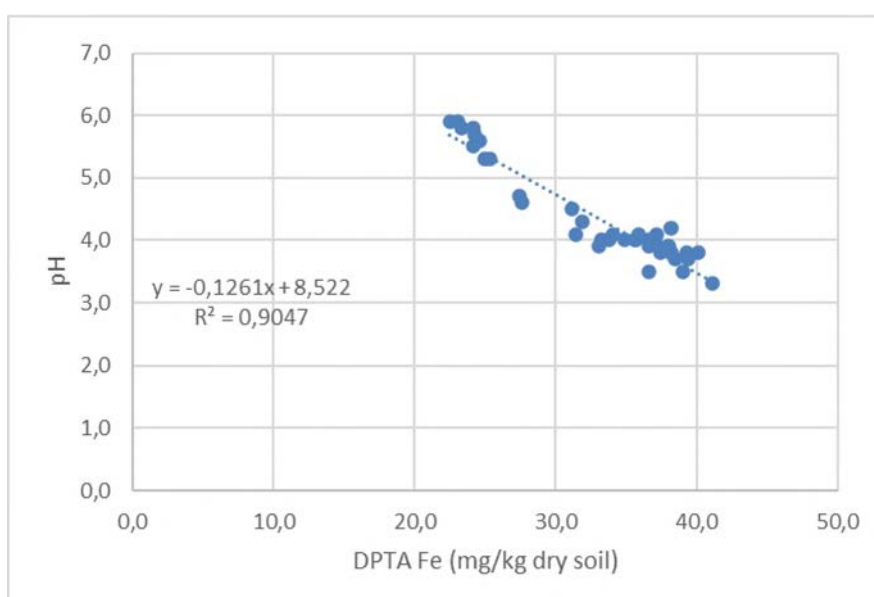
Σχήμα 13. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και pH (2016)

Στην περίπτωση του καδμίου, η διαθεσιμότητά του, κατά το προαναφερθέν έτος, δεν έχει να επιδείξει σημαντικό βαθμό αλληλεξάρτησης με τις τιμές pH (Σχ. 14). Χαρακτηριστικά, ο έλεγχος R^2 παρείχε μια ελάχιστη τιμή, η οποία είναι οριακά μεγαλύτερη του 0 (μηδενός), και συγκεκριμένα της τάξης του 0,0042.



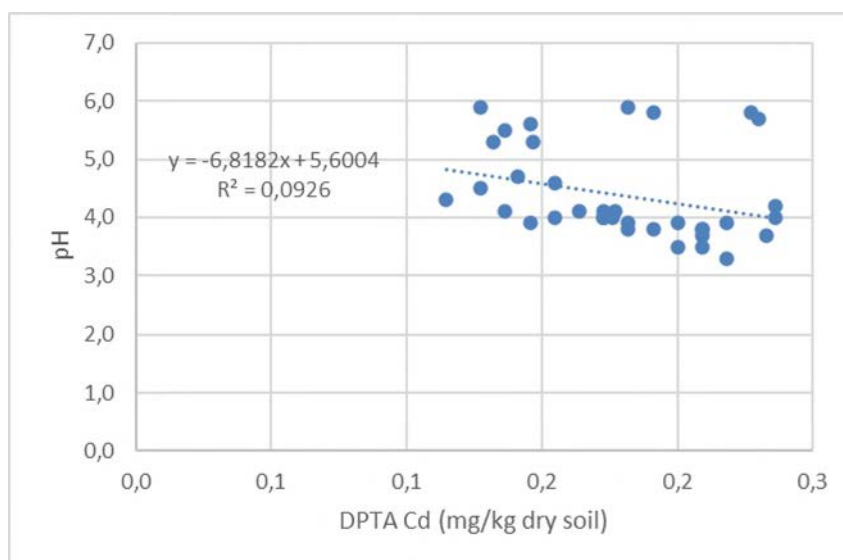
Σχήμα 14. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTACd και pH (2016)

Παρόμοιο με τα προηγούμενα είναι και το αποτέλεσμα του ελέγχου συσχέτισης του έτους 2017, όπου η διαθεσιμότητα σε σίδηρο σχετίζεται σε πολύ σημαντικό βαθμό με τις τιμές pH (Σχ. 15). Σε αυτήν την περίπτωση, η τιμή R^2 ήταν της τάξης του 0,9047, η οποία χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερος υψηλή.

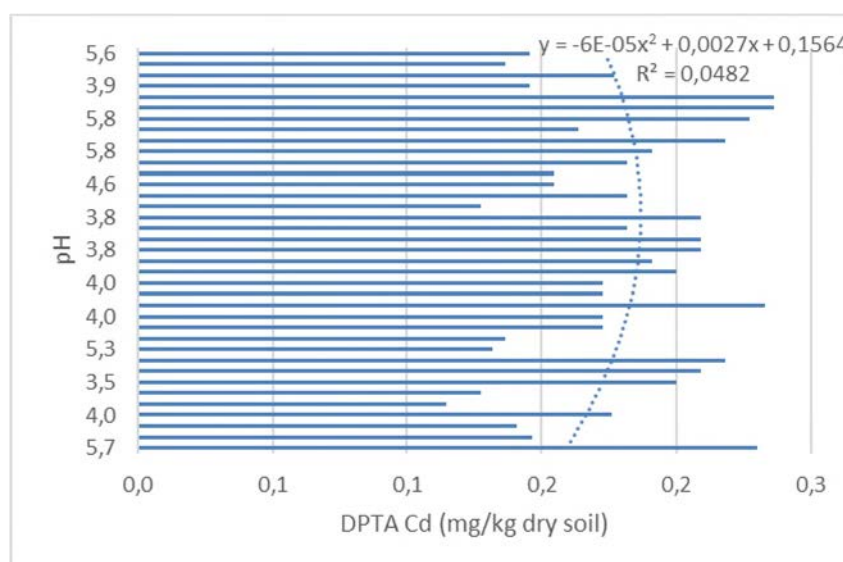


Σχήμα 15. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και pH (2017)

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και κατά το έτος 2017, οι συγκεντρώσεις σε κάδμιο δεν παρουσίασαν σημαντική σχέση με τις τιμές pH (Σχ. 16). Η τιμή R^2 υπολογίστηκε ως 0,0926, ένας αριθμός που δεν μπορεί να υποστηρίξει την αλληλεξάρτηση των δύο μεταβλητών. Το Σχήμα 17 επιβεβαιώνει το προηγούμενο αποτέλεσμα.



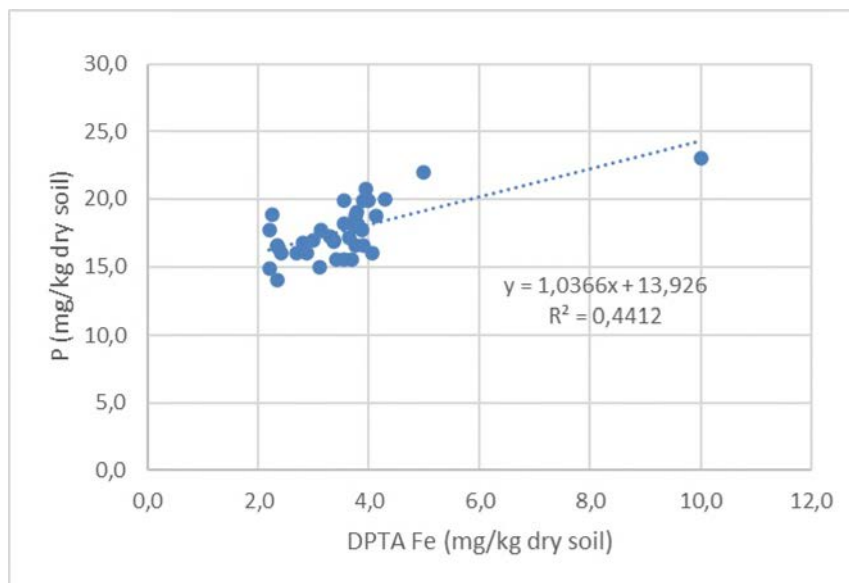
Σχήμα 16. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και pH (2017)



Σχήμα 17. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και pH (2017)

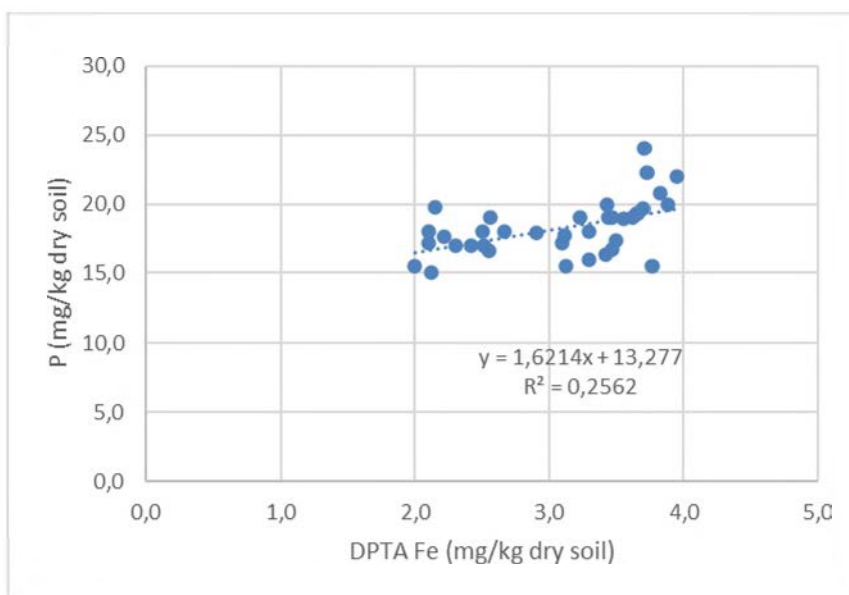
3.3.2. Συγκέντρωση φωσφόρου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Επόμενη παράμετρος που διερευνάται ως επιδραστικός παράγοντας ως προς τη διαθεσιμότητα τοξικών στοιχείων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, είναι η εντατική χρήση λιπασμάτων από τον άνθρωπο. Πιο συγκεκριμένα, τα φωσφορικά λιπάσματα, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, και ειδικά του καδμίου. Όπως μαρτυρεί το Σχήμα 18, οι συγκεντρώσεις σιδήρου το έτος 2013 συσχετίζονται σε ικανοποιητικό επίπεδο με τις συγκεντρώσεις φωσφόρου όσον αφορά τις υπό μελέτη περιοχές. Χαρακτηριστική είναι η τιμή του R^2 , η οποία υπολογίστηκε σε 0,4412.



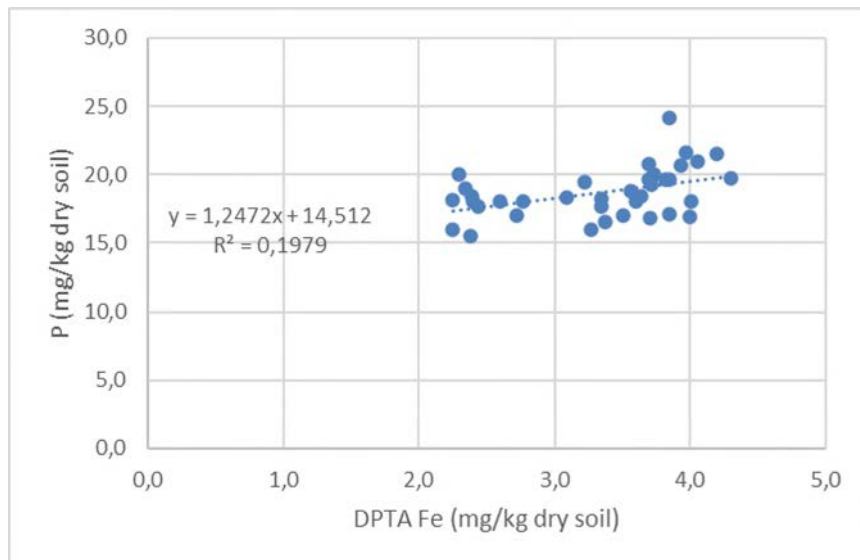
Σχήμα 18. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και P (2013)

Σχετικά χαμηλή κι οριακά αποδεκτή παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων φωσφόρου και των αντίστοιχων σιδήρου, κατά το έτος 2014. Όπως παραθέτει το Σχήμα 19, ο βαθμός συσχέτισης των προαναφερθέντων μεταβλητών εντοπίστηκε ως $R^2 = 0,2562$.

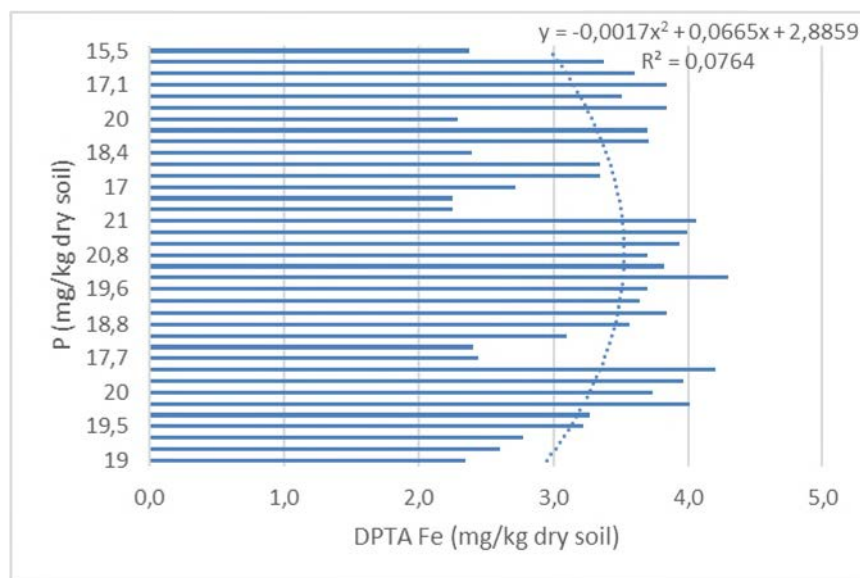


Σχήμα 19. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και P (2014)

Αρκετά χαμηλή φανερώνεται και η συσχέτιση των δύο μεταβλητών, όσον αφορά το έτος 2015. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το Σχήμα 20, το R^2 ισούται με 0,1979, μια τιμή εξαιρετικά οριακή, γεγονός που δεν επιβεβαιώνει την αλληλεξάρτηση ανάμεσα σε συγκεντρώσεις σιδήρου και φωσφόρου. Το Σχήμα 21, στηρίζει το προαναφερθέν αποτέλεσμα.

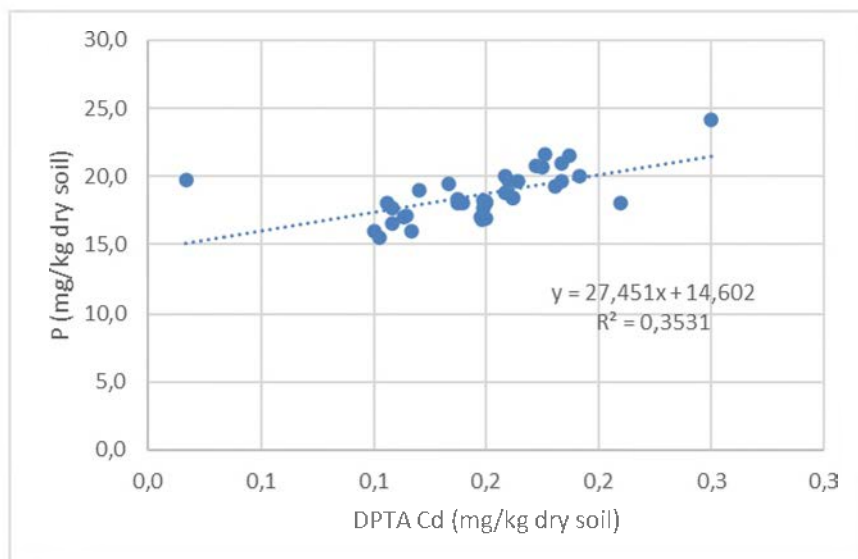


Σχήμα 20. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και P (2015)



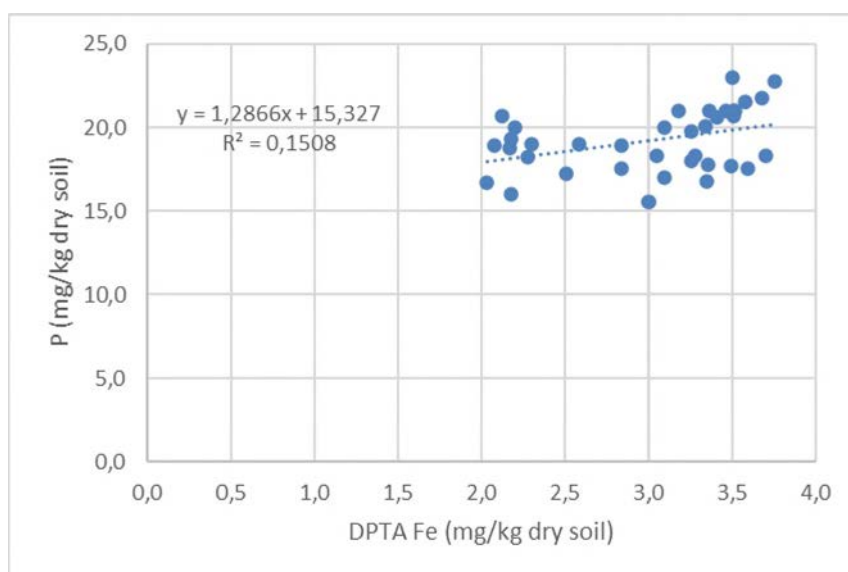
Σχήμα 21. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και P (2015)

Η συσχέτιση μεταξύ της διαθεσιμότητας του καδμίου και των συγκεντρώσεων του φωσφόρου, κατά το έτος 2015, κατεδείχθη σημαντική ως προς έναν ικανοποιητικό βαθμό (Σχ. 22). Ειδικότερα, η σχέση των δύο μεταβλητών είχε τη μορφή $R^2 = 0,3531$, η οποία επιβεβαιώνει την ύπαρξη αλληλεξάρτησης ανάμεσά τους.



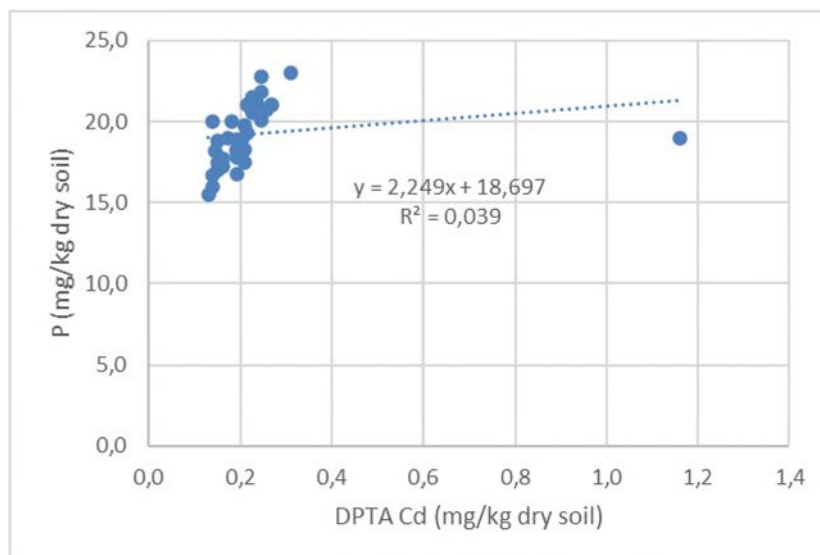
Σχήμα 22. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και P (2015)

Το Σχήμα 23 περιγράφει τη στατιστική σχέση των συγκεντρώσεων σιδήρου και φωσφόρου, κατά το έτος 2016. Το R^2 ισούται με 0,1508, μια τιμή αρκετά χαμηλή, που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ χαμηλής κι οριακής σχέσης μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών.



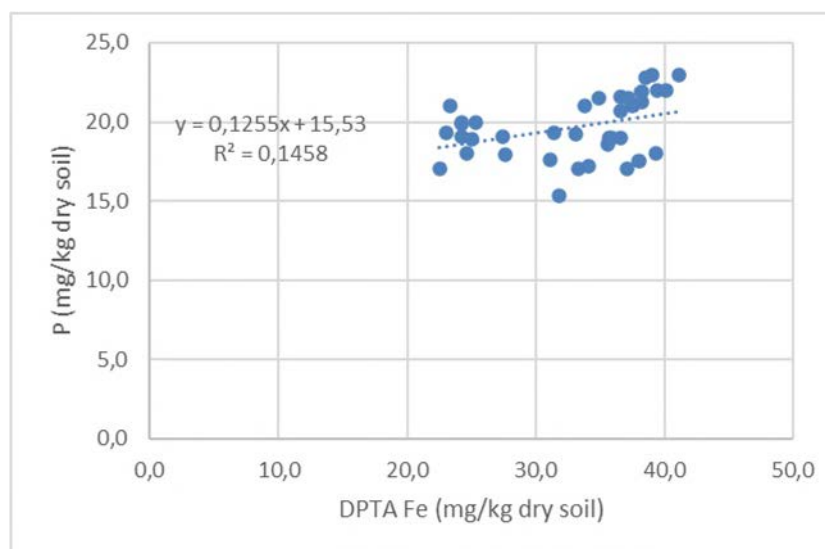
Σχήμα 23. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPAFe$ και P (2016)

Κατά το ίδιο έτος, η διαθεσιμότητα του καδμίου δεν παρουσιάζει σημαντικού επιπέδου στατιστική σχέση με τις συγκεντρώσεις φωσφόρου, όπως επισημαίνει το Σχήμα 24. Χαρακτηριστικά, το R^2 ισούται με 0,0390, γεγονός που δεν επιβεβαιώνει την ύπαρξη σχέσης ανάμεσα στα εν λόγω χημικά στοιχεία.



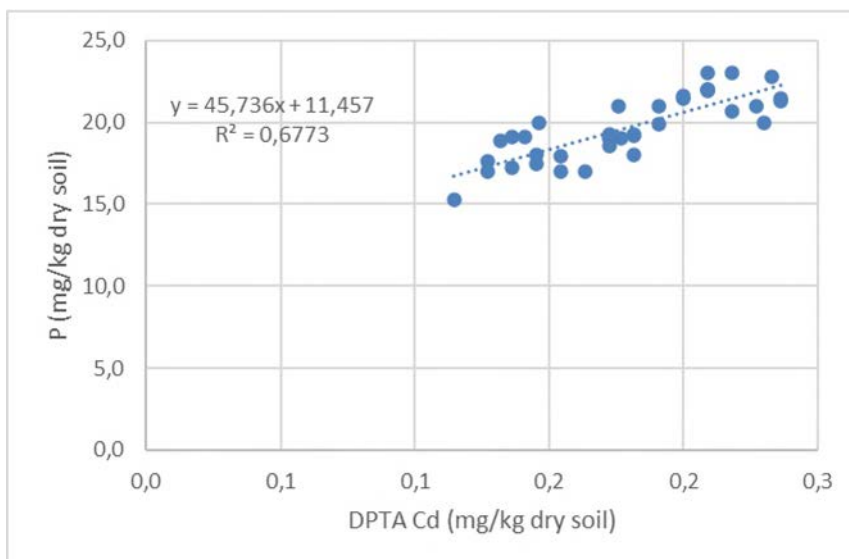
Σχήμα 24. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTACd$ και P (2016)

Επίσης χαμηλή αποδεικνύεται η σχέση μεταξύ σιδήρου και φωσφόρου, κατά το έτος 2017, όπως και κατά τα προηγούμενα, με εξαίρεση το 2013. Σε αυτήν την περίπτωση, η τιμή του R^2 υπολογίστηκε σε 0,1458, μια τιμή πολύ οριακή, γεγονός που μεταφράζεται στην ύπαρξη μιας πολύ χαμηλής συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών αυτών (Σχ. 25).

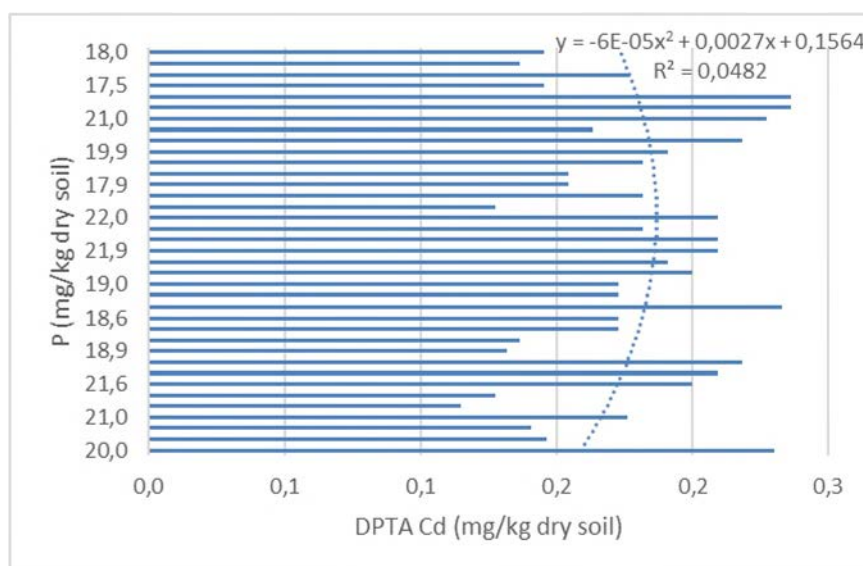


Σχήμα 25. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και P (2017)

Τέλος, ανιχνεύεται μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων καδμίου και φωσφόρου, αναφορικά με το έτος 2017, σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 26. Πιο συγκεκριμένα, το R^2 υπολογίστηκε σε 0,6773, μια τιμή αρκετά υψηλή, που επιβεβαιώνει το παραπάνω αποτέλεσμα, το οποίο υποστηρίζεται κι από το Σχήμα 27.



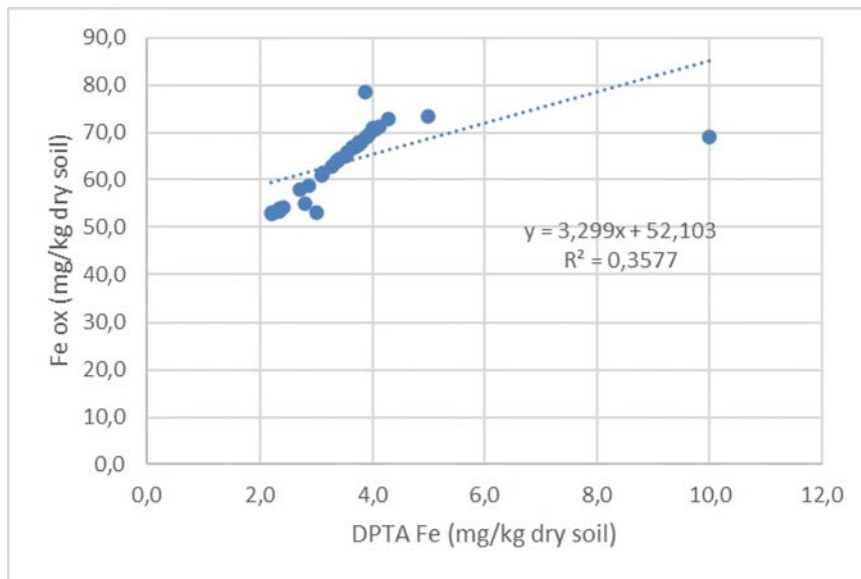
Σχήμα 26. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και P (2017)



Σχήμα 27. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και P (2017)

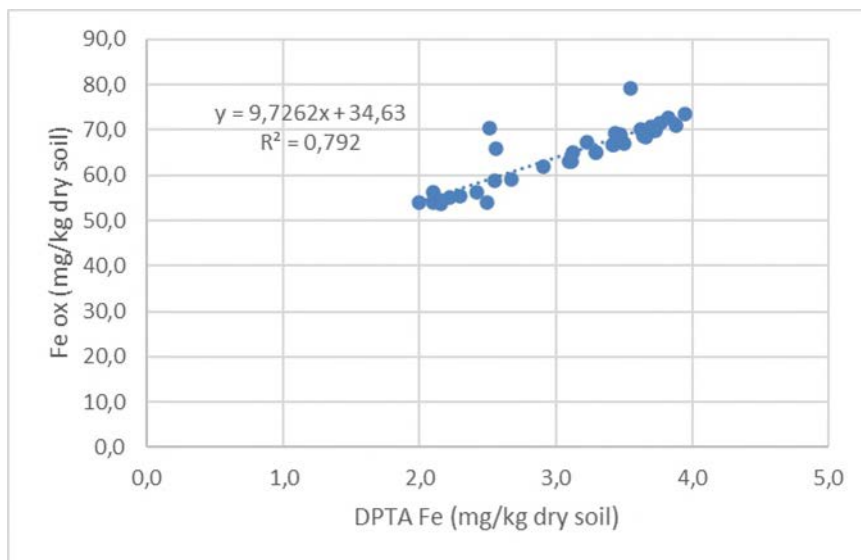
3.3.3. Συγκέντρωση οξειδίων του σιδήρου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Μία ακόμη βασική παράμετρος που φαίνεται ότι επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη, και συγκεκριμένα σ' αυτά της Θεσσαλίας, είναι τα οξείδια σιδήρου. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, όταν τα οξείδια σιδήρου είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα έδαφος, οι πιθανότητες σ' αυτό το έδαφος να υπάρχει υψηλή διαθεσιμότητα σε βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερος αυξημένες. Ειδικότερα, στο Σχήμα 28 διαφαίνεται ένα ικανοποιητικό επίπεδο συσχέτισης ανάμεσα στη διαθεσιμότητα σε σίδηρο και στις συγκεντρώσεις οξειδίων σιδήρου, σχετικά με το έτος 2013. Σ' αυτήν την περίπτωση, το R^2 έχει υπολογιστεί σε 0,3577.



Σχήμα 28. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Fe_{ox} (2013)

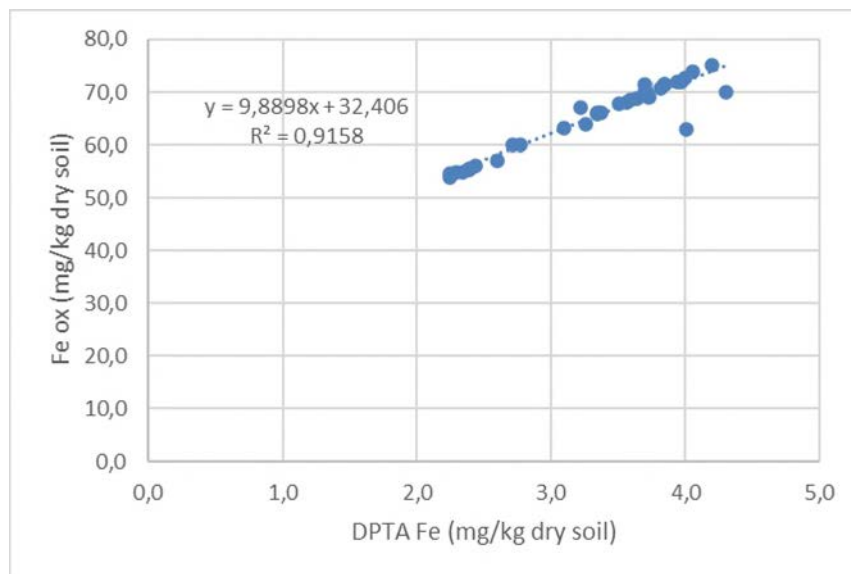
Όσον αφορά το έτος 2014, ανιχνεύεται μια ισχυρή στατιστική σχέση μεταξύ των δύο προαναφερθέντων μεταβλητών, όπως ισχυρίζεται το Σχήμα 29. Χαρακτηριστικά, το R^2 ισούται με 0,7920, μια τιμή αρκετά υψηλή, που επιβεβαιώνει την ύπαρξη ισχυρής συσχέτισης ανάμεσα στις συγκεντρώσεις οξειδίων του σιδήρου και στη διαθεσιμότητα του χημικού στοιχείου του σιδήρου.



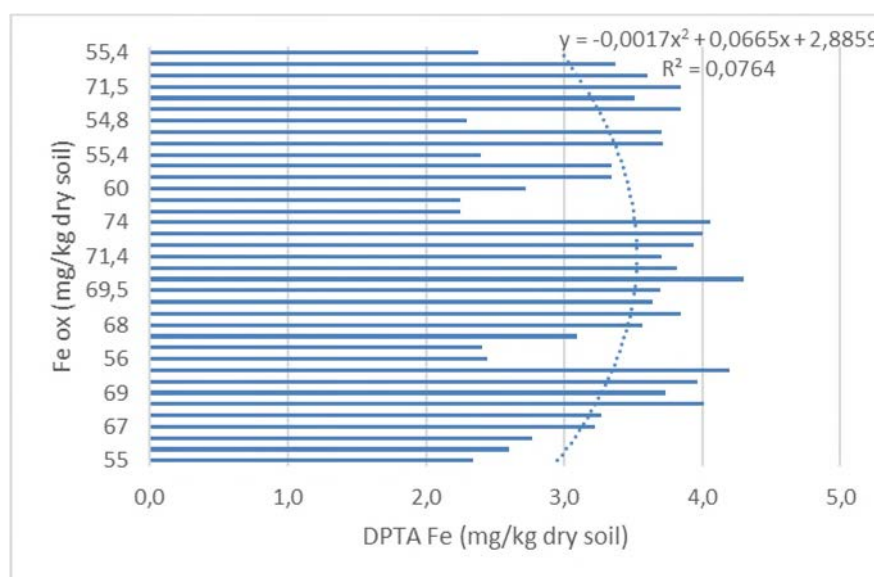
Σχήμα 29. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Fe_{ox} (2014)

Όπως και κατά τα προηγούμενα χρόνια, έτσι και το έτος 2015, η σχέση μεταξύ οξειδίων του σιδήρου και διαθεσιμότητας σιδήρου παρουσιάζεται σημαντική. Στην περίπτωση αυτή, εντούτοις, η τιμή R^2 υπολογίστηκε σε 0,9158, η οποία είναι πάρα πολύ

υψηλή, γεγονός που μαρτυρά μια πολύ ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των δύο μεταβλητών (Σχ. 30). Προς επίρρωση των προαναφερθέντων, παρατίθεται και το Σχήμα 31.

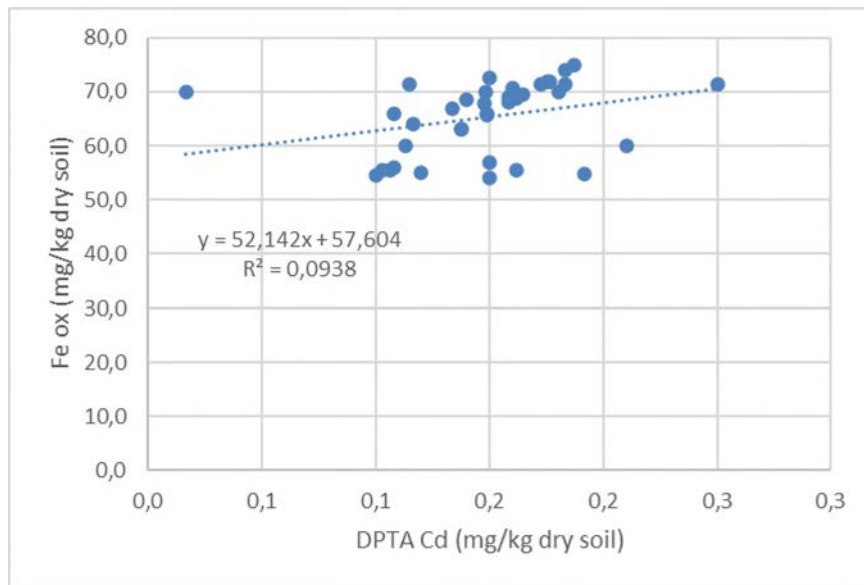


Σχήμα 30. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Fe_{ox} (2015)



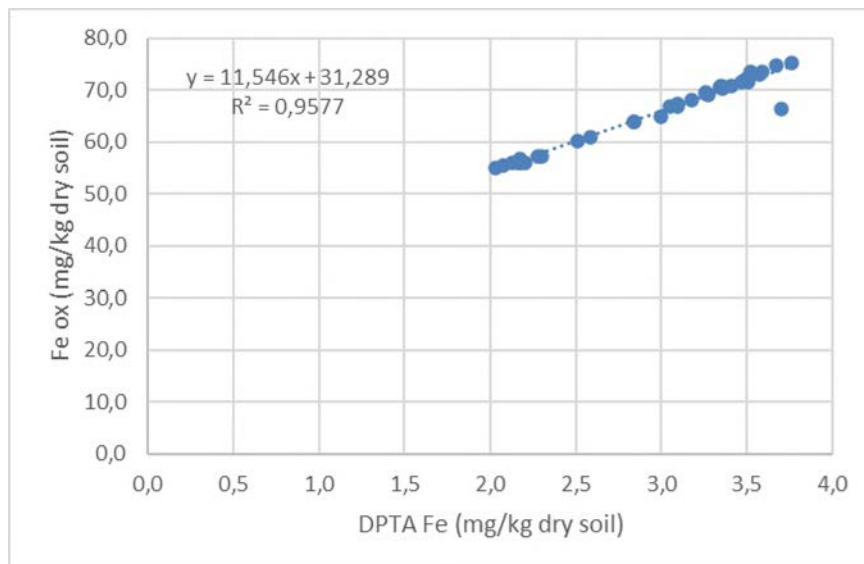
Σχήμα 31. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Fe_{ox} (2015)

Σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις σιδήρου στα υπό μελέτη εδάφη, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις καδμίου δεν συσχετίζονται σε σημαντικό βαθμό με την ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου στα εδάφη αυτά, κατά το έτος 2015. Συγκεκριμένα, το R^2 εντοπίστηκε αρκετά χαμηλό (0,0938), εύρημα που δεν μπορεί να υποστηρίξει τη σχέση των δύο αυτών μεταβλητών (Σχ. 32).



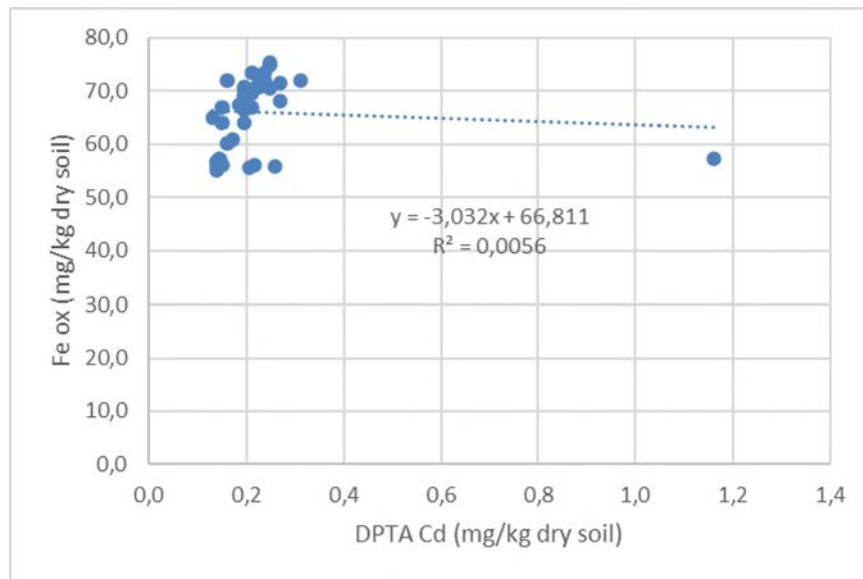
Σχήμα 32. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTACd$ και Fe_{ox} (2015)

Η διαθεσιμότητα σιδήρου, όσον αφορά το έτος 2016, παρουσιάζει έναν εξαιρετικά υψηλό συντελεστή συσχέτισης με τη συγκέντρωση οξειδίων σιδήρου στα εν λόγω εδάφη, γεγονός που αποτυπώνεται με μια πολύ υψηλή τιμή R^2 που προσεγγίζει τη μονάδα(0,9577). Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει μία υψηλού βαθμού αλληλεξάρτηση ανάμεσα στις δύο αυτές μεταβλητές (Σχ. 33).

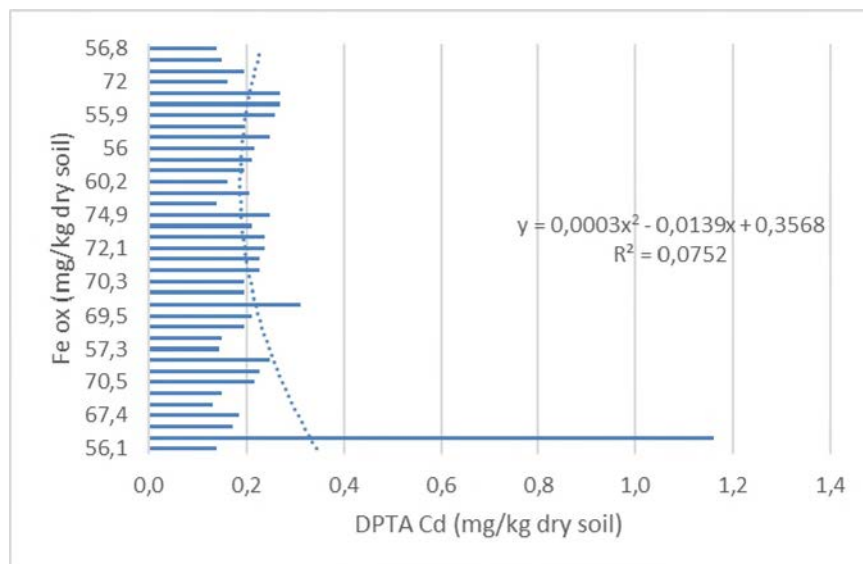


Σχήμα 33. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Fe_{ox} (2016)

Κατά το ίδιο έτος, δεν ανιχνεύεται σημαντικός συσχετισμός ανάμεσα στα οξείδια σιδήρου και στη διαθεσιμότητα του καδμίου στα γεωργικά εδάφη που μελετήθηκαν (Σχ. 34). Ο συντελεστής R^2 εντοπίστηκε πολύ χαμηλός(0,0056), ενώ το εύρημα αυτό υποστηρίζει και το Σχήμα 35.

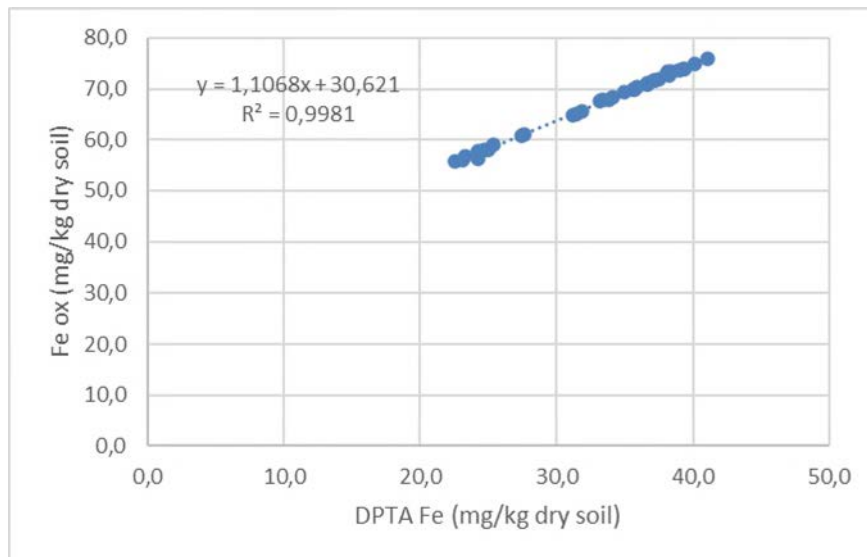


Σχήμα 34. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών *DTPACd* και *Feox* (2016)



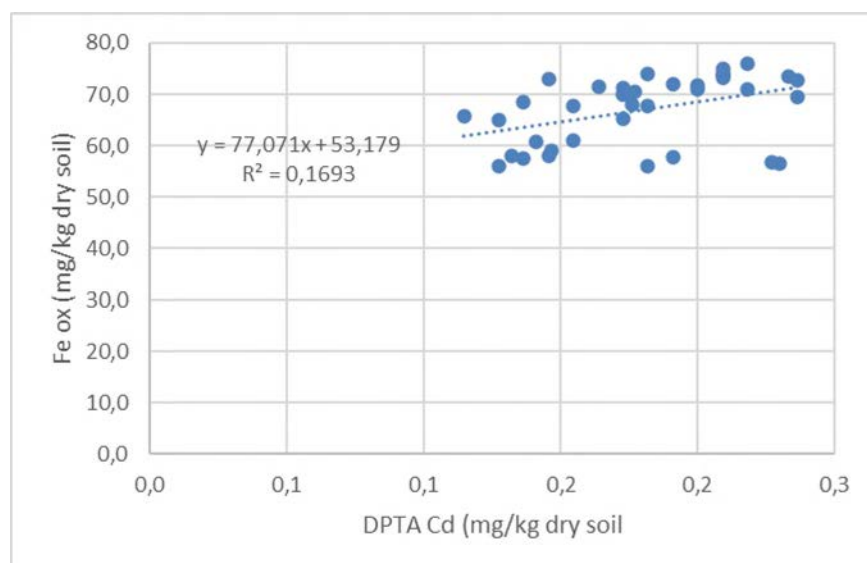
Σχήμα 35. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών *DTPACd* και *Feox* (2016)

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 36, η διαθεσιμότητα σε σίδηρο παρουσιάζει ένα εξαιρετικό επίπεδο συσχέτισης με τη συγκέντρωση οξειδίων σιδήρου, αναφορικά με το έτος 2017. Η τιμή του R^2 υπολογίστηκε σε 0,9981, η οποία είναι ιδιαίτερος υψηλή, προσεγγίζοντας τη μονάδα. Το εύρημα αυτό καταδεικνύει την αλληλεξάρτηση των δύο παραπάνω μεταβλητών.



Σχήμα 36. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPAFe$ και Fe_{ox} (2017)

Τέλος, κατά το ίδιο έτος, οι συγκεντρώσεις καδμίου επιδεικνύουν μία οριακά σημαντική συσχέτιση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των οξειδίων του σιδήρου. Πιο χαρακτηριστικά, ο συντελεστής R^2 ισούται με 0,1693, τιμή σχετικά χαμηλή αλλά αποδεκτή (Σχ. 37).

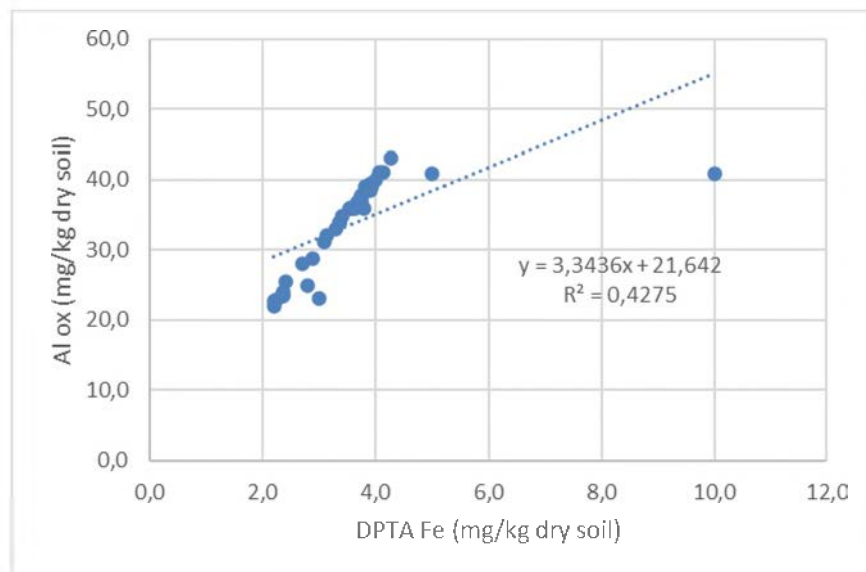


Σχήμα 37. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και Fe_{ox} (2017)

3.3.4. Συγκέντρωση οξειδίων του αργιλίου και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

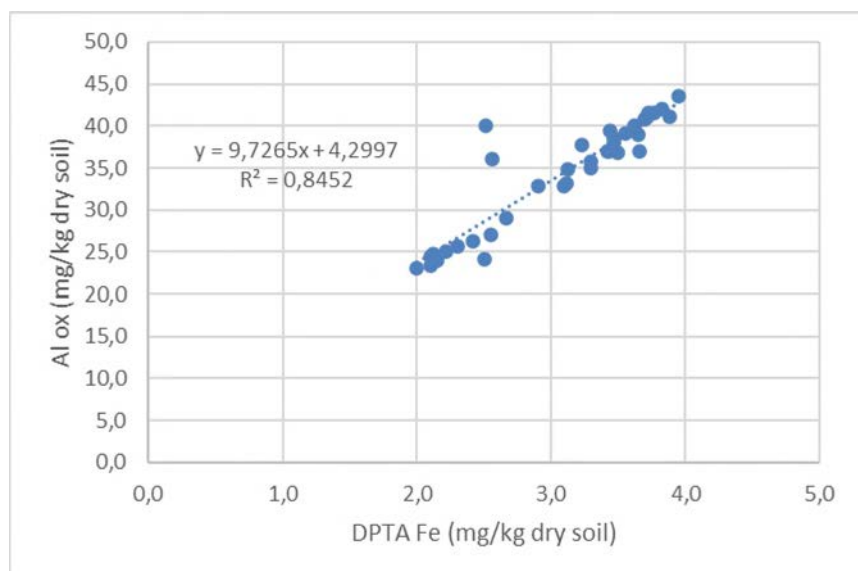
Εκτός από τα οξείδια του σιδήρου, τα αντίστοιχα οξείδια του αργιλίου ασκούν κι αυτά, με τη σειρά τους, επιρροή στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Ειδικότερα, η συγκέντρωση των οξειδίων αργιλίου συσχετίζεται κατά έναν ικανοποιητικό βαθμό με τη διαθεσιμότητα σιδήρου στις περιοχές αυτές, όσον

αφορά το έτος 2013, καθώς η τιμή R^2 υπολογίστηκε σε 0,4275, γεγονός που φανερώνει μία αλληλεξάρτηση ανάμεσα στις δύο αυτές μεταβλητές (Σχ. 38).

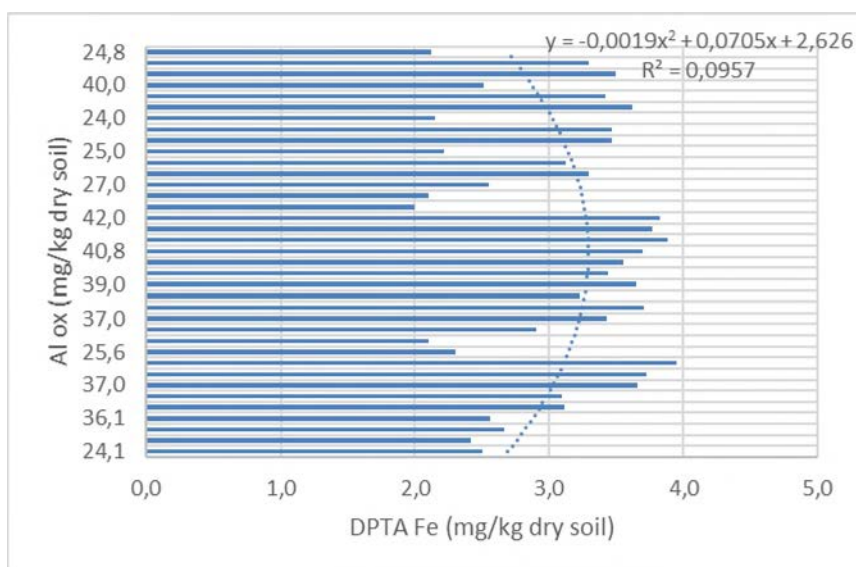


Σχήμα 38. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Al_{ox} (2013)

Σχετικά με το έτος 2014, εντοπίζεται μια πολύ δυνατή συσχέτιση μεταξύ των δύο προαναφερθέντων μεταβλητών. Συγκεκριμένα, το R^2 παρείχε μια τιμή της τάξης του 0,8452, η οποία είναι ιδιαίτερος υψηλή (Σχ. 39). Το Σχήμα 40 επιβεβαιώνει το παραπάνω εύρημα.

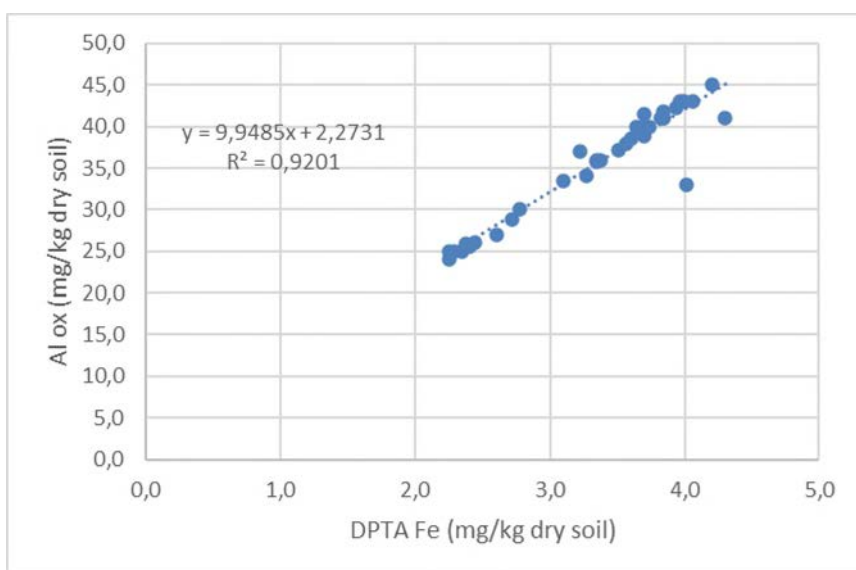


Σχήμα 39. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και Al_{ox} (2014)



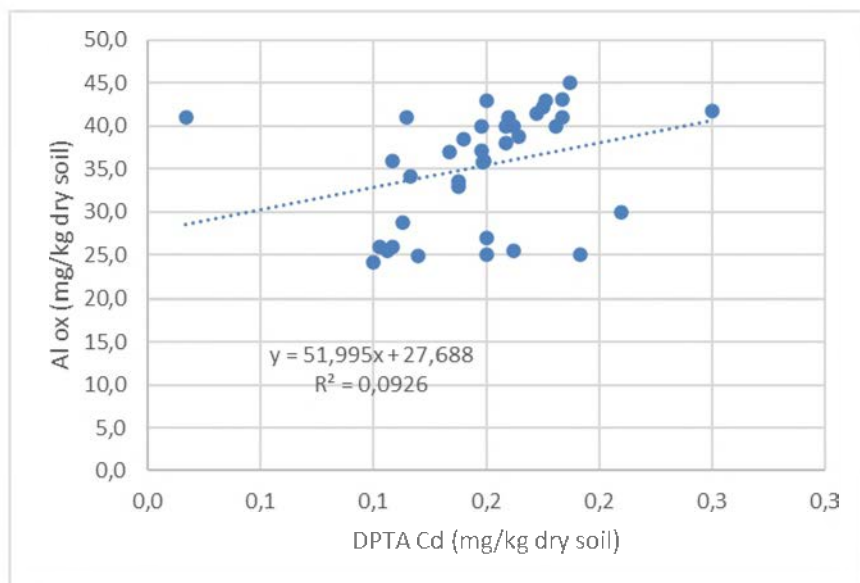
Σχήμα 40. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTAFe και Alox (2014)

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και κατά το έτος 2015, η διαθεσιμότητα του σιδήρου συσχετίζεται σημαντικά με τις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αργιλίου, σύμφωνα με το Σχήμα 41. Πιο συγκεκριμένα, το R^2 υπολογίστηκε σε 0,9201, μια τιμή πολύ υψηλή, που αποδεικνύει την προαναφερθείσα σχέση.



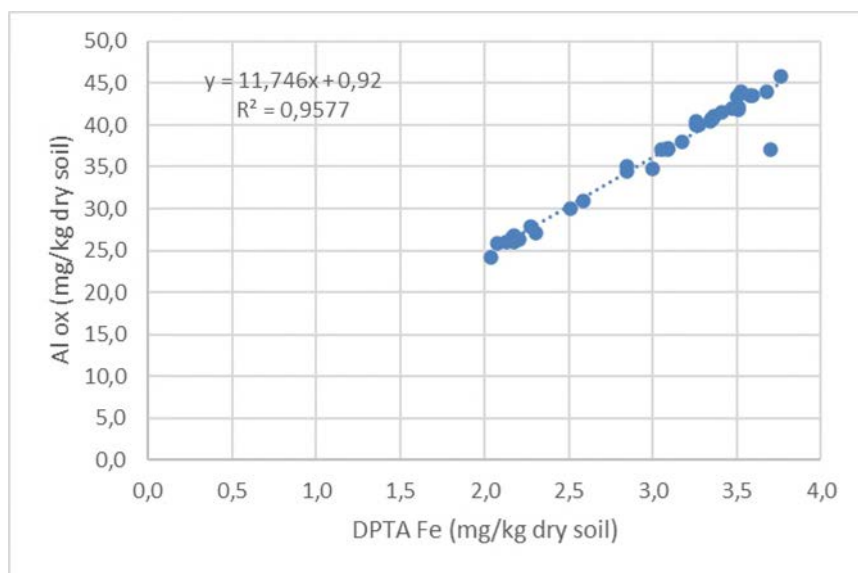
Σχήμα 41. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTAFe και Alox (2015)

Κατά το ίδιο έτος, η διαθεσιμότητα σε κάδμιο δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική σχέση με τα οξείδια αργιλίου, όπως ισχυρίζεται το Σχήμα 42. Πιο αναλυτικά, το R^2 παρείχε μια τιμή της τάξης του 0,0926, ένα εύρημα ανίσχυρο ως προς την ύπαρξη συσχέτισης των δύο μεταβλητών.



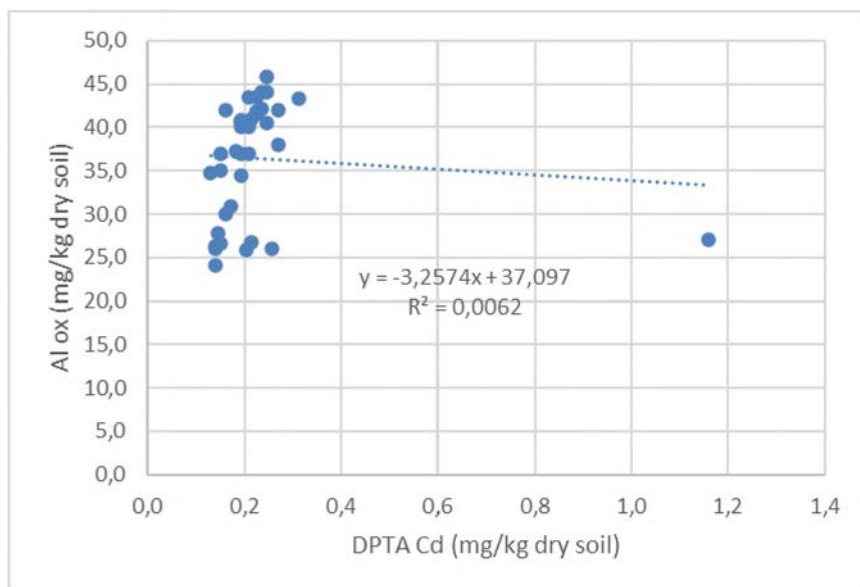
Σχήμα 42. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTACd$ και $Alox$ (2015)

Οι μετρήσεις του 2016 κατέδειξαν μια πολύ ισχυρή σχέση ανάμεσα σε οξειδία αργιλίου και διαθεσιμότητα σε σίδηρο, γεγονός που αντικατοπτρίζεται σε μία πολύ υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 , η οποία υπολογίστηκε σε 0,9577 (Σχ. 43). Συμπερασματικά, προκύπτει μία πολύ δυνατή αλληλεξάρτηση μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών, όσον αφορά τα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας.

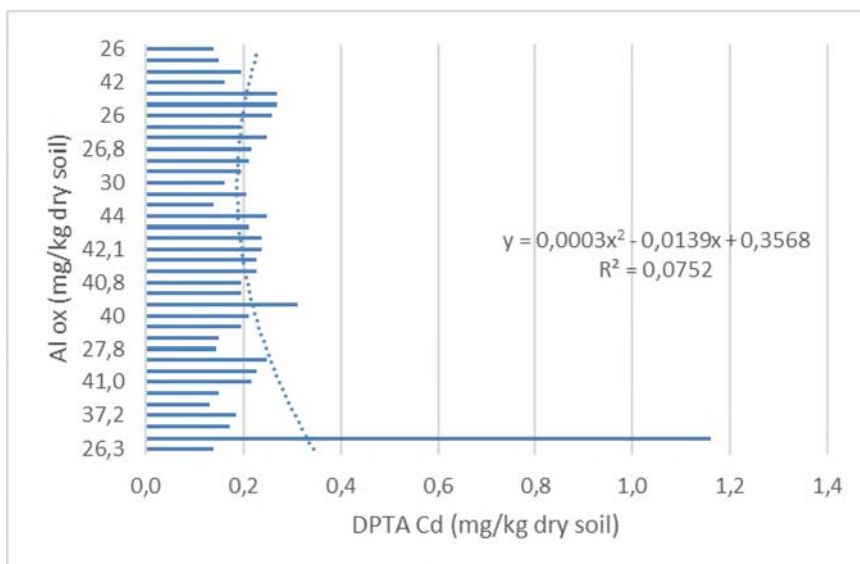


Σχήμα 43. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DPTAFe$ και $Alox$ (2016)

Καμία σημαντική σχέση δεν ανιχνεύεται μεταξύ συγκεντρώσεων καδμίου κι οξειδίων αργιλίου, όπως διαφαίνεται από το Σχήμα 44. Χαρακτηριστικότερα, το R^2 παρουσίασε μια ιδιαιτέρως χαμηλή τιμή, της τάξης του 0,0062. Επίσης, τα δεδομένα του Σχήματος 45 συνηγορούν στο παραπάνω συμπέρασμα.

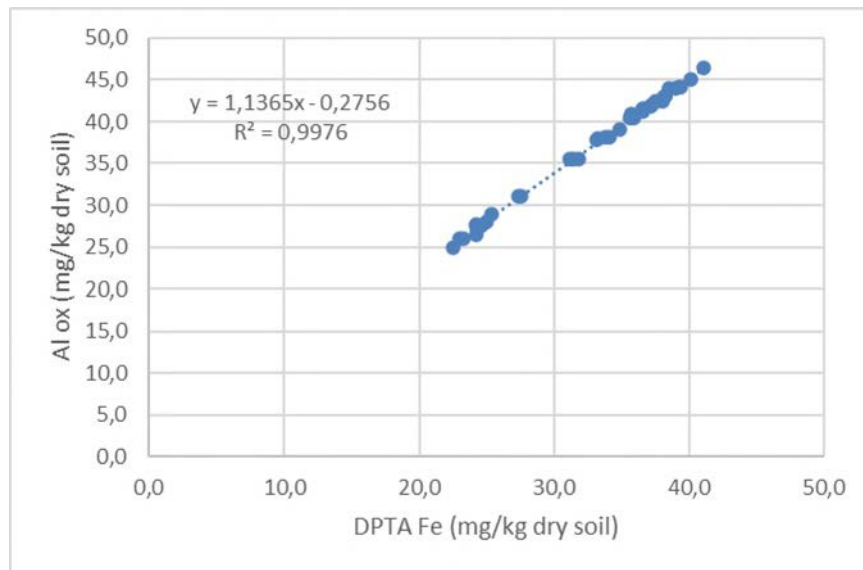


Σχήμα 44. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και $Alox$ (2016)



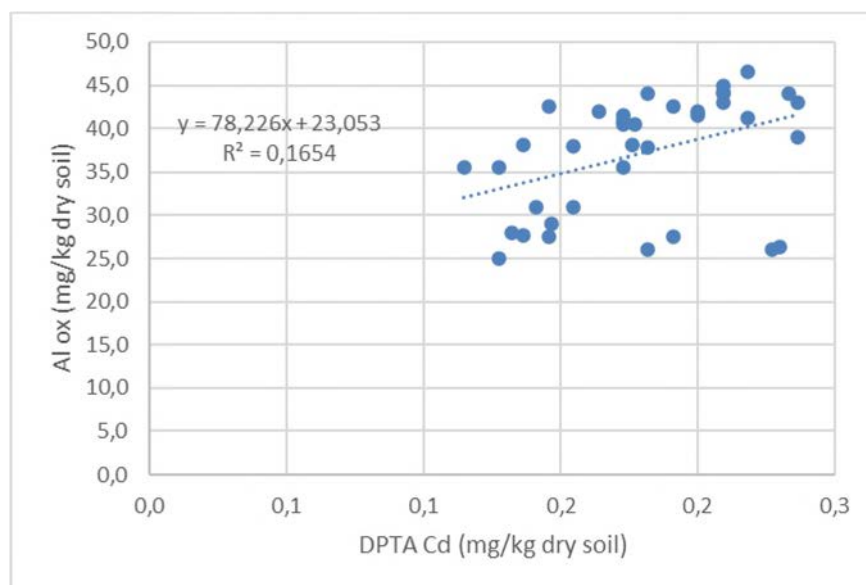
Σχήμα 45. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών $DTPACd$ και $Alox$ (2016)

Όπως και στα προγενέστερα έτη, έτσι και το 2017, η διαθεσιμότητα σιδήρου και η συγκέντρωση οξειδίων αργιλίου έχουν να επιδείξουν σημαντική συσχέτιση. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής R^2 παρείχε μια εξαιρετικά υψηλή τιμή (0,9976), η οποία προσεγγίζει, μάλιστα, τη μονάδα (Σχ. 46). Το γεγονός αυτό μεταφράζεται ως μία πολύ ισχυρή ένδειξη αλληλεξάρτησης ανάμεσα στις δύο αυτές μεταβλητές.



Σχήμα 46. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTAFe και Alox (2017)

Τέλος, κατά το ίδιο έτος, η διαθεσιμότητα σε κάδμιο συσχετίζεται σημαντικά σε οριακό επίπεδο με τη συγκέντρωση οξειδίων αργιλίου, όπως επισημαίνει το Σχήμα 47. Ειδικότερα, το R^2 υπολογίστηκε σε 0,1654, μια τιμή οριακά αποδεκτή, χωρίς, ωστόσο, η συσχέτιση να είναι ιδιαίτερος ισχυρή.

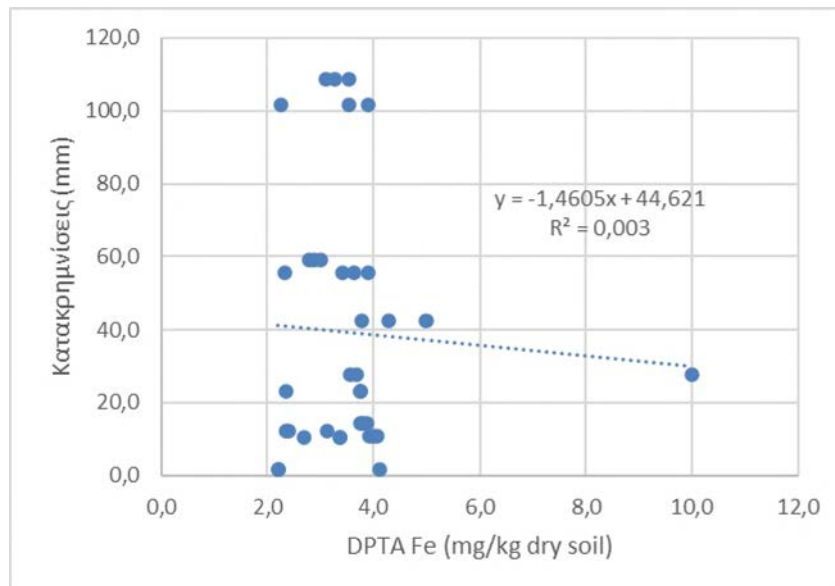


Σχήμα 47. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTACd και Alox (2017)

3.4. Συσχετισμός μεταξύ των φυσικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα

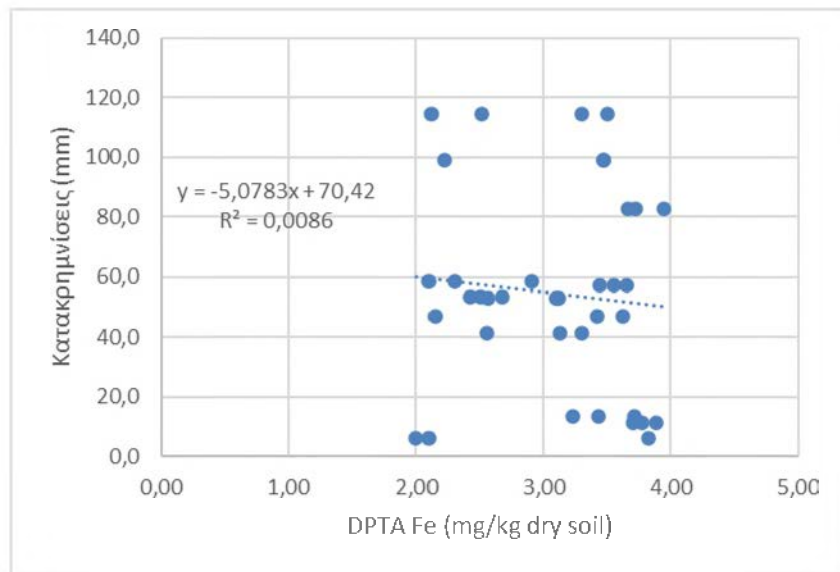
3.4.1. Ύψος κατακρημνίσεων και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Σ' αυτό το σημείο, αφού διερευνήθηκε η συμβολή των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους, θα εξετασθεί ο βαθμός επίδρασης και των φυσικών ιδιοτήτων ως προς τη διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Πρώτη παράμετρος που αξιολογήθηκε ήταν το ύψος κατακρημνίσεων μιας περιοχής, το οποίο, κατά το έτος 2013, δεν συσχετίζεται σημαντικά με τη διαθεσιμότητα σε σίδηρο αναφορικά με τα υπό μελέτη γεωργικά εδάφη. Πιο αναλυτικά, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 παρείχε μια τιμή της τάξης του 0,0030, η οποία χαρακτηρίζεται ως πολύ χαμηλού επιπέδου (Σχ. 48).



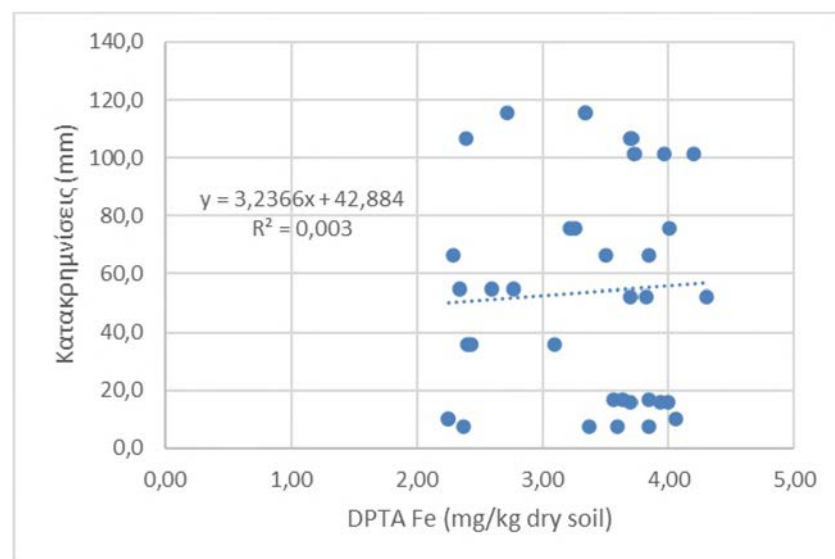
Σχήμα 48. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2013)

Παρόμοιο είναι και το αποτέλεσμα των μετρήσεων, σχετικά με το έτος 2014, όπου και πάλι το R^2 καταδεικνύεται ως ιδιαίτερος χαμηλό, μιας και έλαβε μια τιμή της τάξης του 0,0086 (Σχ. 49). Αυτό το εύρημα μεταφράζεται στη μη ύπαρξη σημαντικού συσχετισμού μεταξύ των συγκεντρώσεων σε σίδηρο και του ύψους κατακρημνίσεων ως προς τα υπό μελέτη γεωργικά εδάφη.

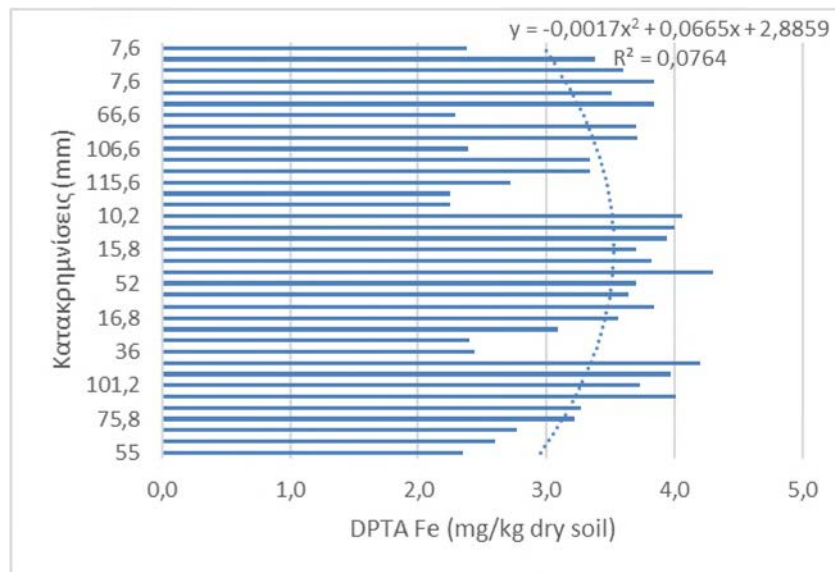


Σχήμα 49. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2014)

Σύμφωνα με το Σχήμα 50, ούτε κατά το έτος 2015 ανιχνεύεται σημαντική συσχέτιση μεταξύ διαθεσιμότητας σε σίδηρο και ύψους κατακρημνίσεων, αφού, και σ' αυτήν την περίπτωση, το R^2 παρουσιάζεται σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα (0,0030). Επιπροσθέτως, το Σχήμα 51 τάσσεται υπέρ του προαναφερθέντος αποτελέσματος.

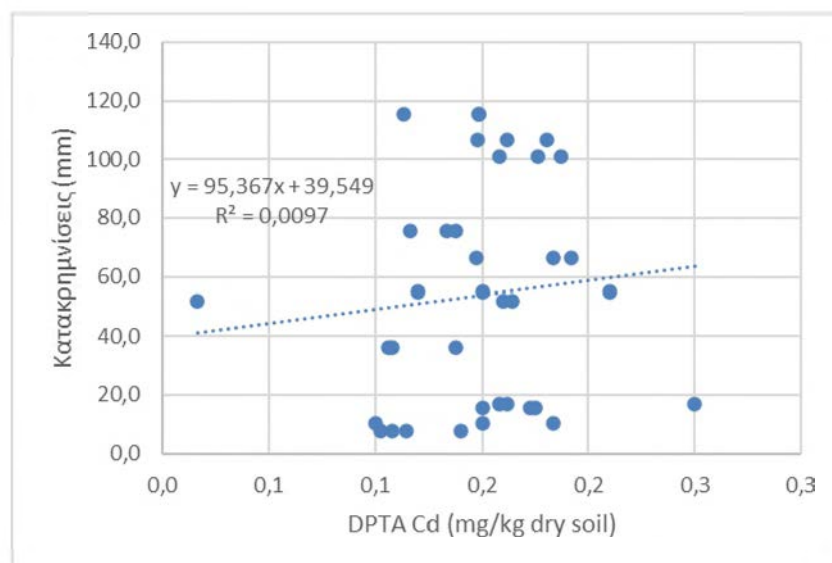


Σχήμα 50. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2015)



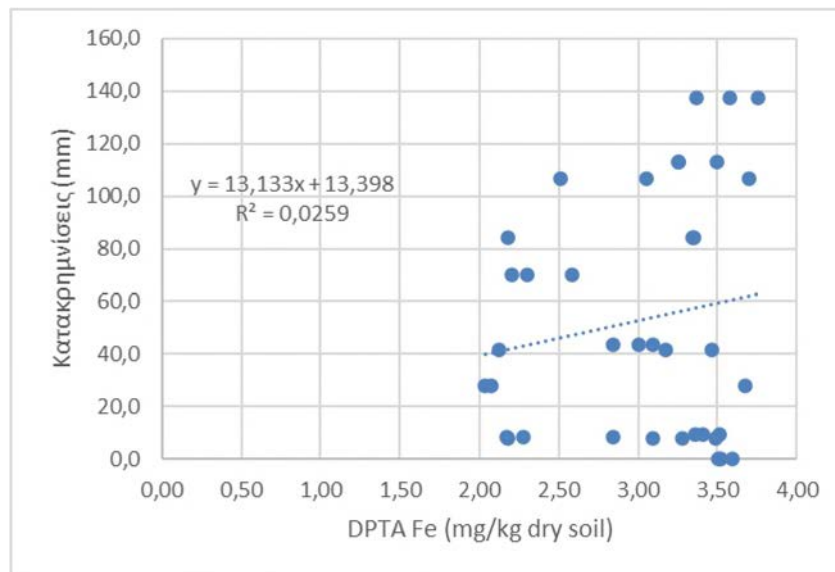
Σχήμα 51. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2015)

Εκτός από τη συγκέντρωση σιδήρου, και η αντίστοιχη του καδμίου, όσον αφορά το έτος 2015, δεν φανερώνει κάποιον συσχετισμό με το ύψος κατακρημνίσεων. Ειδικότερα, ο συντελεστής R^2 υπολογίστηκε σε 0,0097, μια τιμή ιδιαίτερος χαμηλή, όπως προκύπτει από το Σχήμα 52.



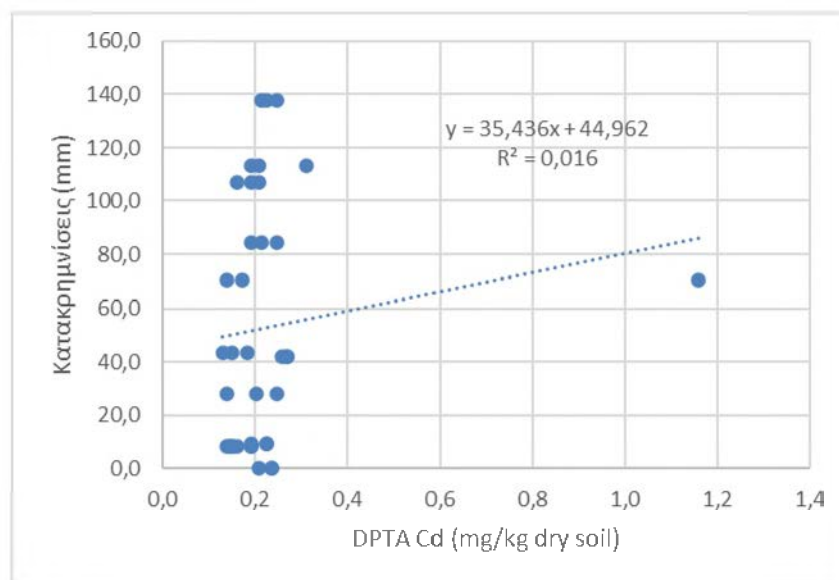
Σχήμα 52. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Κατακρημνίσεις (2015)

Σύμφωνα με το Σχήμα 53, δεν εντοπίζεται καμία στατιστικώς σημαντική σχέση ανάμεσα στο ύψος κατακρημνίσεων και στις συγκεντρώσεις σιδήρου στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας, όσον αφορά το έτος 2016. Συγκεκριμένα, το R^2 έλαβε κι εδώ μια πολύ χαμηλή τιμή (0,0259).

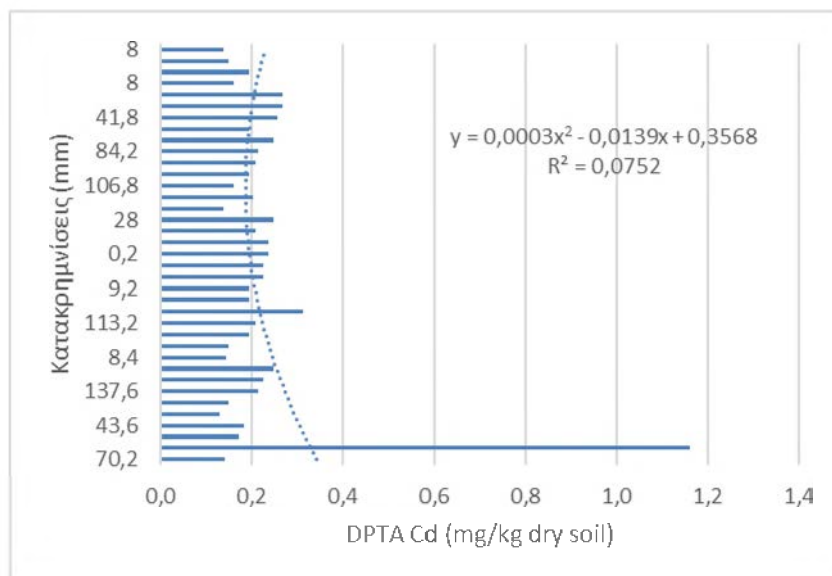


Σχήμα 53. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2016)

Αντίστοιχο είναι και το εύρημα που καταδεικνύει το Σχήμα 54, όπου ο συντελεστής συσχέτισης R^2 υπολογίστηκε σε 0,0160. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει την ανυπαρξία συσχετισμού ανάμεσα στη διαθεσιμότητα σε κάδμιο και στο ύψος κατακρημνίσεων, όσον αφορά το προαναφερθέν έτος. Επιπλέον, το Σχήμα 55 υποστηρίζει το παραπάνω αποτέλεσμα.

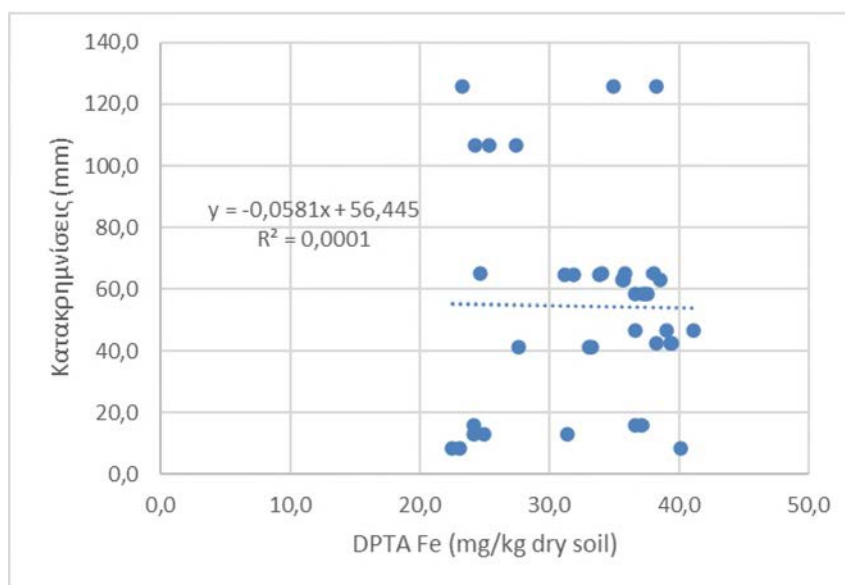


Σχήμα 54. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Κατακρημνίσεις (2016)



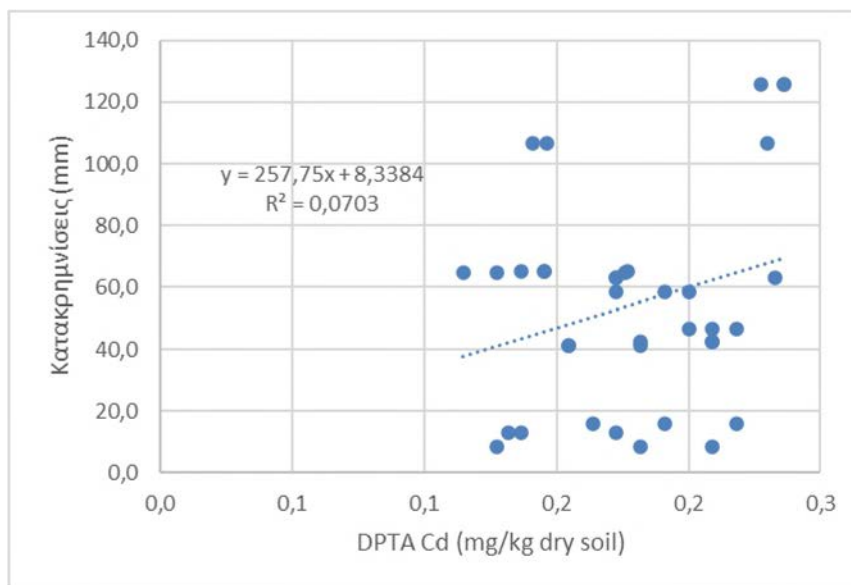
Σχήμα 55. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Κατακρημνίσεις (2016)

Το έτος 2017 δε διαφέρει από τις προηγούμενες χρονολογίες, αφού και σ' αυτήν την περίπτωση, δεν υφίσταται κάποια στατιστικά σημαντική σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων σε σίδηρο και ύψους κατακρημνίσεων. Πιο χαρακτηριστικά, το R^2 έλαβε μια σχεδόν μηδενική τιμή (0,0001), όπως αποτυπώνεται από το Σχήμα 56.



Σχήμα 56. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Κατακρημνίσεις (2017)

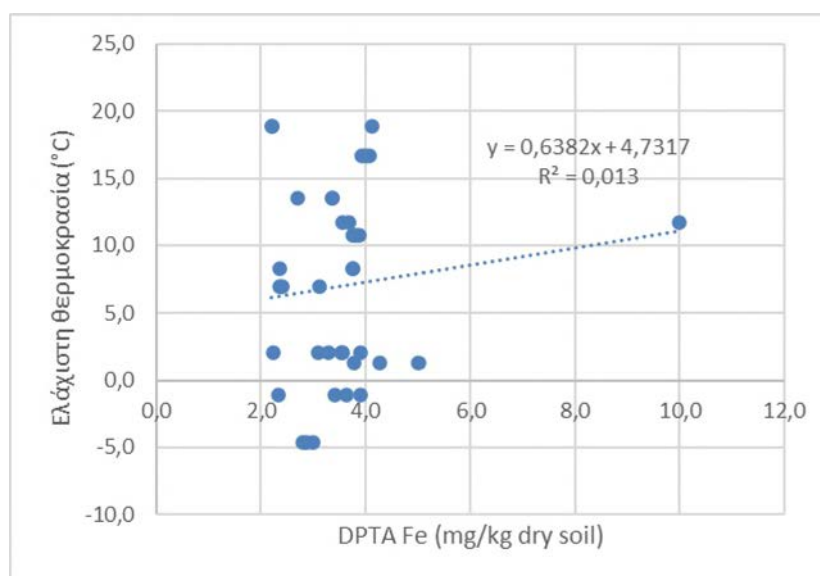
Τέλος, παρόμοιο εύρημα καταδεικνύει και το Σχήμα 57, καθώς η διαθεσιμότητα σε κάδμιο και το ύψος κατακρημνίσεων δεν συσχετίζονται σημαντικά, σχετικά με το ίδιο έτος. Ενδεικτικά, το R^2 χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερος χαμηλό, αφού έλαβε μια τιμή της τάξης του 0,0703.



Σχήμα 57. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Κατακρημνίσεις (2017)

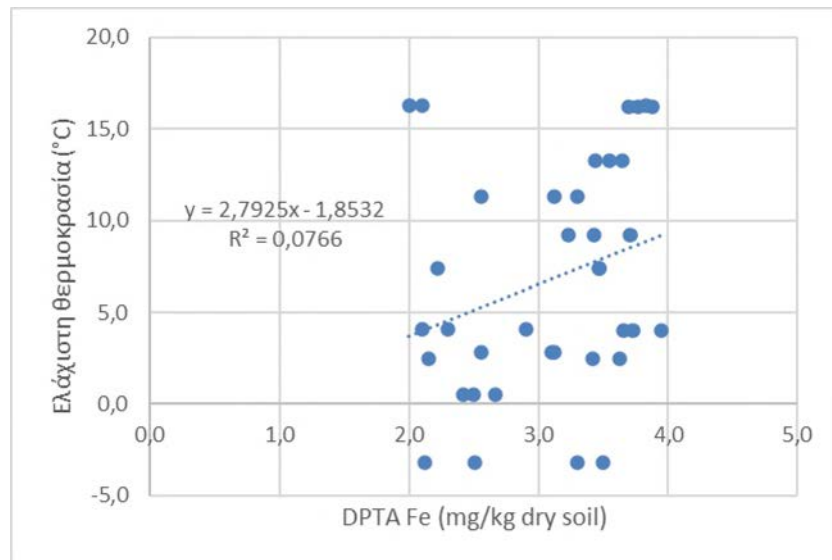
3.4.2. Τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Μία ακόμη παράμετρος που ενδεχομένως να συνδέεται με τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας είναι οι τιμές θερμοκρασίας. Σε πρώτο στάδιο, διερευνάται η πιθανότητα οι τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας ανά έτος να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα υπό μελέτη εδάφη. Πιο συγκεκριμένα, κατά το έτος 2013, η διαθεσιμότητα σε σίδηρο δεν επιδεικνύει στατιστικώς σημαντική σχέση με τις τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας που έλαβαν χώρα στις εν λόγω περιοχές μελέτης. Σύμφωνα με το Σχήμα 58, το R^2 έλαβε μια πολύ χαμηλή τιμή της τάξης του 0,0130.

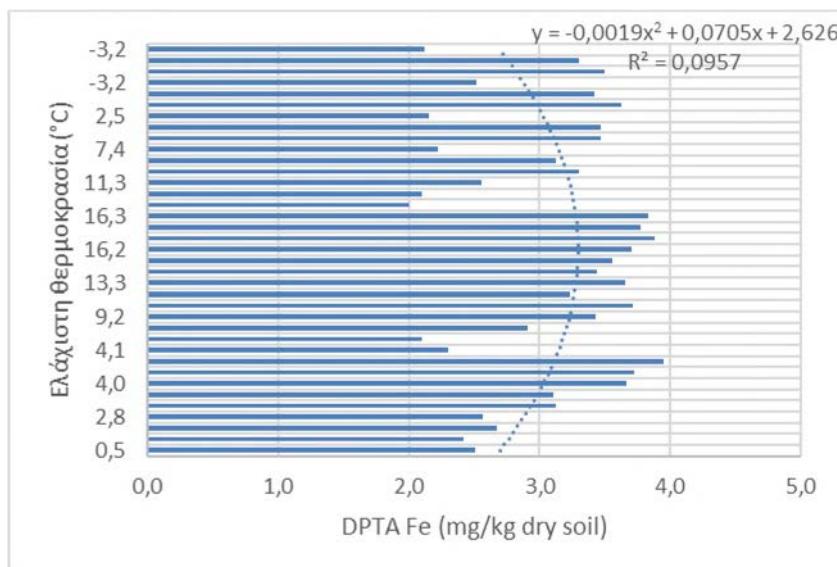


Σχήμα 58. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2013)

Έλλειψη συσχέτισης ανάμεσα στις δύο προαναφερθείσες μεταβλητές υποδηλώνει και το Σχήμα 59, όπου αναπαριστά τις μετρήσεις που διενεργήθηκαν το έτος 2014. Ειδικότερα, το R^2 συγκέντρωσε μια ιδιαιτέρως χαμηλή τιμή (0,0766), η οποία δεν δύναται να υποστηρίξει την ύπαρξη σημαντικής συσχέτισης μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών. Το Σχήμα 60 λειτουργεί με υποστηρικτικό τρόπο ως προς τα προαναφερθέντα αποτελέσματα.



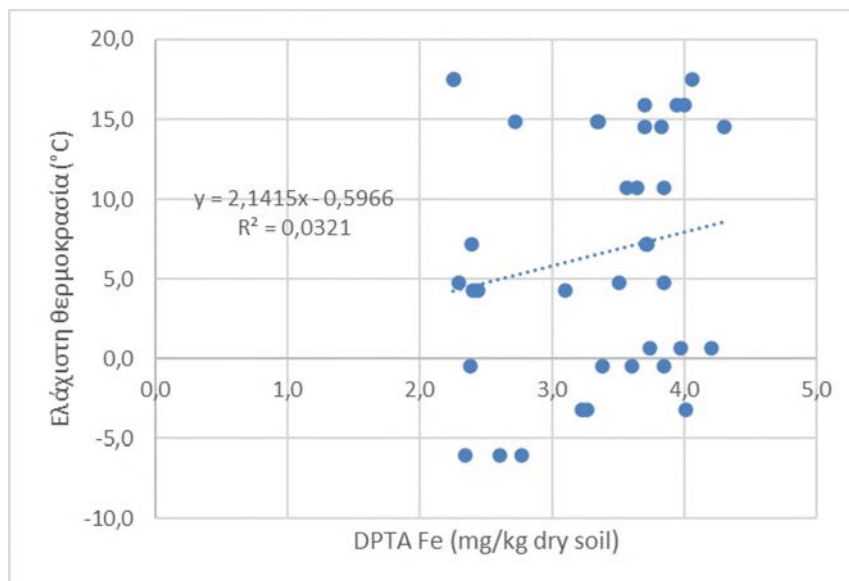
Σχήμα 59. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2014)



Σχήμα 60. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2014)

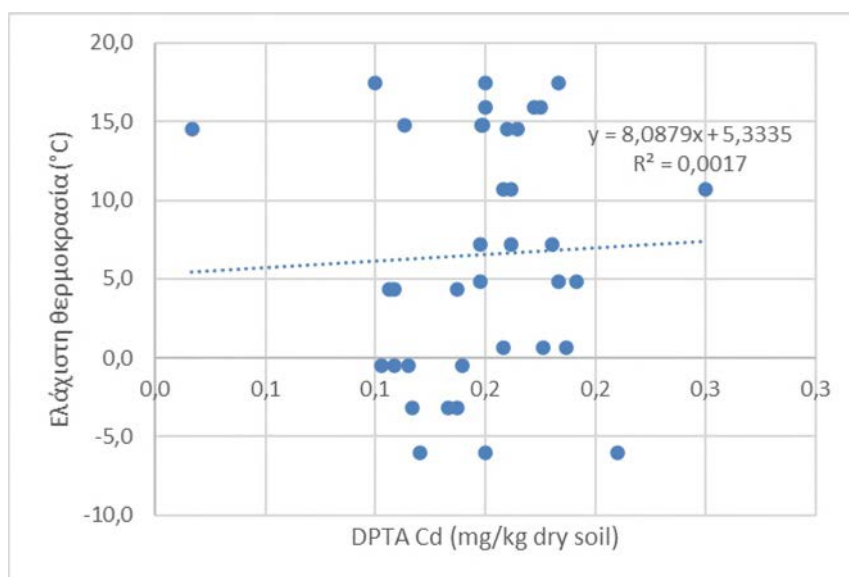
Σύμφωνα με το Σχήμα 61, δεν εντοπίζεται κάποια στατιστικώς σημαντική σχέση μεταξύ διαθεσιμότητας σε σίδηρο και τιμών ελάχιστης θερμοκρασίας, ούτε κατά το

έτος 2015. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνεται από την πολύ χαμηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 , η οποία υπολογίστηκε σε 0,0321.



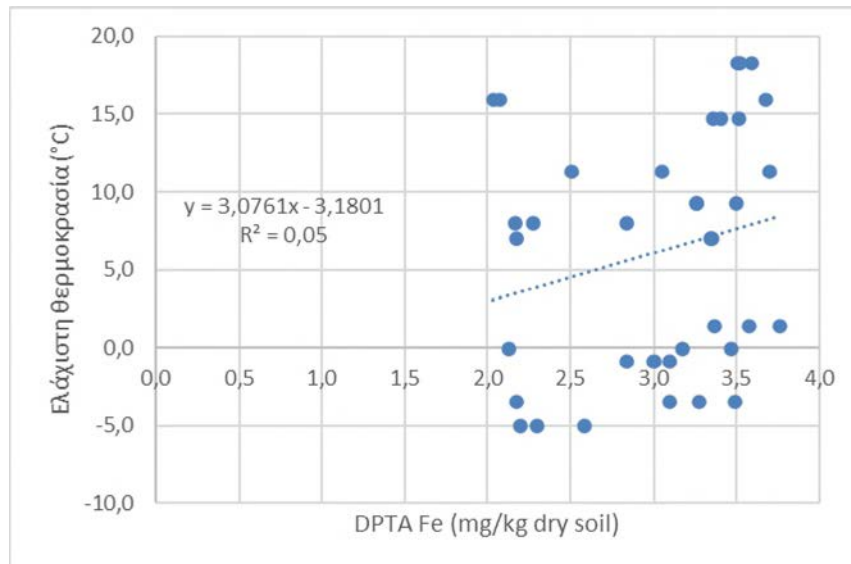
Σχήμα 61. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2015)

Εκτός από τη διαθεσιμότητα σε σίδηρο, ούτε η αντίστοιχη διαθεσιμότητα σε κάδμιο συσχετίζεται σημαντικά με τις τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας, κατά το προαναφερθέν έτος. Πιο αναλυτικά, από την εξέταση του Σχήματος 62, μπορεί να συμπεράνει κανείς την ανυπαρξία συσχετισμού μεταξύ των δύο μεταβλητών, καθώς το R^2 έλαβε μια ελάχιστη τιμή της τάξης του 0,0017.



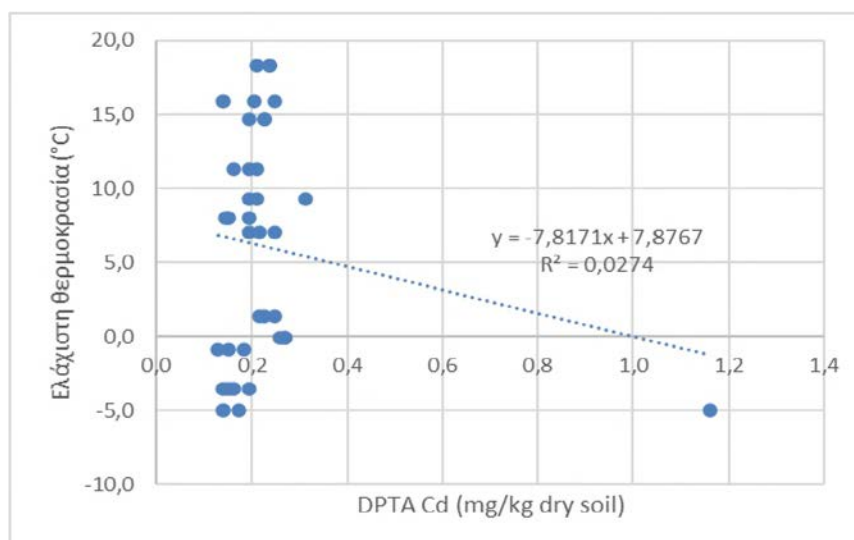
Σχήμα 62. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Ελάχιστη θερμοκρασία (2015)

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν να επιδείξουν και οι μετρήσεις του έτους 2016. Ειδικότερα, η διαθεσιμότητα σιδήρου και οι τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας δεν φανερώνουν την ύπαρξη μιας σημαντικής συσχέτισης, γεγονός που αντικατοπτρίζεται από την εξαιρετικά χαμηλή τιμή του συντελεστή R^2 , η οποία είναι της τάξης του 0,0500.

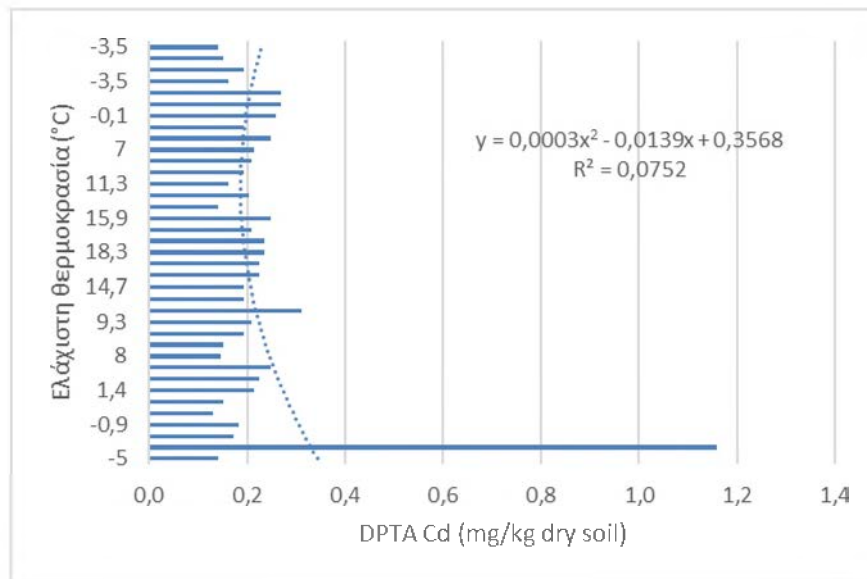


Σχήμα 63. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2016)

Κατά το ίδιο έτος, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις καδμίου δεν συσχετίζονται με τις τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας, όσον αφορά τα θεσσαλικά γεωργικά εδάφη. Και σ' αυτήν την περίπτωση, το R^2 έχει να παρουσιάσει μια ιδιαιτέρως χαμηλή τιμή (0,0274), η οποία δεν δύναται να υποστηρίξει την πιθανότητα ύπαρξης κάποιου συσχετισμού ανάμεσα στις δύο αυτές μεταβλητές (Σχ. 64). Προς επιβεβαίωση των παραπάνω ευρημάτων, παρατίθεται και το Σχήμα 65.

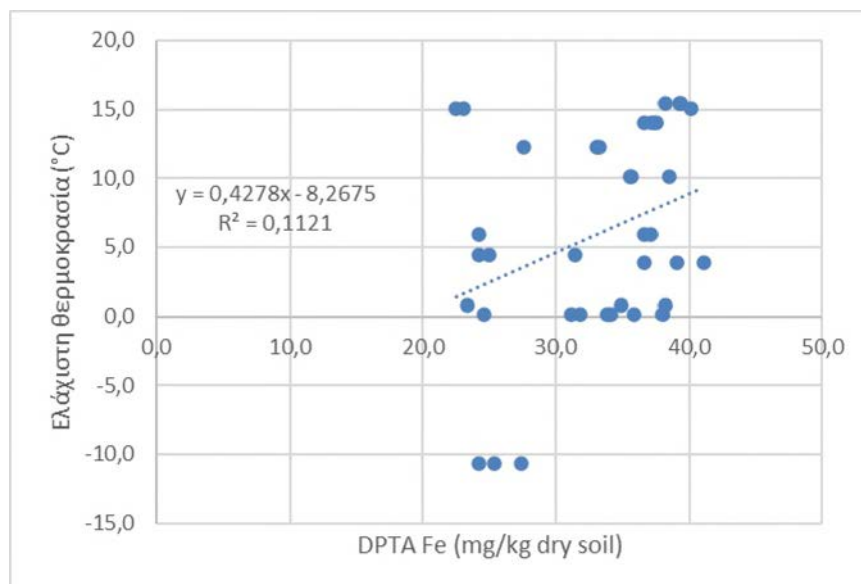


Σχήμα 64. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Ελάχιστη θερμοκρασία (2016)



Σχήμα 65. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Ελάχιστη θερμοκρασία (2016)

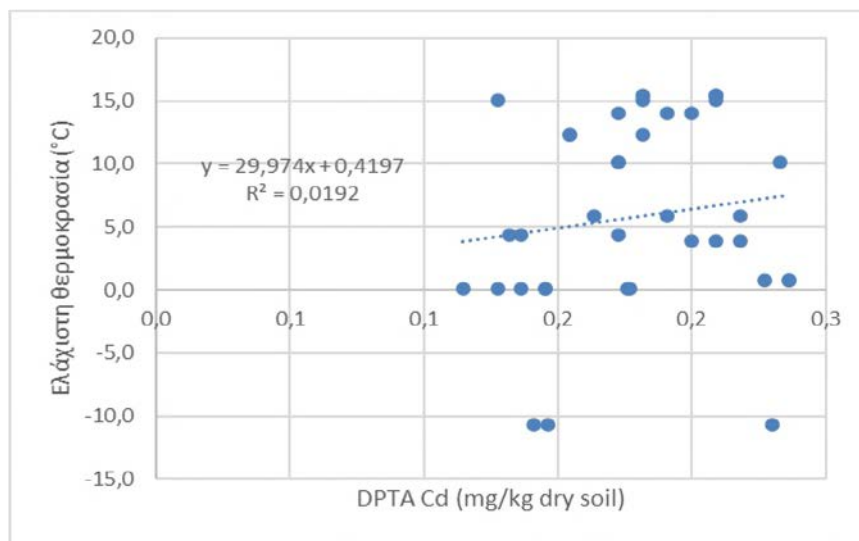
Αντιθέτως με τις μετρήσεις των προηγούμενων ετών, οι αντίστοιχες μετρήσεις του έτους 2017 κάνουν λόγο για την ύπαρξη μιας πολύ χαμηλού επιπέδου στατιστικώς σημαντικής συσχέτισης μεταξύ διαθεσιμότητας σε σίδηρο και τιμών ελάχιστης θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 υπολογίστηκε σε 0,1121, η οποία είναι εξαιρετικά οριακή ως προς την ισχύ της αλλά κι ως προς την αποδοχή της.



Σχήμα 66. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Ελάχιστη θερμοκρασία (2017)

Τέλος, καμία σχέση δεν παρουσιάζεται ανάμεσα στις συγκεντρώσεις καδμίου και στις τιμές ελάχιστης θερμοκρασίας, όσον αφορά το ίδιο έτος. Ειδικότερα, ο

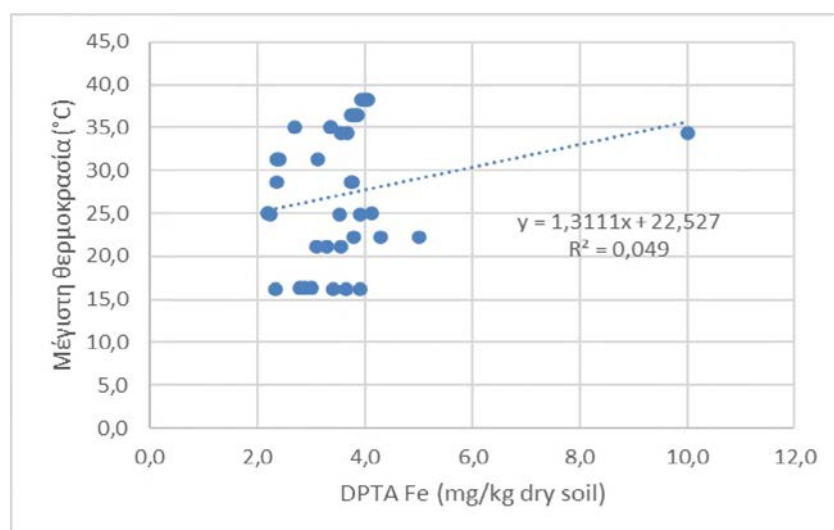
συντελεστής R^2 παρείχε μια πολύ χαμηλή τιμή της τάξης του 0,0192, γεγονός που δεν υποστηρίζει την ύπαρξη αλληλεξάρτησης μεταξύ των δύο μεταβλητών.



Σχήμα 67. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Ελάχιστη θερμοκρασία (2017)

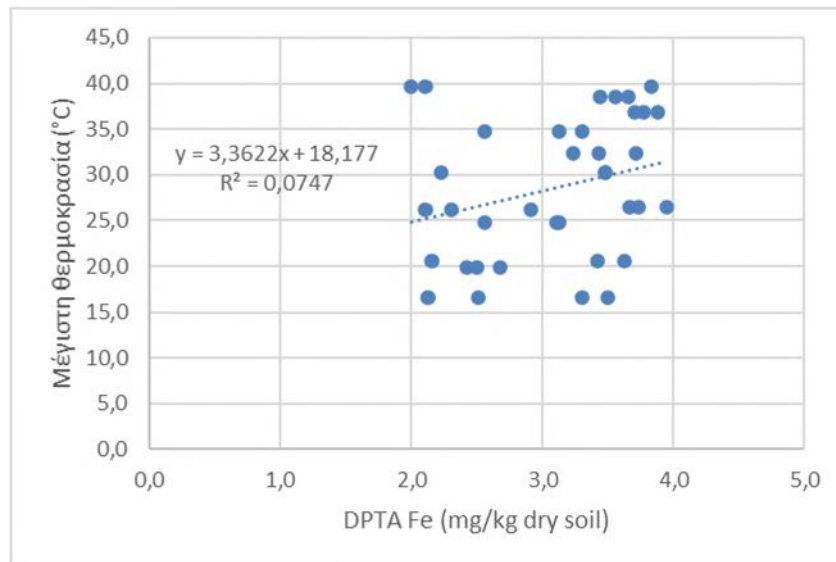
3.4.3. Τιμές μέγιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων

Αφού εξετάστηκε η πιθανότητα συσχέτισης μεταξύ διαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων και τιμών ελάχιστης θερμοκρασίας, στο σημείο αυτό, διεξάγεται έλεγχος συσχετίσεων μεταξύ διαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων και τιμών μέγιστης θερμοκρασίας ανά έτος. Πιο αναλυτικά, κατά το έτος 2013, δεν ανιχνεύεται κάποια σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης σιδήρου και των τιμών μέγιστης θερμοκρασίας, όσον αφορά τα υπό μελέτη εδάφη, καθώς η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 παρουσιάζεται ιδιαίτερος χαμηλού επιπέδου (0,0490) (Σχ. 68).

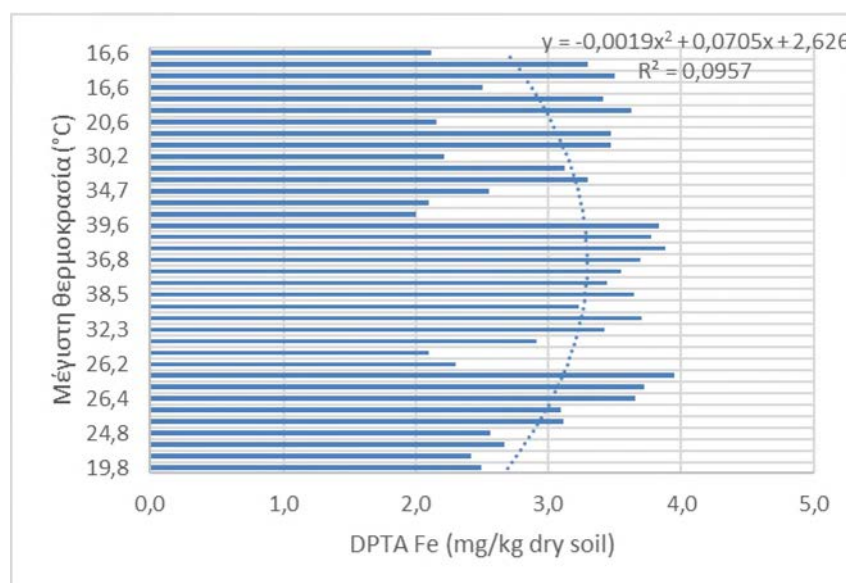


Σχήμα 68. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2013)

Το Σχήμα 69 επιχειρεί να ελέγξει την πιθανότητα ύπαρξης σημαντικής συσχέτισης ανάμεσα στις δύο προαναφερθείσες μεταβλητές, αναφορικά με το έτος 2014. Χαρακτηριστικότερα, το R^2 διαφαίνεται αρκετά χαμηλού επιπέδου (0,0747), γεγονός που επιβεβαιώνεται κι από το Σχήμα 70.

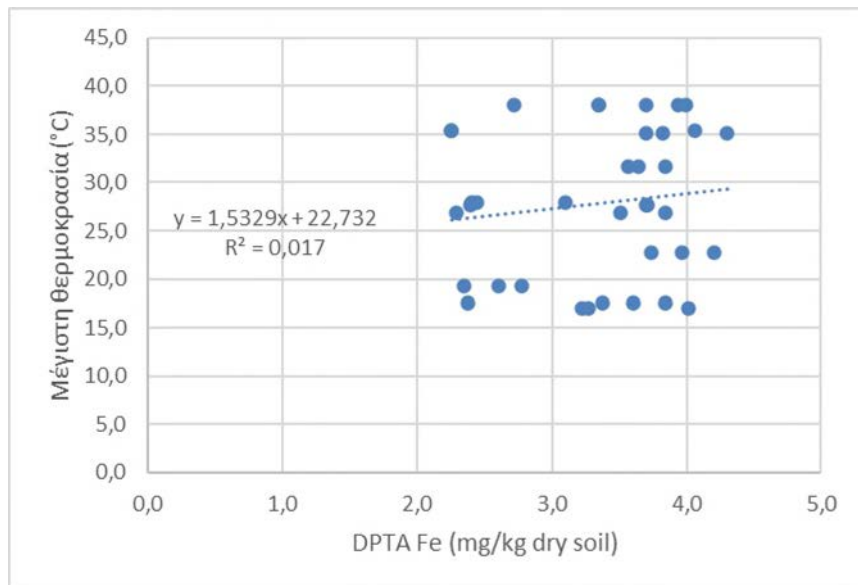


Σχήμα 69. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2014)



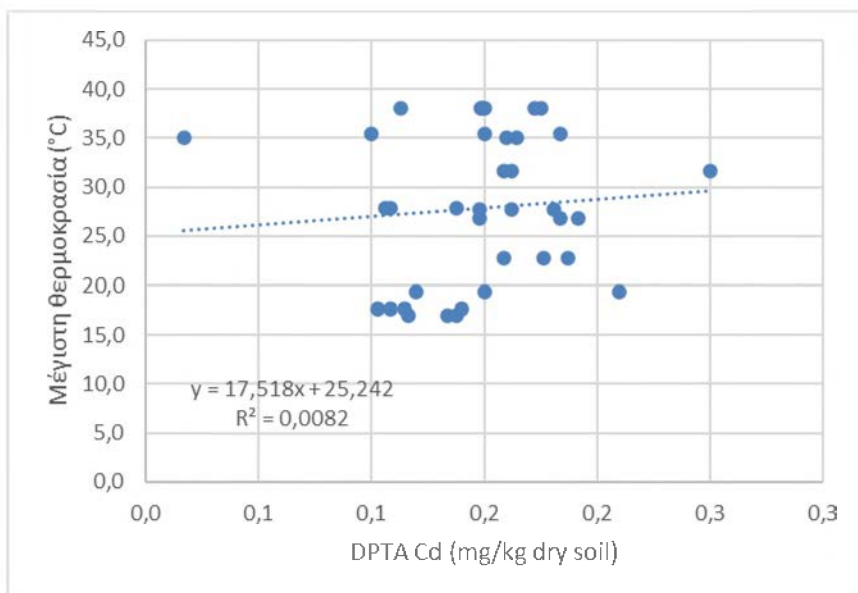
Σχήμα 70. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2014)

Καμία ένδειξη συσχετισμού μεταξύ διαθεσιμότητας σε σίδηρο και τιμών μέγιστης θερμοκρασίας δεν εντοπίζεται κατά το έτος 2015, όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 71. Και στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 συγκέντρωσε μια πολύ χαμηλή τιμή, η οποία είναι της τάξης του 0,0170.



Σχήμα 71. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2015)

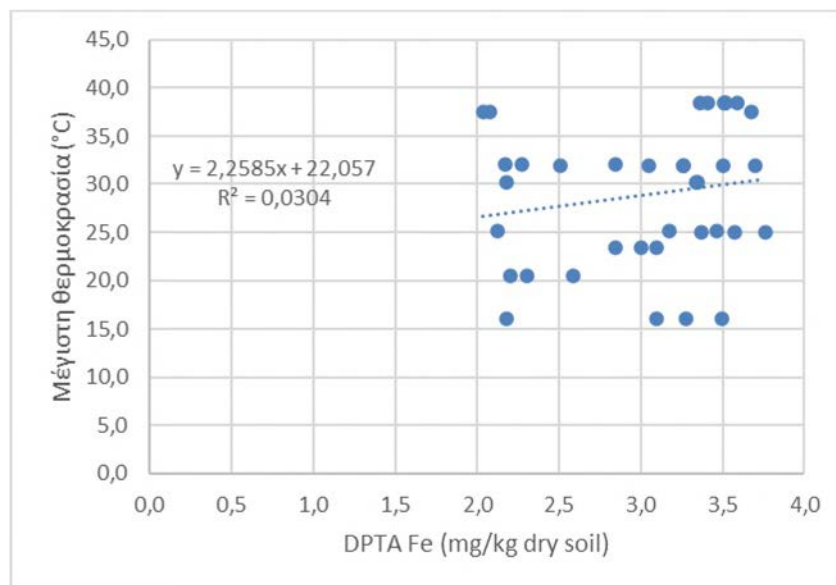
Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για τις μετρήσεις διαθεσιμότητας του καδμίου, κατά το ίδιο έτος, οι οποίες δεν συσχετίζονται με τις τιμές μέγιστης θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, το R^2 έχει να επιδείξει μια εξαιρετικά χαμηλού βαθμού τιμή (0,0082), η οποία δεν δύναται να υποστηρίξει το ενδεχόμενο αλληλεξάρτησης των δύο εμπλεκόμενων μεταβλητών (Σχ. 72).



Σχήμα 72. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Μέγιστη θερμοκρασία (2015)

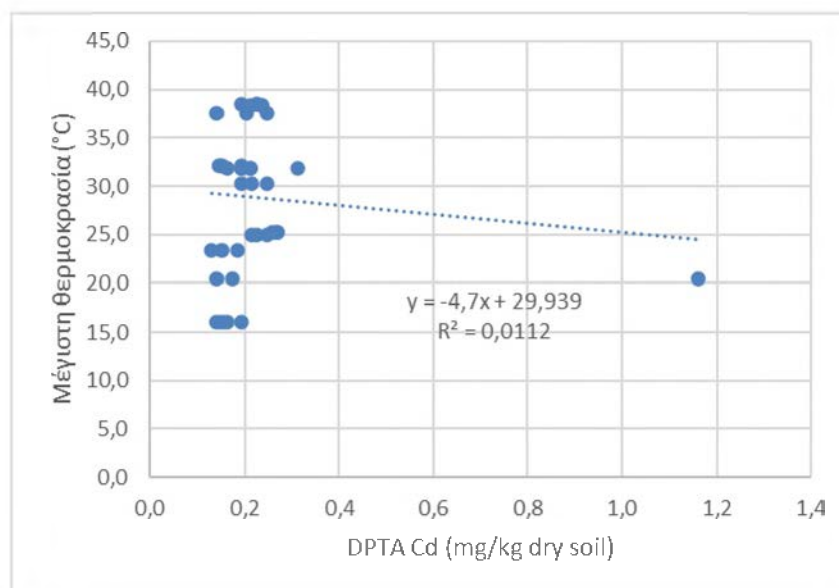
Σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 73, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 παρείχε μια αρκετά χαμηλή τιμή (0,0304). Αυτό το γεγονός έχει ως αποτέλεσμα την ανυπαρξία

σημαντικής σχέσης μεταξύ διαθεσιμότητας σιδήρου και τιμών μέγιστης θερμοκρασίας στα υπό μελέτη γεωργικά εδάφη, όσον αφορά το έτος 2016.

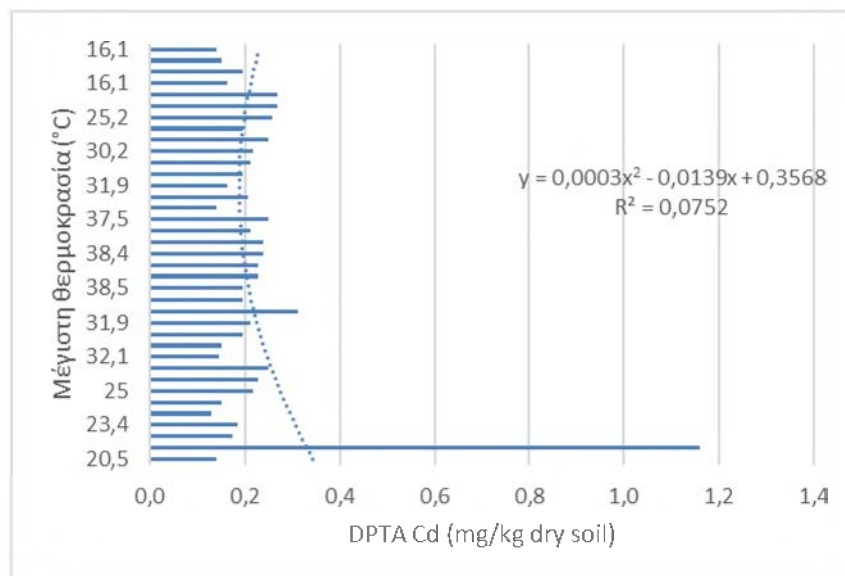


Σχήμα 73. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2016)

Αντίστοιχα είναι και τα ευρήματα που παρουσιάζει το Σχήμα 74 για το ίδιο έτος, όμως αυτή τη φορά μεταξύ τιμών μέγιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητας σε κάδμιο. Πιο συγκεκριμένα, το R^2 , σ' αυτήν την περίπτωση, συγκέντρωσε μια τιμή της τάξης του 0,0112, η οποία χαρακτηρίζεται ιδιαίτερος χαμηλής ισχύος. Επιπροσθέτως, το Σχήμα 75 συνηγορεί υπέρ του προαναφερθέντος ευρήματος.

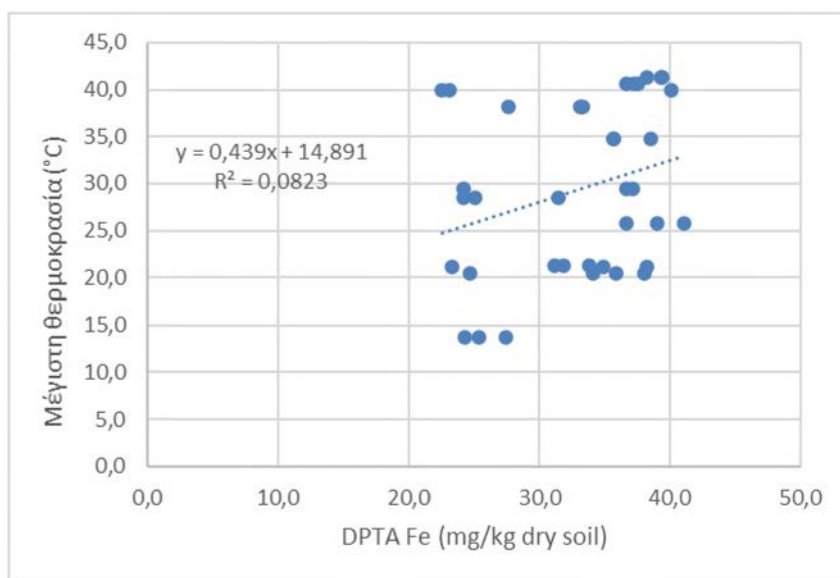


Σχήμα 74. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Μέγιστη θερμοκρασία (2016)



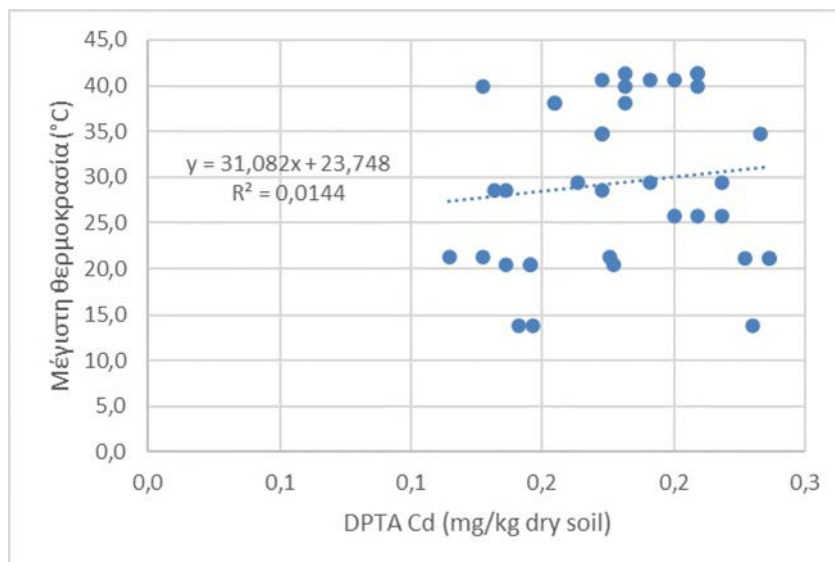
Σχήμα 75. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Μέγιστη θερμοκρασία (2016)

Σε συνέχεια των προηγούμενων αποτελεσμάτων, αναφορικά με το έτος 2017, η διαθεσιμότητα σιδήρου και οι τιμές μέγιστης θερμοκρασίας σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας δεν έχουν να επιδείξουν κανένα βαθμό συσχέτισης. Ειδικότερα, ο συντελεστής R^2 παρουσιάζεται ως χαμηλός, αφού έλαβε μια τιμή της τάξης του 0,0823, σύμφωνα με το Σχήμα 76.



Σχήμα 76. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Μέγιστη θερμοκρασία (2017)

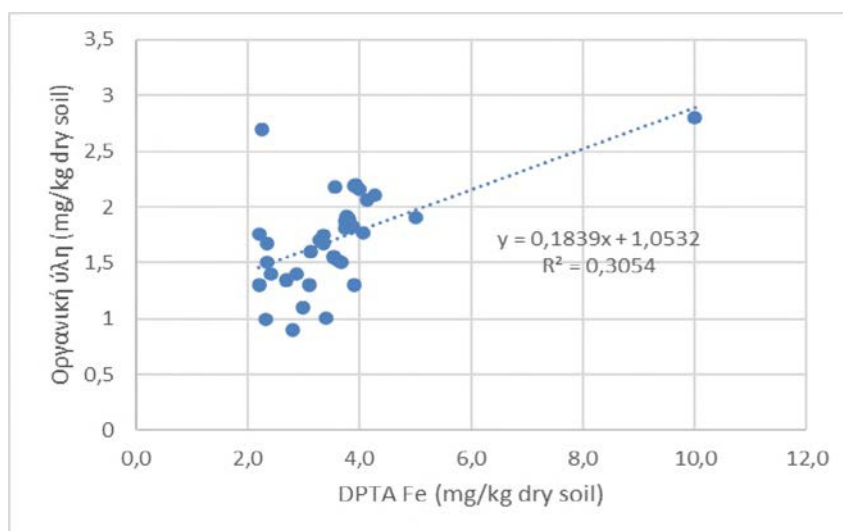
Τέλος, κατά το ίδιο έτος, ούτε οι συγκεντρώσεις καδμίου σχετίζονται σημαντικά με τις τιμές μέγιστης θερμοκρασίας, όπως γίνεται αντιληπτό από τα στοιχεία του Σχήματος 77. Είναι χαρακτηριστική και η τιμή του συντελεστή R^2 , που κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (0,0144).



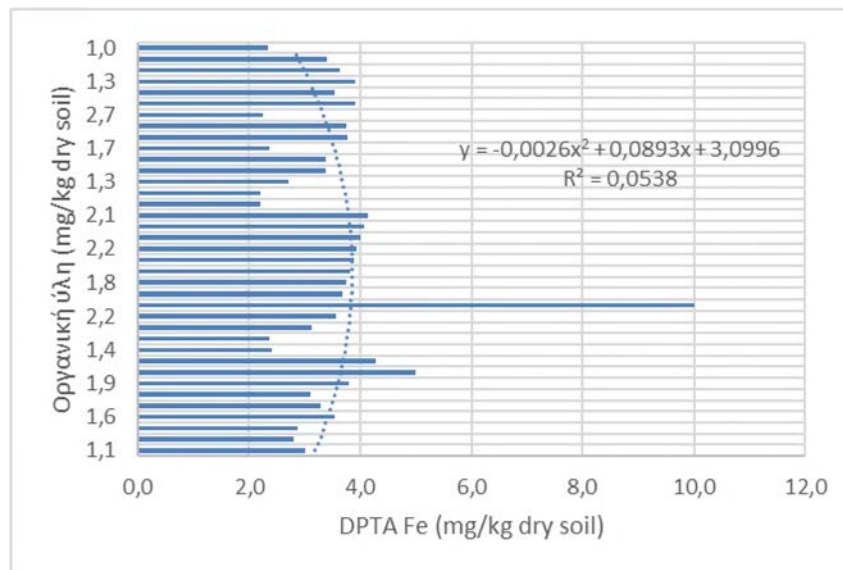
Σχήμα 77. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Μέγιστη θερμοκρασία (2017)

3.5. Συσχετισμός μεταξύ των βιολογικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας και της διαθεσιμότητάς τους σε βαρέα μέταλλα

Σε τελευταίο στάδιο, εξετάζεται το ενδεχόμενο επιρροής των βιολογικών ιδιοτήτων των θεσσαλικών γεωργικών εδαφών ως προς τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στις εν λόγω περιοχές μελέτης. Ειδικότερα, ο παράγοντας που αξιολογείται είναι η συγκέντρωση οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στα υπό μελέτη εδάφη. Πιο αναλυτικά, το Σχήμα 78 αποτυπώνει την ύπαρξη στατιστικώς σημαντικής σχέσης ανάμεσα στη διαθεσιμότητα σιδήρου και στη συγκέντρωση οργανικής ύλης, όσον αφορά το έτος 2013. Το R^2 έλαβε μια ικανοποιητική τιμή (0,3054), ενώ το Σχήμα 79 επιβεβαιώνει το παραπάνω εύρημα.

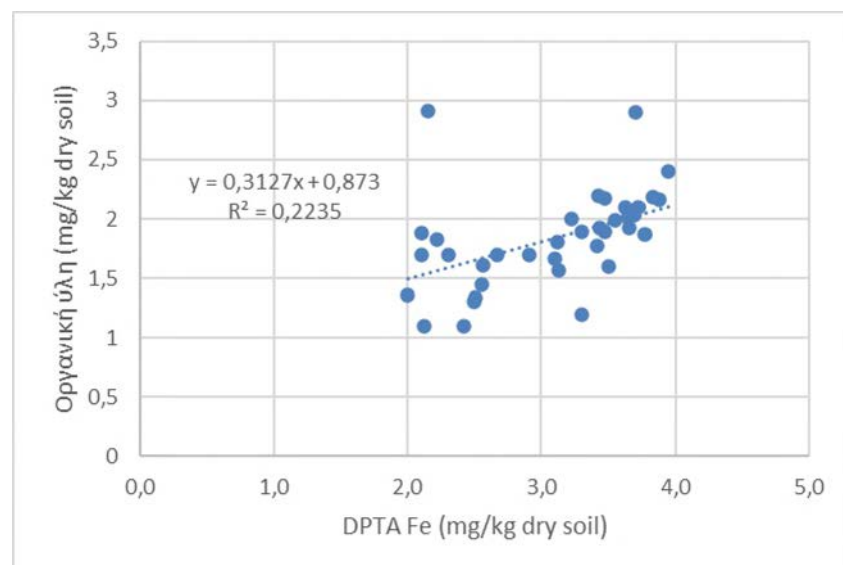


Σχήμα 78. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Οργανική ύλη (2013)



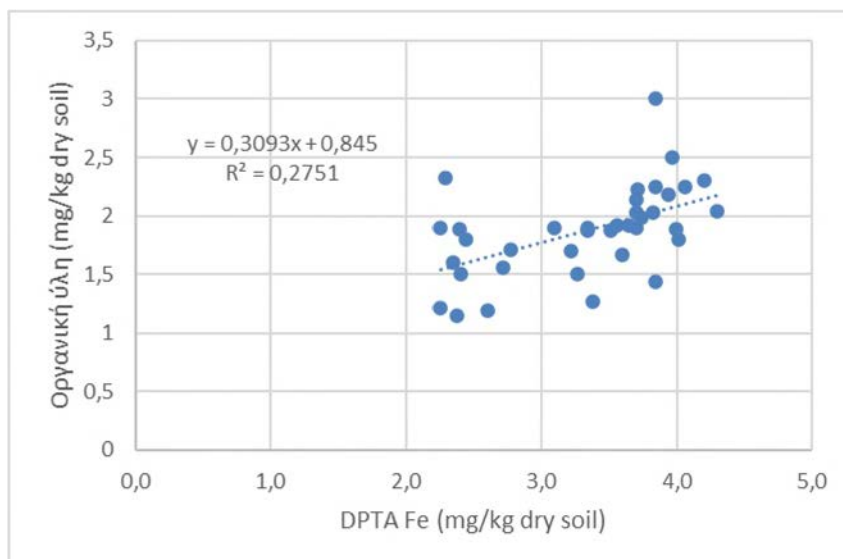
Σχήμα 79. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Οργανική ύλη (2013)

Παρόμοιο είναι και το αποτέλεσμα των μετρήσεων για το έτος 2014, σύμφωνα με το Σχήμα 80. Χαρακτηριστικότερα, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 συγκέντρωσε μια τιμή της τάξης του 0,2235, γεγονός που φανερώνει την αλληλεξάρτηση ανάμεσα στις δύο προαναφερθείσες μεταβλητές.



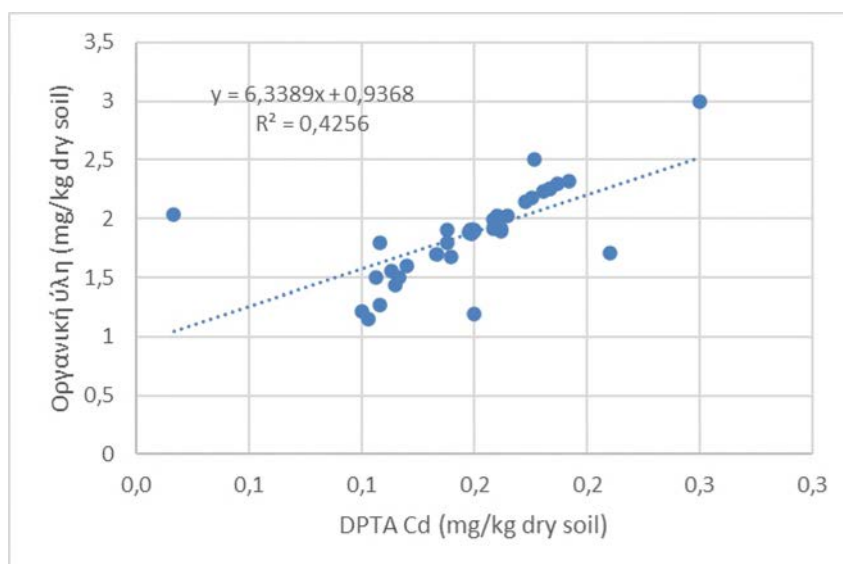
Σχήμα 80. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Fe και Οργανική ύλη (2014)

Για το έτος 2015, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 παρείχε μια σχετικά ικανοποιητική τιμή (0,2751). Αυτό το εύρημα συνεπάγεται την ύπαρξη μιας σημαντικής συσχέτισης μεταξύ της διαθεσιμότητας σε σίδηρο και της συγκέντρωσης οργανικής ύλης στα υπό μελέτη εδάφη (Σχ. 81).

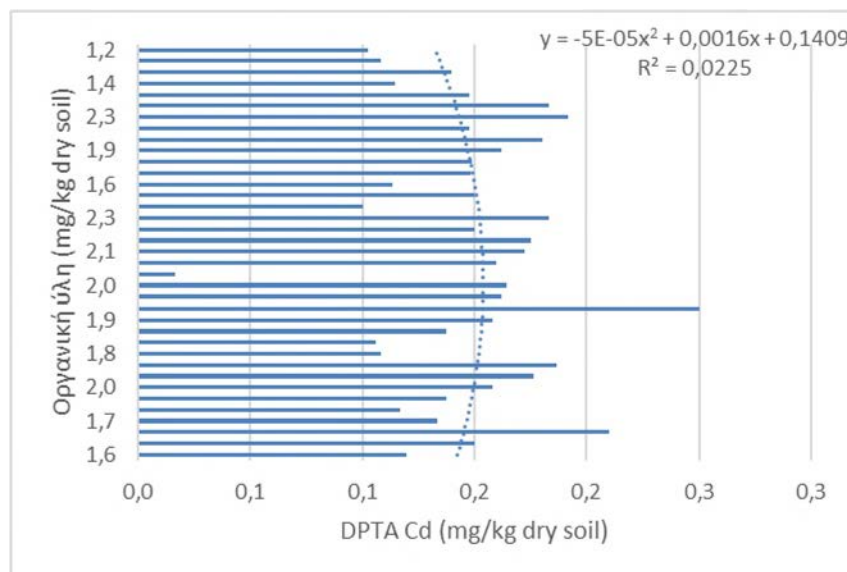


Σχήμα 81. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Οργανική ύλη (2015)

Εκτός από τις συγκεντρώσεις σιδήρου, και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις καδμίου παρουσιάζουν μια στατιστικά σημαντική σχέση με τις συγκεντρώσεις οργανικής ύλης, όσον αφορά το ίδιο έτος. Σε αυτήν την περίπτωση, το R^2 υπολογίστηκε σε 0,4256, μια τιμή αρκετά ικανοποιητική, όπως υποδεικνύουν τα στοιχεία του Σχήματος 82. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται κι από το Σχήμα 83, το οποίο λειτουργεί με υποστηρικτικό τρόπο.

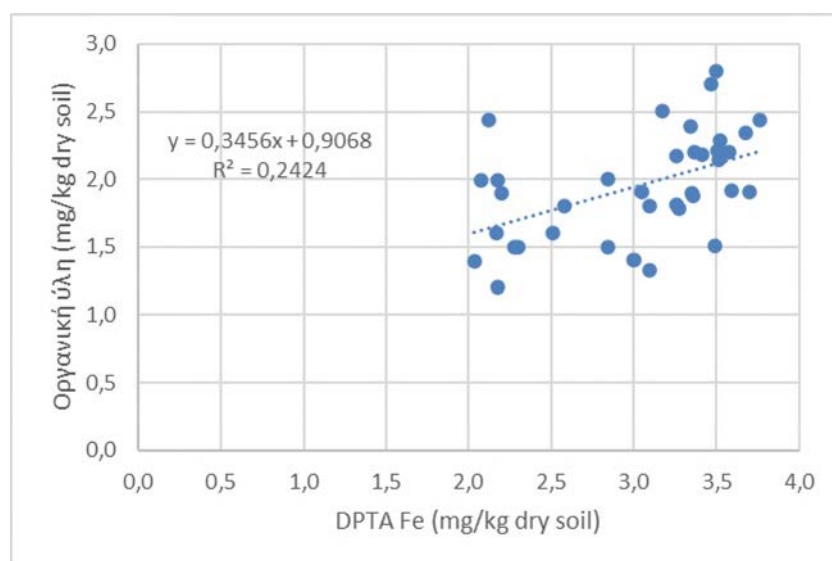


Σχήμα 82. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Οργανική ύλη (2015)



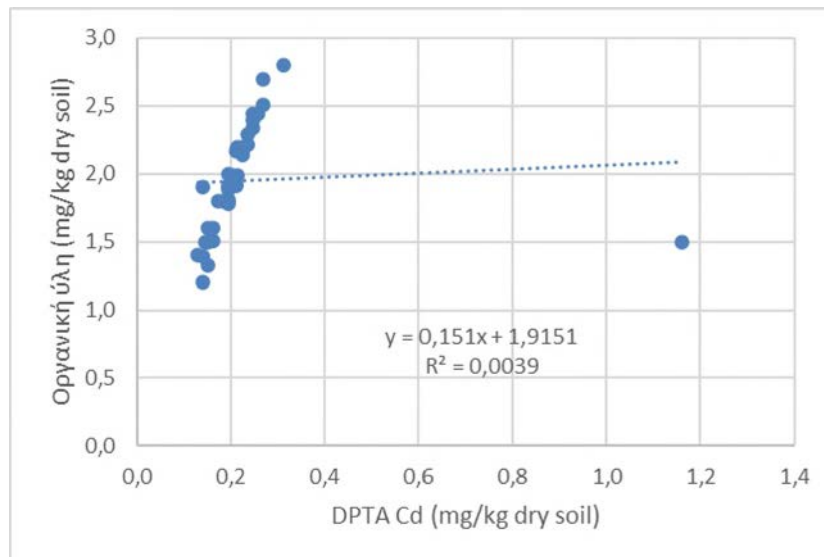
Σχήμα 83. Ραβδόγραμμα συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Οργανική ύλη (2015)

Σημαντική συσχέτιση εντοπίζεται κι ανάμεσα στη διαθεσιμότητα σιδήρου και στη συγκέντρωση οργανικής ύλης, αναφορικά με το έτος 2016. Ειδικότερα, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 παρουσιάστηκε σε αποδεκτά επίπεδα (0,2424), αποτέλεσμα το οποίο προέρχεται από τα δεδομένα του Σχήματος 84.



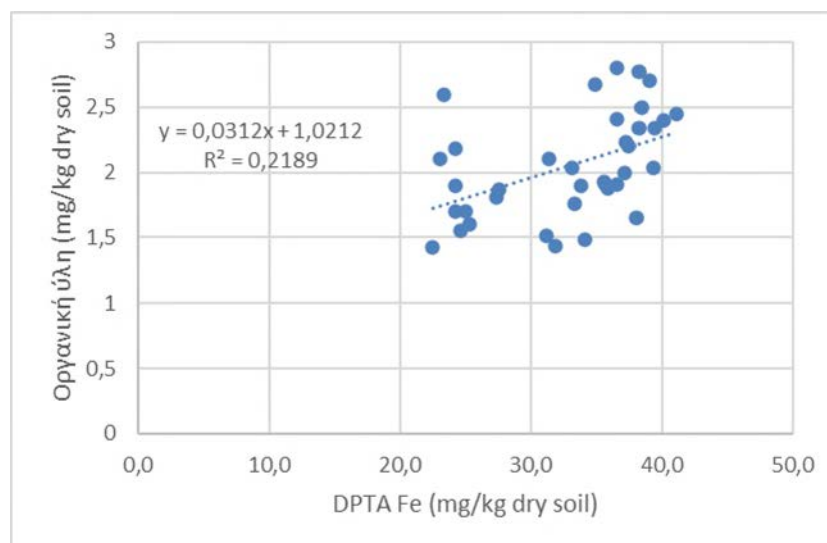
Σχήμα 84. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Οργανική ύλη (2016)

Αντιθέτως με τη διαθεσιμότητα σε σίδηρο, η αντίστοιχη διαθεσιμότητα σε κάδμιο δεν επιδεικνύει κάποια συσχέτιση με τη συγκέντρωση οργανικής ύλης, κατά το προαναφερθέν έτος. Αυτό συμπεραίνεται από την ελάχιστη τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 (0,0039), η οποία δε δύναται να υποστηρίξει την αλληλεξάρτηση μεταξύ των δύο μεταβλητών (Σχ. 85).



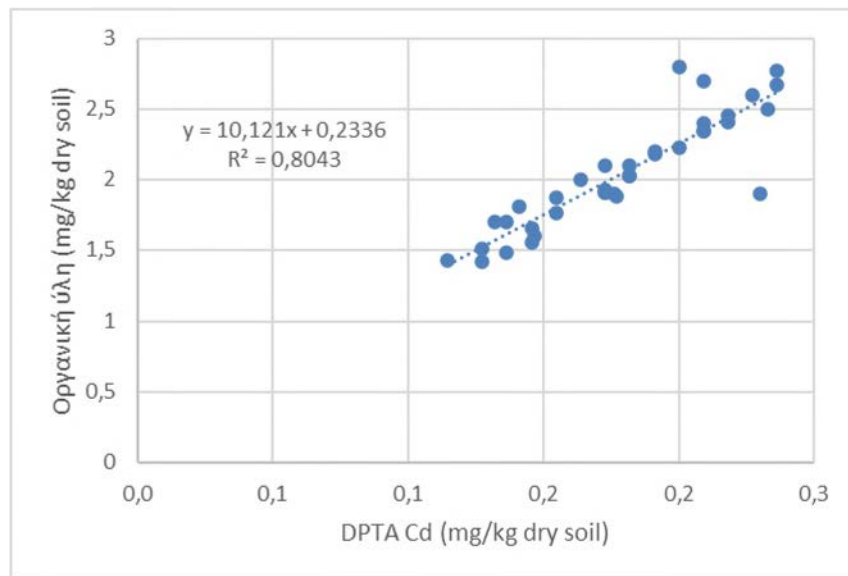
Σχήμα 85. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Cd και Οργανική ύλη (2016)

Σύμφωνα με το Σχήμα 86, η συγκέντρωση οργανικής ύλης και η διαθεσιμότητα σε σίδηρο παρουσιάζουν μια στατιστικώς σημαντική σχέση, όσον αφορά το έτος 2017. Βέβαια, ο συντελεστής R^2 χαρακτηρίζεται από μια σχετικά μέτριου επιπέδου τιμή (0,2189) αλλά σε κάθε περίπτωση αποδεκτή.



Σχήμα 86. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DPTA Fe και Οργανική ύλη (2017)

Τέλος, κατά το ίδιο έτος, οι συγκεντρώσεις οργανικής ύλης και η διαθεσιμότητα σε κάδμιο επιδεικνύουν μια ισχυρή συσχέτιση, καθώς ο αντίστοιχος συντελεστής παρείχε μια ιδιαιτέρως υψηλή τιμή της τάξης του 0,8043, σύμφωνα με το Σχήμα 87. Το γεγονός αυτό μεταφράζεται στην ύπαρξη μιας ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών, όσον αφορά τα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας.



Σχήμα 87. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των μεταβλητών DTPA Cd και Οργανική ύλη (2017)

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο σημείο αυτό, πραγματοποιείται η εξαγωγή των βασικών συμπερασμάτων της παρούσας εργασίας. Είναι σημαντικό να επισημανθεί για ακόμη μία φορά πως η

επιλογή των θεσσαλικών εδαφών έγινε με γνώμονα τη διαφορετική χρήση γης, καθώς και την ποικιλία εδαφικών τάξεων, οι οποίες εντοπίζονται στη συγκεκριμένη περιοχή. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της εν λόγω εργασίας επιτυγχάνουν τον γενικό σκοπό, καθώς και τους επιμέρους στόχους, που τέθηκαν, ενώ παρέχει τις αρμόζουσες απαντήσεις στα αντίστοιχα ερευνητικά ερωτήματα.

Πρώτος στόχος που τέθηκε ήταν η μέτρηση των επιπέδων των τοξικών βαρέων μετάλλων σε θεσσαλικά γεωργικά εδάφη και η συσχέτιση με την κατακόρυφη κατανομή τους. Τα μεταλλικά στοιχεία που μελετήθηκαν ήταν ένα απαραίτητο θρεπτικό, ο σίδηρος (Fe) και ένα ιδιαίτερα τοξικό, το κάδμιο (Cd). Μελετήθηκαν οι ψευδοολικές συγκεντρώσεις αυτών κατόπιν εκχύλισης με Βασιλικό Νερό, δηλ με μίγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία τρία προς ένα.

Χαρακτηριστικά, η αύξηση της διαθεσιμότητας του σιδήρου καθίσταται ανάλογη με το βάθος μέτρησης. Επομένως, εξάγεται το συμπέρασμα πως όσο πιο βαθιά είναι η προέλευση καθενός από τα δείγματα, τόσο πυκνότερη θα είναι η συγκέντρωση του σιδήρου. Αντιθέτως, με την αύξηση του βάθους μέτρησης, μειώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου στα εδάφη αυτά (VanGroeningetal., 2020).

Όσον αφορά το επίπεδο συσχέτισης μεταξύ των επιμέρους βαθών μέτρησης, ανιχνεύεται μια υψηλού βαθμού σχέση ανάμεσα στο βάθος μέτρησης 0-30cm και στο αντίστοιχο 30-60cm, καθώς κι ανάμεσα στο βάθος 0-30cm και στο αντίστοιχο βάθος 60-90cm. Άρα, γίνεται αντιληπτό το γεγονός πως δεν ανιχνεύονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των επιμέρους βαθών μέτρησης, αναφορικά με τη διαθεσιμότητα των εν λόγω εδαφών σε σίδηρο. Εν αντιθέσει, με το χημικό στοιχείο του σιδήρου, όσον αφορά το κάδμιο, εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των επιμέρους βαθών μέτρησης στα υπό μελέτη γεωργικά εδάφη (VanGroeningetal., 2020).

Τον δεύτερο στόχο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση των παραγόντων που ασκούν επιρροή ως προς τη διαθεσιμότητα των επιβλαβών τοξικών στοιχείων στα γεωργικά εδάφη του γεωγραφικού διαμερίσματος της Θεσσαλίας. Οι παράγοντες, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τους χημικούς, τους φυσικούς και τους βιολογικούς παράγοντες (Javed et al., 2022).

Σχετικά με τις χημικές παραμέτρους, αρχικά, κατεδείχθη πως οι τιμές pH του εδάφους παρουσιάζουν σημαντικό συσχετισμό με τη διαθεσιμότητα του σιδήρου όσον αφορά τα υπό μελέτη εδάφη. Αυτό το συμπέρασμα αφορά και τα πέντε έτη, κατά τα οποία συλλέχθηκαν τα δείγματα. Πολλές έρευνες έχουν επισημάνει κατά το παρελθόν την επιρροή που ασκεί η μεταβλητή pH προς τις συγκεντρώσεις βαρέων

μετάλλων (Robinson et al., 1996; Fageria & Baligar, 2005; Mitsios et al., 2005; Carson & Ozores-Hampton, 2013; Golia et al., 2019; Jackson, 2020; Golia & Diakouloukas, 2021; Xu et al., 2021; Javed et al., 2022), γεγονός που επιβεβαιώνεται από την παρούσα ερευνητική προσπάθεια. Αντιθέτως, οι τιμές pH δεν επέδειξαν κάποια σημαντικού επιπέδου συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις σε κάδμιο.

Επόμενη παράμετρος που διερευνήθηκε, όσον αφορά την επίδρασή της στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, είναι η συγκέντρωση φωσφόρου. Κατά γενική ομολογία, ο φώσφορος συσχετίζεται με την αυξημένη παρουσία και κινητικότητα του σιδήρου, καθώς και του καδμίου, ως προς τα εδάφη που μελετήθηκαν. Μεταξύ των παραπάνω μεταβλητών, ανιχνεύθηκαν σημαντικές συσχετίσεις, γεγονός που διαπιστώθηκε καθ' όλα τα έτη, κατά τα οποία διενεργήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις. Επιπροσθέτως, τα φωσφορικά λιπάσματα, όπως γίνεται λόγος στη διεθνή βιβλιογραφία, διαδραματίζουν κομβικό ρόλο στην αυξημένη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, και ειδικά στην περίπτωση του καδμίου (Alloway, 2013; Golia et al., 2019).

Μία χημική παράμετρος που αποδεικνύεται, διαχρονικά, πως επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και των τοξικών στοιχείων στα θεσσαλικά γεωργικά εδάφη είναι τα οξείδια του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, εξάγεται το συμπέρασμα πως η διαθεσιμότητα σε σίδηρο και οι συγκεντρώσεις οξειδίων του σιδήρου συσχετίζονται σε έναν πολύ μεγάλο βαθμό, ενώ η σχέση μεταξύ διαθεσιμότητας σε κάδμιο παρουσιάζει μετρίου επιπέδου συσχετισμό με τις συγκεντρώσεις οξειδίων του σιδήρου. Επομένως, από τα προαναφερθέντα στοιχεία, προκύπτει πως τα οξείδια σιδήρου όταν ανιχνεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα συγκεκριμένο έδαφος, τότε, το ενδεχόμενο στο έδαφος αυτό να υπάρχει υψηλή διαθεσιμότητα σε βαρέα μέταλλα αναδεικνύεται ιδιαίτερα πιθανό (Antoniadis & Golia, 2015; Caporale & Violante, 2016; Golia & Diakouloukas, 2021).

Παρόμοια είναι και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αργιλίου. Ειδικότερα, μεταξύ των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων και της διαθεσιμότητας σε σίδηρο, εντοπίζεται μια πολύ ισχυρή συσχέτιση. Όπως και προηγουμένως, δεν ισχύει το ίδιο με τη διαθεσιμότητα σε κάδμιο, αφού επιδεικνύουν μια μετρίου επιπέδου σχέση με τα οξείδια αργιλίου. Σε γενικές γραμμές, πάντως, οι συγκεντρώσεις οξειδίων του αργιλίου, όπως και οι αντίστοιχες του σιδήρου, συνδέονται με αυξημένη διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας (Mitsios et al., 2005; Kabata-Pendias & Pendias, 2011; Alloway 2013; Antoniadis & Golia,

2015; Golia et al., 2019; VanGroeningen et al., 2020; Golia & Diakouloukas, 2021; Xu et al., 2021).

Εκτός από τις χημικές ιδιότητες του εκάστοτε εδάφους, εξίσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι φυσικές ιδιότητες, σύμφωνα με όσα αναφέρουν πολλοί ερευνητές. Πρώτη φυσική παράμετρος που μελετήθηκε ήταν το ύψος των κατακρημνίσεων. Πιο αναλυτικά, έγινε προσπάθεια να εντοπιστεί αν το ύψος των κατακρημνίσεων επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, δεν παρουσιάστηκε, σε κανένα από τα έτη, κάποιος στατιστικά σημαντικός συσχετισμός μεταξύ των δύο αυτών μεταβλητών, ένα συμπέρασμα που είναι αντίθετο προς τα αντίστοιχα συμπεράσματα που έχει να επιδείξει η διεθνής βιβλιογραφία (Kochba et al., 1990; Wilcke et al., 2000; Lee et al., 2004; Fageria & Baligar, 2005; Marsh & Anderson, 2011; Javed et al., 2022).

Το ενδεχόμενο επιρροής των βιολογικών ιδιοτήτων των γεωργικών εδαφών της Θεσσαλίας ως προς τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, αποτέλεσε το τελευταίο σκέλος του δευτέρου ερευνητικού ερωτήματος. Χαρακτηριστικά, ο παράγοντας που εξετάστηκε, σ' αυτήν την περίπτωση, ήταν η συγκέντρωση οργανικής ύλης στα υπό μελέτη εδάφη. Σχετικά με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, διαφάνηκε μια στατιστικώς σημαντική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης οργανικής ύλης και της διαθεσιμότητας των θεσσαλικών εδαφών σε σίδηρο και κάδμιο. Οπότε, προκύπτει το συμπέρασμα πως ο πρώτη μεταβλητή επιδρά στη δεύτερη, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Mitsios et al., 2005; Brady & Weil, 2008; Golia & Diakouloukas, 2021; Xu et al., 2021).

Εν κατακλείδι, η παρούσα εργασία έθεσε ως τρίτο επιμέρους στόχο την αξιολόγηση των πιθανών πηγών από τις οποίες προέρχεται η πλειονότητα των θρεπτικών και τοξικών στοιχείων που απαντώνται στα θεσσαλικά γεωργικά εδάφη. Οι αγροτικές δραστηριότητες αποτελούν την κύρια πηγή των συγκεντρώσεων φωσφόρου, όπως υποστηρίζει η επιστημονική κοινότητα (Sutton et al., 2011; Sutton et al., 2013; De Vries et al., 2022). Τέλος, και το κάδμιο, κατά κύριο λόγο, απελευθερώνεται εξαιτίας των αγροτικών διεργασιών, ενώ ο σίδηρος αποδείχθηκε ότι είναι λιθογόνου προέλευσης (Golia et al., 2019).

Πέρα από το ύψος κατακρημνίσεων, ούτε και η θερμοκρασία του εδάφους επιδρά στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών και των τοξικών στοιχείων. Πιο χαρακτηριστικά, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας εξάγεται το συμπέρασμα πως μεταξύ ελάχιστης θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων σιδήρου, καθώς και καδμίου, δεν

υφίσταται κάποια στατιστικώς σημαντικής σχέση. Το ίδιο ισχύει και μεταξύ μέγιστης θερμοκρασίας και διαθεσιμότητας σιδήρου, καθώς και καδμίου. Κι αυτά τα ευρήματα, όπως και το προηγούμενο, έρχεται σε αντίθεση με τα συμπεράσματα άλλων ερευνητών (Leeetal., 2004; Fageria&Baligar, 2005; Marsh&Anderson, 2011; Carson&Ozores-Hampton, 2012; Jackson, 2020).

Παρά το γεγονός ότι μεμονωμένα, για κάθε έτος, όταν μελετήθηκε η σχέση ανάμεσα στις ολικές συγκεντρώσεις τόσο του σιδήρου όσο και του καδμίου με τη θερμοκρασία του εδάφους και με το ποσό της βροχόπτωσης δεν παρατηρήθηκαν σημαντική επίδραση ή σχέση, όταν μελετήθηκαν οι μέσες τιμές αυτών κατά τη διάρκεια της πενταετίας οι σχέσεις που αναδείχθηκαν ήταν ιδιαίτερα σημαντικές. Και στα δυο μέταλλα η διαθέσιμη συγκέντρωση τους αυξήθηκε στα κατώτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής όταν αυξήθηκε το ποσοστό της βροχόπτωσης. Οι ολικές συγκεντρώσεις αυτών δεν επηρεάστηκαν στατιστικώς σημαντικά με την αύξηση της βροχόπτωσης. Επιπλέον, τόσο η διαθέσιμη συγκέντρωση του σιδήρου όσο και η διαθέσιμη συγκέντρωση του καδμίου συσχετίστηκαν αρνητικά με τη θερμοκρασία του εδάφους, παρουσιάζοντας μείωση κατά 15% και 19% αντίστοιχα, όταν η θερμοκρασία του εδάφους αυξήθηκε κατά 0,6και 0,81 βαθμούς κελσίου αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει πόσο σημαντική είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας του εδάφους στη διαθεσιμότητα τόσο των θρεπτικών όσο και των τοξικών στοιχείων. Στις μέρες μας, με τα αποτελέσματα της κλιματικής κρίσης να είναι ορατά, η περαιτέρω μελέτη των παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία του εδάφους αποτελεί καθοριστικής σημασίας παράγοντα που φαίνεται να επηρεάζει τη γονιμότητα αλλά και τη ρύπανση των αγροτικών μεσογειακών εδαφών. Επιπλέον, το γεγονός ότι η αύξηση της διαθεσιμότητας του εδαφικού σιδήρου ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με το κάδμιο, αποτελεί μια ενθαρρυντική προοπτική, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους ενδέχεται μελλοντικά να ευνοήσει την πρόσληψη των θρεπτικών& απαραίτητων για την ανάπτυξη των φυτών στοιχείων και λιγότερο των τοξικών στοιχείων. Η μελέτη θα πρέπει να συνεχιστεί καθώς νέα δεδομένα συνεχώς προστίθενται στην περιοχή μελέτης. Η θεσσαλική πεδιάδα και η γονιμότητα των καλλιεργούμενων εδαφών αναμένεται να αποτελέσει πόλο έλξης των επιστημόνων, οι οποίοι θα κληθούν να αποφανθούν και να προτείνουν τρόπους αντιμετώπισης των προβλημάτων που προέρχονται τόσο από την κλιματική κρίση, όσο και από τις τοπικές καταστροφικές πλημμύρες του Σεπτεμβρίου του 2023.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed.). London: Blackie Academic and Professional.
- Antoniadis, V., & Golia, E. 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*, 138, 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.037>
- Antoniadis, V., Golia, E. E., Liu, Y.-T., Wang, S.-L., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2019). Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. *Environment International*, 124, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.053>
- 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*, 171, 621–645. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>
- Bam, E. K. P., Akumah, A. M., & Bansah, S. (2019). Geochemical and chemometric analysis of soils from a data scarce river catchment in West Africa. *Environmental Research Communications*, 2(3), 1–51. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/ab59c6>
- Bi, C., Zhou, Y., Chen, Z., Jia, J., & Bao, X. (2018). Heavy metals and lead isotopes in soils, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China. *Science of The Total Environment* 619–620(11), 1349–1357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.177>
- Bleeker, A., Hicks, W.K., Dentener, F., Galloway, J., & Erisman, J.W. (2011). N deposition as a threat to the World's protected areas under the Convention on Biological Diversity. *Environmental Pollution*, 159(10), 2280–2288. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.036>
- Brady, N. C., & Weil, R. R. (2008). *The Nature and Properties of Soil* (14th ed.) Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
- Cangemi, M., Speziale, S., Madonia, P., D'Alessandro, W., Andronico, D., Bellomo, S., Brusca, L., & Kyriakopoulos, K. (2017). Potentially harmful elements released by

- volcanic ashes: examples from the Mediterranean area. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 337, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.015>
- Caporale, A. G., &Violante, A. (2016). Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *Current Pollution Reports*, 2(1), 15–27. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y>
- Carson, L.C.,& Ozores-Hampton, M. (2012). Methods for determining nitrogen release from controlled-release fertilizers used for vegetable production.*HortTechnology*, 23(5),553–562.
- Carson, L. C., & Ozores-Hampton, M. (2013). Factors Affecting Nutrient Availability,Placement, Rate, and Application Timing ofControlled-release Fertilizers for FloridaVegetable Production Using Seepage Irrigation. *HortTechnology*, 22(1), 20–24.<https://doi.org/10.21273/HORTTECH.23.5.553>
- Chabukdhara, M., Nema, A. K., & Gupta, S. K. (2012). Metal contamination in market based vegetables in an industrial region, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1), 129–132. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0613-z>
- Comerford, N. B. (2005). Soil Factors Affecting Nutrient Bioavailability. In: H.BassiriRad (Ed.),*Nutrient Acquisition by Plants. Ecological Studies* (pp. 1–14).Berlin, Heidelberg: Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-27675-0_1
- De Vries, W., Du, E., Bahl, K. B., Schulte-Uebbing, L., &Dentener, F. (2017). Global-scale impact of human nitrogen fixation on greenhouse gas emissions. Oxford Research Encyclopedia of Environmental Science, USA: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acrefore/9780199389414.013.13>
- De Vries, W., Römkens, P. F. A. M., Kros, J., Voogd, J. C, & Schulte-Uebbing, L. F. (2022). Impacts of nutrients and heavy metals in European agriculture. Current and critical inputs in relation to air, soil and water quality, ETC-DI, 1–72.
- EPA, US (2009) National primary drinking water regulations. Washington, DC
- Fageria, N. K., &Baligar, V. C. (2005). NUTRIENT AVAILABILITY. In D. Hillel (Ed.),*Encyclopedia of Soils in the Environment*,New York, USA: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/b0-12-348530-4/00236-8>

- Gheorghe, S., Stoica, C., Vasile, G. G., Nita-Lazar, M., Stanescu, E., Lucaciu, I. E. (2017). Metals toxic effects in aquatic ecosystems: modulators of water quality. In H. Tutu (Ed.), *Water Quality*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/65744>
- Glibert, P.M., & Burford, M.A. (2017). Globally changing nutrient loads and harmful algal blooms: Recent advances, new paradigms, and continuing challenges. *Oceanography*, 30(1), 58–69. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2017.110>
- Godwill, E. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N., Unachukwu, M. N. (2019). Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans. In: O. Karcioglu and B. Arslan (Eds), *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?* Intechopen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82511>
- Golia, E. E., & Diakouloukas, V. (2021). Soil parameters affecting the levels of potentially harmful metals in Thessaly area, Greece: a robust quadratic regression approach of soil pollution prediction. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 29544–29561. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14673-0>
- Golia, E. E., Tsiropoulos, N. G., Dimirkou, A., & Mitsios, I. K. (2007). Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(13-14), 1053–1063. <https://doi.org/10.1080/03067310701451012>
- Golia, E. E., Tsiropoulos, G. N., Füleky, G., Floras, S., & Vleioras, S. (2019). Pollution assessment of potentially toxic elements in soils of different taxonomy orders in central Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(2). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7201-1>
- IAEA (2004). *Soil sampling for environmental contaminants* (p. 81). Austria: International Atomic Energy Agency.
- Jackson, R. S. (2020). Site selection and climate. *Wine Science: Principles and Applications*, Fifth Edition (pp. 331–374). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816118-0.00005-2>
- JAOAC (1984). *Official method of analysis*. In: S. Williams (ed) (14th ed.). Virginia: Association of official chemists, Inc.

- Javed, A., Ali, E., Afzal, K. B., Osman, A., Riaz, S. (2022). Soil Fertility: Factors Affecting Soil Fertility, and Biodiversity Responsible for Soil Fertility. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 12(1), 21–33. <https://doi.org/10.26502/ijpaes.202129>
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2011). Trace Elements in Soils and Plants (4th ed.). Boca Raton, London: CRC Press.
- Kirkby, E. (2012). Introduction, definition and classification of nutrients. In P. Marschner (Ed.), *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 3rd edition (pp. 3–5). Adelaide, AU: Academic Press, Chapter 1 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00001-7>
- Kochba, M., Gambash, S., & Avnimelech, Y. (1990). Studies on slow release fertilizers: I. Effects of temperature, soil moisture, and water vapor pressure. *Soil Science*, 149(6), 339–343. <https://doi.org/10.1097/00010694-199006000-00004>
- Kopittke, P. M., Menzies, N. W., Wang, P., McKenna, B. A., Lombi, E. (2019). Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environment International*, 132, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105078>
- Lee, B. D., Graham, R. C., Laurent, T. E., & Amrhein, C. (2004). Pedogenesis in a wetland meadow and surrounding serpentinitic landslide terrain, northern California, USA. *Geoderma*, 118(3-4), 303–320. [https://doi.org/10.1016/s0016-7061\(03\)00214-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7061(03)00214-3)
- Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T. (2021). Sources and consequences of groundwater contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00805-z>
- Lorenz, S.E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., Holm, P.E., & Christensen, T.H. (1994). Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentration in soil solutions and uptake by plants. *European Journal of Soil Science*, 45(2), 159–165. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00497.x>
- Malkoc, S., & Yazici, B. (2017). Multivariate analyses of heavy metals in surface soil around an organized industrial area in Eskisehir, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98(2), 244–250. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1991-4>

- Marsh, E. E., & Anderson, E. D. (2011). Ni-Co Laterite Deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011–1259, p. 9.
- McLean, E. O. (1982). Soil pH and lime requirements. In: A. L. Page, H. R. Miller, R. D. Keeney (eds), *Methods of soil analysis Part II - Chemical and microbiological properties*. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Soil Science of America.
- Mirás-Avalos, J. M., Bertol, I., Abreu, C. D., Vidal, E., & Paz González, V. A. (2015). Crop residue effects on total and dissolved losses of Fe, Mn, Cu, and Zn by runoff. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46(1), 272–282. <https://doi.org/10.1080/00103624.2014.989040>
- Mitsios, I. K., Golia, E. E., & Tsadilas, C. D. (2005). Heavy Metal Concentrations in Soils and Irrigation Waters in Thessaly Region, Central Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(4-6), 487–501, <https://doi.org/10.1081/CSS-200043229>
- Mohammadi, A. A., Zarei, A., Esmailzadeh, M., Taghavi, M., Yousefi, M., Yousefi, Z., Sedighi, F., Javan, S. (2020). Assessment of heavy metal pollution and human health risks assessment in soils around an industrial zone in Neyshabur, Iran. *Biological Trace Element Research*, 195(1), 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01816-1>
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Navarro-Pedreño, J., Almendro-Candel, M. B., Jordán-Vidal, M. M., Mataix-Solera, J., & García-Sánchez, E. (2003). Mobility of cadmium, chromium, and nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environmental Geology*, 44(5), 545–553. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0790-5>
- Page, A. L., Miller, H. R., & Keeney, R. D. (1982). *Methods of soil analysis Part II – Chemical and microbiological properties*. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Soil Science of America.

- Papadopoulou-Vrynioti, K., Alexakis, D., Bathrellos, G. D., Skilodimou, H. D., Vryniotis, D., Vasiliades, E., & Gamvroula, D. (2013). Distribution of trace elements in stream sediments of Arta plain (western Hellas): the influence of geomorphological parameters. *Journal of Geochemical Exploration*, 134, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.07.007>
- Pinto, E., Sigaud-kutner, T. C. S., Leitão, M. A. S., Okamoto, O. K., Morse, D., & Colepicolo, P. (2003). Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *Journal of Phycology*, 39(6), 1008–1018. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.02-193.x>
- Poey, J., & Philibert, C. (2000). Toxicité des métaux. *Revue Française de Laboratoires*, 323, 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0338-9898\(00\)80266-8](https://doi.org/10.1016/S0338-9898(00)80266-8)
- Pozzer, A., Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., de Meij, A., & Lelieveld, J. (2017). Impact of agricultural emission reductions on fine-particulate matter and public health. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 12813–12826. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12813-2017>
- Robinson, B.H., Brooks, R.R., Kirkman, J.H., Gregg, P.E.H., & Gremigni, P. (1996). Plant-available elements in soils and their influence on the vegetation over ultramafic (“serpentine”) rocks in New Zealand. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 26, 457–468.
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Aaron, S. E., & Aaron, J.-J. (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>
- Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Niazi, N. K., Hseu, Z.-Y., Ok, Y. S., Selim, M., & Rinklebe, J. (2018). Impact of biosolid application rates on competitive sorption and distribution coefficients of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in an Alfisol and an Entisol. *Process Safety and Environmental Protection*, 115, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.013>
- Shaviv, A., Raban, S., & Zaidel, E. (2003). Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granules. *Environmental Science & Technology*, 37(10), 2251–2256. <https://doi.org/10.1021/es011462v>

- Soon, Y.K., & Bates, T.E. (2006). Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *European Journal of Soil Science*, 33(3), 477–488. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01782.x>
- Sutton, M. A., Bleeker, A., Howard, C. M., Bekunda, M., Grizzetti, B., de Vries, W., ... Zhang, F.S. (2013). *Our Nutrient World: The challenge to produce more food and energy with less pollution. Global Overview of Nutrient Management*. Nairobi: Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh & United Nations Environment Programme.
- Sutton, M.A., Howard, C.M., Erisman, J.W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., ... Grizzetti, B. (2011). *The European Nitrogen Assessment*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Taboada-Castro, M., Diéguez-Villar, A., Luz Rodríguez-Blanco, M., & Taboada-Castro, M. T. (2012). Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43(1–2), 81–87. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.631421>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metals toxicity and the environment. *Experientia Supplementum*, 101, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tokaloğlu, S., Kartal, Ş., & Güneş, A. A. (2001). Determination of heavy metals in soil extracts and plant tissues at around of a zinc smelter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 80(3), 201–217. <https://doi.org/10.1080/03067310108044370>
- Van Grinsven, J.J.M., Rabl, A., & de Kok, T.M. (2010). Estimation of incidence and social cost of colon cancer due to nitrate in drinking water in the EU: a tentative cost-benefit assessment. *Environmental Health*, 9, 58. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-9-58>
- Van Groeningen, N., Thomas Arrigo, L. K., Byrne, J. M., Kappler, A., Christl, I., & Kretzschmar, R. (2020). Interactions of ferrous iron with clay mineral surfaces during sorption and subsequent oxidation. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(6), 1355–1367. <https://doi.org/10.1039/d0em00063a>

- Velthof, G.L., Barot, S., Bloem, J., Butterbach-Bahl, K., de Vries, W., Kros, J., ...Oenema, O. (2011). Nitrogen as a threat to European soil quality. In M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven & B. Grizzetti (Eds.), *The European Nitrogen Assessment* (pp. 494–509). Cambridge, UK: Cambridge University Press, Chapter 21.
- WHO (2019). www.who.int/water_sanitation_health/publications/en/
- Wilcke, W., Kretzschmar, S., Bundt, M., Saborío, G., & Zech, W. (2000). Depth distribution of aluminum and heavy metals in soils of Costa Rican coffee cultivation areas. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(5), 499–502. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200010\)163:5<499::AID-JPLN499>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200010)163:5<499::AID-JPLN499>3.0.CO;2-8)
- Xu, Y., Shi, H., Fei, Y., Wang, C., Mo, L., & Shu, M. (2021). Identification of Soil Heavy Metal Sources in a Large-Scale Area Affected by Industry. *Sustainability*, 13(2), 511. <https://doi.org/10.3390/su13020511>
- Zang, X., Wei, S., Sun, Q., Wadood, S. A., & Guo, B. (2018). Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principal components analysis and geo statistical analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 159, 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.072>
- Zhou, Q. X., & Huang, G. H. (2001). *Environmental biogeochemistry and global environmental change*. Beijing: Science Press.