



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Εδαφολογίας

Πτυχιακή Εργασία

με τίτλο:

<<Μελέτη ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε έδαφος και φυτά σε πάρκα του Βόλου>>



Όνομα Φοιτήτριας: Τσιώρου Ελένη, ΑΜ: 01962

Επιβλέπων καθηγητής: Αντωνιάδης Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Βόλος, 2024

Τίτλος Πτυχιακής Εργασίας

«Μελέτη ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε έδαφος και φυτά σε πάρκα του Βόλου»

«Study on heavy metal contamination in soil and plants in some parks of Volos»

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Αντωνιάδης Βασίλειος, (Επιβλέπων), Καθηγητής Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
2. Λύκας Χρήστος, (Μέλος Επιτροπής), Αναπληρωτής Καθηγητής Ανθοκομίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
3. Τσιρόπουλος Νικόλαος, (Μέλος Επιτροπής), Καθηγητής Χημείας με έμφαση την Ανάλυση και τον Προσδιορισμό των Οργανικών Ουσιών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Υπεύθυνη Δήλωση

«Βεβαιώνω ότι είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε σύμφωνα με τον Κανονισμό Εκπόνησης Πτυχιακής Εργασίας του ΤΓΦΠΑΠ»

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντωνιάδη Βασίλειο, για την αμέριστη κατανόηση, την καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές συμβουλές που μου έδωσε, οι οποίες συντέλεσαν καθοριστικά στην εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η συμβολή του κ. Θαλασσινού Γεώργιου, ο οποίος με βοήθησε κατά τη διεξαγωγή των εργαστηριακών αναλύσεων που ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο και κ. Λύκα Χρήστο, μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τις στοχευμένες διορθώσεις που μου διατύπωσαν, οι οποίες με βοήθησαν να βελτιώσω την πτυχιακή μου εργασία.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, η οποία με στήριξε με όλους τους δυνατούς τρόπους στη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 ^ο – Εισαγωγή.....	1
1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία.....	1
1.2 Έδαφος.....	2
1.2.1 Γενικά στοιχεία.....	2
1.2.2 Εδαφογένεση.....	2
1.2.3 Εδαφικοί Ορίζοντες.....	3
1.2.4 Κύρια συστατικά του εδάφους.....	3
1.3 Βαρέα Μέταλλα.....	5
1.3.1 Γενικές πληροφορίες.....	5
1.3.2 Πηγές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη.....	6
1.4 Βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.....	7
1.4.1 Χαλκός (Cu).....	7
1.4.1.1 Γενικές πληροφορίες.....	7
1.4.1.2 Πηγές και χρήσεις του χαλκού.....	7
1.4.1.3 Χαλκός και έδαφος - φυτό.....	8
1.4.1.4 Χαλκός και άνθρωπος.....	8
1.4.2 Ψευδάργυρος (Zn).....	9
1.4.2.1 Γενικές πληροφορίες.....	9
1.4.2.2 Πηγές και χρήσεις του ψευδαργύρου.....	9
1.4.2.3 Ψευδάργυρος και έδαφος-φυτό.....	9
1.4.2.4 Ψευδάργυρος και άνθρωπος.....	10
1.4.3 Μόλυβδος (Pb).....	10
1.4.3.1 Γενικές πληροφορίες.....	10
1.4.3.2 Πηγές και χρήσεις του μολύβδου.....	10
1.4.3.3 Μόλυβδος και έδαφος-φυτό.....	11
1.4.3.4 Μόλυβδος και άνθρωπος.....	11

1.4.4 Σίδηρος (Fe)	12
1.4.4.1 Γενικές πληροφορίες.....	12
1.4.4.2 Πηγές και χρήσεις του σιδήρου	12
1.4.4.3 Σίδηρος και έδαφος-φυτό	12
1.4.4.4 Σίδηρος και άνθρωπος.....	13
1.4.5 Μαγγάνιο (Mn).....	13
1.4.5.1 Γενικές πληροφορίες.....	13
1.4.5.2 Πηγές και χρήσεις του μαγγανίου.....	13
1.4.5.3 Μαγγάνιο και έδαφος-φυτό	14
1.4.5.4 Μαγγάνιο και άνθρωπος.....	14
1.4.6 Χρώμιο (Cr)	14
1.4.6.1 Γενικές πληροφορίες.....	14
1.4.6.2 Πηγές και χρήσεις του χρωμίου.....	15
1.4.6.3 Χρώμιο και έδαφος-φυτό	15
1.4.6.4 Χρώμιο και άνθρωπος.....	15
1.4.7 Κάδμιο (Cd)	16
1.4.7.1 Γενικές πληροφορίες.....	16
1.4.7.2 Πηγές και χρήσεις	16
1.4.7.3 Κάδμιο και έδαφος-φυτό	16
1.4.7.4 Κάδμιο και άνθρωπος.....	17
1.4.8 Νικέλιο (Ni)	18
1.4.8.1 Γενικές πληροφορίες.....	18
1.4.8.2 Πηγές και χρήσεις του νικελίου.....	18
1.4.8.3 Νικέλιο και έδαφος-φυτό	18
1.3.8.2 Νικέλιο και άνθρωπος.....	18
1.4.9 Κοβάλτιο (Co).....	19
1.4.9.1 Γενικές πληροφορίες.....	19

1.4.9.2 Πηγές και χρήσεις του κοβαλτίου.....	19
1.4.9.3 Κοβάλτιο και έδαφος-φυτό.....	19
1.4.9.4 Κοβάλτιο και άνθρωπος.....	19
1.5 Ρύπανση στις πόλεις.....	20
1.5.1 Αιτίες πρόκλησης.....	20
1.5.2 Τα φυτά ως βιοδείκτες.....	20
1.6 Βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα.....	21
1.7 Βαρέα μέταλλα: Η περίπτωση του Βόλου.....	23
1.8 Σκοπός της εργασίας.....	24
Κεφάλαιο 2 ^ο – Υλικά και Μέθοδοι.....	25
2.1 Μέθοδος δειγματοληψίας.....	25
2.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	27
2.3 Ανάλυση φυτικών δειγμάτων.....	28
2.4 Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων.....	28
2.4.1 Ανάλυση κοκκομετρικής (μηχανικής) σύστασης του εδάφους.....	28
2.4.2 Υπολογισμός pH.....	29
2.4.3 Υπολογισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	30
2.4.4 Υπολογισμός του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3	30
2.4.5 Οργανική Ουσία.....	31
2.4.6 Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA.....	32
2.4.7 Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων (Aqua regia ή Βασιλικόν ύδωρ)....	32
2.5 Στατιστική Ανάλυση-Επεξεργασία.....	33
Κεφάλαιο 3 ^ο - Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	35
3.1 Αποτελέσματα.....	35
3.1.1 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα.....	35
3.1.2 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων.....	36
3.1.3 Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων με τη χρήση DTPA.....	39

3.1.4 Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων με τη χρήση Aqua Regia	40
3.1.5 Υπολογισμός Δεικτών	41
3.1.5.1 Παράγοντας ρύπανσης (Contamination factor-CF)	41
3.1.5.2 Δείκτης φορτίου ρύπανσης (Pollution index factor-PLI).....	42
3.1.5.3 Συντελεστής μεταφοράς (Transfer coefficient-TC)	43
3.2 Συζήτηση	44
3.2.1 Φυτικοχημικές ιδιότητες εδαφών	44
3.2.2 Ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με τη χρήση Aqua Regia και DTPA.....	45
3.2.3 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα	47
3.2.4 Αποτελέσματα δεικτών.....	47
3.2.4.1 Contamination factor.....	47
3.2.4.2 Αποτελέσματα PLI.....	49
3.2.4.3 Αποτελέσματα TC.....	49
3.3 Συμπεράσματα.....	51
Κεφάλαιο 4 ^ο – Βιβλιογραφία	52
4.1 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία	52
4.2 Ελληνική Βιβλιογραφία	55
Κεφάλαιο 5 ^ο – Παραρτήματα	56
5.1 Παράρτημα Α-Πίνακες (Αναλυτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας)	56
5.2 Παράρτημα Β-Εικόνες (Φωτογραφίες των εργαστηριακών τεχνικών, υλικών και μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας).....	61

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηρισμός εδαφών ανάλογα με την κοκκομετρική (μηχανική) τους σύσταση.....σελ 4
Πίνακας 2. Κατάταξη των μετάλλων ανάλογα με την τοξικολογική τους σημασία.....σελ 6
Πίνακας 3. Περιοχές και συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας.....σελ 26
Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα.....σελ 35
Πίνακας 5. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων εδάφους που εξετάστηκαν.....σελ 36
Πίνακας 6. Χαρακτηρισμός εδαφών ανάλογα με την κοκκομετρική τους σύσταση.....σελ 38
Πίνακας 7. Διαθέσιμες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα με τη χρήση DTPA.....σελ 39
Πίνακας 8. Ολικές συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα με τη χρήση Aqua Regia.....σελ 40
Πίνακας 9. Αποτελέσματα του δείκτη Contamination factor.....σελ 41
Πίνακας 10. Αποτελέσματα του δείκτη Pollution load index (PLI).....σελ 42
Πίνακας 11. Αποτελέσματα του δείκτη Transfer coefficient (TC).....σελ 43
Πίνακας 11α. Σύγκριση ίδιου μετάλλου μεταξύ των φυτών.....σελ 44
Πίνακας 11β. Σύγκριση ίδιο φυτού με τα διαφορετικά μέταλλα.....σελ 44
Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τη χρήση Aqua Regia και DTPA.....σελ 45
Πίνακας 12. Επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων (mg kg^{-1}) στο έδαφος ανά τον κόσμο.....σελ 46

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Cd και Cr.....σελ 21
Εικόνα 2. Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Cu.....σελ 22
Εικόνα 3. Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Pb και Zn.....σελ 22
Εικόνα 4. Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Ni.....σελ 22
Εικόνα 5. Ο χάρτης της Ελλάδας και η ακριβής τοποθεσία της πόλης του Βόλου.....σελ 25
Εικόνα 6. Σημεία δειγματοληψίας εδαφικών και φυτικών δειγμάτων.....σελ 26
Εικόνα 7. Τρίγωνο κοκκομετρικής (μηχανικής) σύστασης.....σελ 37
Εικόνα 8. Αντιστοίχιση των σημείων δειγματοληψίας με την κοκκομετρική (μηχανική) τους σύσταση.....σελ 39

Περίληψη

Το έδαφος αποτελεί βασικό παράγοντα για όλα τα χερσαία οικοσυστήματα καθώς τροφοδοτεί τα φυτά με θρεπτικά συστατικά. Τα τελευταία χρόνια παράγοντες όπως είναι η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, η αστικοποίηση και η εκτεταμένη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων έχουν συντελέσει στην αύξηση της ρύπανσης του εδάφους με βαρέα μέταλλα. Κάποια από τα βαρέα μέταλλα όπως είναι ο Cu, ο Zn, το Co και ο Fe είναι απαραίτητα για τη σωστή λειτουργία των οργανισμών, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα σε αυτούς. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η πιθανή ρύπανση από βαρέα μέταλλα των επιφανειακών εδαφών αστικών πάρκων της πόλης της Βόλου. Συλλέχθηκαν 20 εδαφικά και 20 φυτικά δείγματα από διάφορα πάρκα και χώρους πρασίνου της πόλης. Πραγματοποιήθηκαν σε αυτά φυσικοχημικές αναλύσεις και προσδιορίστηκαν οι ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις τους σε βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα τα στοιχεία που εξετάστηκαν ήταν το Cd, ο Pb, ο Zn, το Ni, ο Cu, ο Fe, το Cr, το Mn και το Co. Από τις αναλύσεις προέκυψε ότι τα εδάφη είναι ελαφρώς αλκαλικά και αμμοπηλώδη. Για καθένα από τα στοιχεία εκτιμήθηκαν δείκτες ρύπανσης όπως ο παράγοντας ρύπανσης (CF) και ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) που αφορούσαν τα εδαφικά δείγματα και ο συντελεστής μεταφοράς (TC) που αφορούσε τα φυτικά δείγματα. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνεται ότι τα εδάφη που εξετάστηκαν είναι μέτρια ρυπασμένα. Η μέση συγκέντρωση του Zn ενώ δεν ξεπερνά τις οριακές τιμές, είναι ιδιαίτερα αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του επιπέδου υποβάθρου. Τέλος, με τον υπολογισμό του TC φαίνεται ότι το πιο ευκίνητο στοιχείο στα συγκεκριμένα εδάφη είναι ο Cu.

Λέξεις κλειδιά: βαρέα μέταλλα, έδαφος, φυτό, pH, τοξικά στοιχεία, τοξικότητα

Κεφάλαιο 1^ο – Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα για τα βαρέα μέταλλα. Αν κάποιος κάνει μια σύντομη αναζήτηση στην ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία, θα βρει χιλιάδες επιστημονικά άρθρα, τα οποία πραγματεύονται ζητήματα σχετικά με την προέλευση των βαρέων μετάλλων, τις επιπτώσεις που αυτά έχουν στο περιβάλλον, στο έδαφος και στο νερό, τα επίπεδα τοξικότητάς τους, καθώς και τον αντίκτυπο που έχουν στην υγεία του ανθρώπου και γενικότερα των ζώντων οργανισμών (Ali and Khan, 2018). Αυτά είναι κάποια από τα πολλά ζητήματα, τα οποία απασχολούν έντονα τους επιστήμονες, αλλά και τους συνειδητοποιημένους πολίτες ανά τον κόσμο. Αξίζει να αναφερθεί ότι η νόσος Minamata (Minamata disease) αλλά και η καταστροφή της Ντονιανά (Doñana disaster), δυο από τις μεγαλύτερες οικολογικές καταστροφές που συνέβησαν τον εικοστό αιώνα, συνδέονται στενά με τα βαρέα μέταλλα.

Πράγματι, η ολοένα και αυξανόμενη ανάπτυξη της βιομηχανίας, η αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, οι συχνές δραστηριότητες εξόρυξης ορυκτών, οι διάφορες διαδικασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και η μη ορθολογική διαχείριση των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων είναι κάποιες από τις περιπτώσεις στις οποίες απελευθερώνονται μεταλλικά ιόντα στο περιβάλλον όπως είναι το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) και το χρώμιο (Cr) (Papaioannou et al., 2018; Jadaa et al., 2023).

Όταν τα βαρέα μέταλλα εντοπιστούν σε μεγάλες ποσότητες μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό κίνδυνο για τους ζωντανούς οργανισμούς, τον άνθρωπο και το περιβάλλον (Hooda, 2010).

Για παράδειγμα, η έκθεση στο κάδμιο (Cd) έχει κατηγορηθεί για την εμφάνιση διαφόρων καρκίνων, της νόσου Itai-itai, της διαβητικής νεφροπάθειας, της υπέρτασης, της περιφερικής αρτηριακής νόσου και του εμφράγματος του μυοκαρδίου (Ghosh and Indra, 2018). Η έκθεση σε υψηλά επίπεδα Hg έχει αναφερθεί ότι βλάπτει τον εγκέφαλο, την καρδιά, τους νεφρούς, τους πνεύμονες και το ανοσοποιητικό σύστημα, γεγονός που υποδηλώνεται από μια σειρά συμπτωμάτων π.χ. τρόμος, συναισθηματικές αλλαγές, αϋπνία, αδυναμία, μυϊκή ατροφία, συσπάσεις,

πονοκέφαλοι, διαταραχές στις αισθήσεις, αλλαγές στις νευρικές αντιδράσεις και ελλείμματα στις επιδόσεις σε τεστ γνωστικών λειτουργιών (Kim et al., 2016).

1.2 Έδαφος

1.2.1 Γενικά στοιχεία

Το έδαφος αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς φυσικούς πόρους στον κόσμο και συντελεί σε μεγάλο βαθμό στην επιβίωση του ανθρώπου (Hillel, 1991). Μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα δυναμικό σύστημα που προκύπτει μέσω μιας μοναδικής ισορροπίας και αλληλεπίδρασης των βιολογικών, χημικών και φυσικών συστατικών του (Karlen et al., 1997). Το έδαφος σαν μέρος του χερσαίου οικοσυστήματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, την ανακύκλωση και το μετασχηματισμό των στοιχείων (Kabata-Pendias, 1993).

Ουσιαστικά είναι το ανώτερο στρώμα του φλοιού της Γης, δηλαδή το καλλιεργήσιμο επιφανειακό στρώμα που φτάνει σε πάχος από 35 έως 50 εκατοστά. Το στρώμα κάτω από το επιφανειακό έδαφος ονομάζεται υπέδαφος και εκτείνεται σε βάθος 1,5 με 2 m, εκεί δηλαδή που αναπτύσσονται και οι ρίζες των φυτών (Πολυμενέας, 2012).

Το έδαφος αποτελεί βασική πηγή ιχνοστοιχείων για τα φυτά και κατ' επέκταση τον άνθρωπο (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Μέσω του εδάφους ρυθμίζεται η παροχή του νερού και ανακυκλώνονται οι πρώτες ύλες. Επίσης το έδαφος λειτουργεί σαν ενδιαίτημα ζώντων οργανισμών. Έτσι, από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πόσο σημαντική είναι η σωστή λειτουργία του και η διατήρηση της παραγωγικότητάς του.

1.2.2 Εδαφογένεση

Εδαφογένεση ονομάζεται η διαδικασία σύμφωνα με την οποία ένα λεπτό στρώμα εδάφους αναπτύσσεται στην επιφάνεια ενός πετρώματος (Μεγαδούκα, 2012). Η βασική αιτία της εδαφογένεσης είναι η αποσάθρωση που υφίστανται τα πετρώματα. Η αποσάθρωση ουσιαστικά είναι μια φυσικοχημική διαδικασία αλλοίωσης των πετρωμάτων. Μπορεί να είναι φυσική ή αλλιώς μηχανική, χημική και βιολογική. Η φυσική ή μηχανική αποσάθρωση οφείλεται κυρίως σε κλιματολογικούς παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, οι παγετοί και ο άνεμος (Γασπαράτος, 2024). Η χημική αποσάθρωση περιλαμβάνει τη βιοχημική διάσπαση των πετρωμάτων και των ορυκτών σε διάφορα προϊόντα και συστατικά και οφείλεται στις διαδικασίες της διάλυσης, της υδρόλυσης, της όξινης υδρόλυσης και της οξείδωσης. Η όξινη βροχή

αλλά και τα διάφορα χημικά διαλύματα τα οποία παράγονται από χημικές βιομηχανίες, είναι κάποια παραδείγματα αυτών των διαδικασιών. Στη χημική αποσάθρωση παίζει πολύ βασικό ρόλο το νερό γιατί απομακρύνει τα προϊόντα της αποσάθρωσης και επιταχύνονται οι χημικές αντιδράσεις. Τέλος, η βιολογική αποσάθρωση των πετρωμάτων προκαλείται από τις διαδικασίες που επιτελούν οι διάφοροι μικροοργανισμοί του εδάφους, όπως για παράδειγμα η παραγωγή οργανικών οξέων (Γασπαράτος, 2024). Το έδαφος το οποίο προκύπτει μετά την αποσάθρωση εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με το μητρικό πέτρωμα.

1.2.3 Εδαφικοί Ορίζοντες

Αν πραγματοποιηθεί μία κάθετη τομή μερικών μέτρων σε κάποιο έδαφος, τότε μπορεί κανείς να διακρίνει τα διαφορετικά στρώματα που σχηματίζονται, τα οποία ονομάζονται ορίζοντες. Οι ορίζοντες που σχηματίζονται είναι τρεις, συμβολίζονται διεθνώς με A, B και C και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το χρώμα, το μέγεθος αλλά και τη σύσταση. Πιο συγκεκριμένα:

Ορίζοντας A: Ο ορίζοντας A ξεκινάει από την επιφάνεια του εδάφους και είναι πλούσιος σε οργανικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές σιγά-σιγά αποσυντίθενται και με τα υπόλοιπα ευκίνητα υλικά αποπλένονται και μεταφέρονται στους βαθύτερους ορίζοντες.

Ορίζοντας B: Στον ορίζοντα B μεταφέρονται όλες οι χημικές ουσίες, οι οποίες έχουν προέλθει από τον ορίζοντα A. Αυτές είναι κυρίως οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου καθώς και κάποια αργιλικά ορυκτά.

Ορίζοντας C: Ο ορίζοντας C είναι ο κατώτερος εδαφικός ορίζοντας και αποτελείται από τα υλικά του μητρικού πετρώματος.

1.2.4 Κύρια συστατικά του εδάφους

Η φυσική αποσάθρωση κατακερματίζει το πέτρωμα σε τεμαχίδια τριών κλασμάτων μεγεθών. Με την κοκκομετρική ανάλυση ενός εδάφους προσδιορίζονται τα λεπτομερή κλάσματα του εδάφους, με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 2 mm.

Τα κλάσματα είναι τρία και διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Η άργιλος που έχει διάμετρο κόκκων $<0,002$ mm
2. Η ιλύς που έχει διάμετρο κόκκων μεταξύ 0,002 και 0,02 mm

3. Η άμμος που έχει διάμετρο κόκκων μεταξύ 0,02 και 2 mm

Έτσι, τα εδάφη κατατάσσονται σε τρεις βασικές ομάδες ανάλογα με την κοκκομετρική τους σύσταση. Τα αμμώδη ή ελαφρά εδάφη, τα πηλώδη ή μέσης σύστασης και τα αργιλώδη ή βαριά εδάφη. Με βάσει αυτές τις τρεις ομάδες προσδιορίζονται δώδεκα κλάσεις οι οποίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 Χαρακτηρισμός εδαφών ανάλογα με την κοκκομετρική (μηχανική) τους σύσταση.

Τύποι Εδαφών		Συμβολισμός
Ελληνική Βιβλιογραφία	Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία	
Αργιλώδες έδαφος	Clay	C
Αμμοαργιλώδες έδαφος	Sandy clay	SC
Αμμοαργιλοπηλώδες έδαφος	Sandy clay loam	SCL
Πηλοαμμώδες έδαφος	Loamy sand	LS
Πηλώδες έδαφος	Loam	L
Ιλυώδες έδαφος	Silt	Si
Ιλοαργιλώδες έδαφος	Silty clay	SiC
Αμμοπηλώδες έδαφος	Sandy loam	SL
Αμμώδες έδαφος	Sand	S
Ιλοπηλώδες έδαφος	Silt loam	SiL
Ιλοαργιλοπηλώδες έδαφος	Silty clay loam	SiCL
Αργιλοπηλώδες έδαφος	Clay loam	CL

Οι κλάσεις αυτές περιγράφονται από σύνθετα ονόματα που περιέχουν ένα πρόθεμα και μία κατάληξη. Η κατάληξη είναι αυτή που δείχνει τη βασική ιδιότητα του εδάφους. Πιο συγκεκριμένα ένα έδαφος το οποίο έχει την κατάληξη –αμμώδες- είναι ελαφριάς σύστασης. Έδαφος που έχει κατάληξη –πηλώδες- ή –ιλυώδες- και έδαφος που έχει κατάληξη -αργιλώδες- είναι μέσης και βαριάς σύστασης αντίστοιχα. Υπάρχουν βέβαια δύο εξαιρέσεις. Ένα έδαφος που χαρακτηρίζεται ως αμμο-πηλώδες είναι ελαφριάς σύστασης ενώ ένα έδαφος που χαρακτηρίζεται ως αργιλο-πηλώδες

είναι βαριάς σύστασης (Σημειώσεις Εργαστηρίου Εδαφολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2016).

Η άμμος και η ιλύς είναι χημικώς αδρανή υλικά και αποτελούνται κυρίως από πρωτογενή ορυκτά. Αντίθετα η άργιλος είναι χημικώς ενεργό υλικό και αποτελείται κυρίως από δευτερογενή ορυκτά ή αλλιώς ορυκτά της αργίλου.

Ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής σύστασης ενός εδάφους έχει μεγάλη σημασία καθώς μέσω αυτής μπορεί να εκτιμηθεί για παράδειγμα η ύπαρξη θρεπτικών στοιχείων, η διαθεσιμότητά τους στο έδαφος ή οι ανάγκες του εδάφους σε άρδευση και λίπανση.

1.3 Βαρέα Μέταλλα

1.3.1 Γενικές πληροφορίες

Ο όρος μικροθρεπτικά στοιχεία ή ιχνοστοιχεία (TEs), αφορά χημικά στοιχεία τα οποία εντοπίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι μικρότερες από 100 mg kg^{-1} (Hooda, 2010). Τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι μέταλλα, αμέταλλα ή μεταλλοειδή. Τέτοια στοιχεία για παράδειγμα είναι το μαγγάνιο (Mn), το χλώριο (Cl), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το βόριο (B), το μολυβδαίνιο (Mo), τα οποία μάλιστα αποτελούν στοιχεία που είναι απαραίτητα για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών, των ζώων αλλά και των ανθρώπων. Αν βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο έδαφος από τις ανεκτές, μπορεί να γίνουν ιδιαίτερα τοξικά για τους οργανισμούς και το περιβάλλον.

Κάποια από αυτά τα στοιχεία έχει παγιωθεί να λέγονται "βαρέα μέταλλα". Ο όρος "βαρέα μέταλλα" συμπεριλαμβάνει μία μεγάλη ομάδα στοιχείων, τα οποία συμπεριφέρονται ως μέταλλα και έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g cm^{-3} (Hooda, 2010). Συγκεκριμένα ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται το κάδμιο (Cd), το κοβάλτιο (Co), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb), ο κασσίτερος (Sn), το βανάδιο (V) και ο ψευδάργυρος (Zn) (Antoniadis et al., 2019).

Υπάρχουν βέβαια επιστήμονες οι οποίοι θεωρούν πως η ονομασία "βαρέα μέταλλα" δεν είναι ικανοποιητική από χημικής πλευράς. Για το λόγο αυτό, όλο και περισσότεροι ερευνητές όταν θέλουν να αναφερθούν σε μέταλλα με επιβλαβείς ιδιότητες, χρησιμοποιούν τον όρο "Πιθανά Τοξικά Στοιχεία". Στην αγγλική

βιβλιογραφία ο όρος αυτός συναντάται ως Potentially Toxic Elements (PTE) (Hooda, 2010). Από τοξικολογικής πλευράς τα στοιχεία αυτά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 Κατάταξη των μετάλλων ανάλογα με την τοξικολογική τους σημασία (Kabata and Pendias, 1992)

1 ^η Ομάδα (λιγότερο επικίνδυνα)		2 ^η Ομάδα (επικίνδυνα)		3 ^η Ομάδα (πολύ επικίνδυνα)	
Αργίλιο	Al**	Αρσενικό	As*	Μόλυβδος	Pb
Κοβάλτιο	Co	Βηρύλλιο	Be	Κάδμιο	Cd
Χαλκός	Cu	Χρώμιο	Cr	Υδράργυρος	Hg
Μαγγάνιο	Mn	Νικέλιο	Ni	Θάλλειο	Tl
Μολυβδαίνιο	Mo	Πολώνιο	Po*		
Σελήνιο	Se				
Τιτάνιο	Ti				
Βανάδιο	V				
Κασσίτερος	Sn				
Ψευδάργυρος	Zn				
*= Ελαφρύ μέταλλο					
**= Μεταλλοειδές					

1.3.2 Πηγές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη

Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο περιβάλλον είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Οι κύριες φυσικές πηγές περιλαμβάνουν την αποσάθρωση, συμπεριλαμβανομένης της διάβρωσης και της απόθεση σωματιδίων που φυσάει ο άνεμος (Hooda, 2010). Το μητρικό υλικό αποτελεί την πρωταρχική πηγή των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ο φλοιός της Γης αποτελείται κυρίως από πυριγενή πετρώματα, που φτάνουν σε ποσοστό 95% ενώ το υπόλοιπο 5% οφείλεται σε ιζηματογενή πετρώματα (Li et al., 2019). Έτσι, όταν αυτά τα πετρώματα υφίστανται αποσάθρωση προκύπτουν εδάφη με πληθώρα στοιχείων. Για παράδειγμα οι μαύροι σχιστόλιθοι είναι εμπλουτισμένοι με πολλά βαρέα μέταλλα. Συνεπώς εδάφη που σχηματίζονται σε τέτοιου τύπου πετρώματα ενδέχεται να εμφανίσουν αυξημένη συγκέντρωση σε στοιχεία όπως είναι το κάδμιο, ο χαλκός και ο μόλυβδος (Li et al., 2019; Alloway, 2012). Άλλες φυσικές πηγές είναι οι εκρήξεις ηφαιστειών και οι δασικές πυρκαγιές. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν οι ανθρωπογενείς πηγές οι οποίες εμπλουτίζουν το περιβάλλον και το έδαφος, με πολύ μεγαλύτερες ποσότητες σε

βαρέα μέταλλα σε σχέση με τις φυσικές πηγές. Οι βιομηχανικές εκπομπές, τα καύσιμα από τα οχήματα, η καύση άνθρακα (C) και πετρελαίου, οι καπνοί, η διάβρωση μεταλλικών συσκευών, οι βαφές σπιτιών, η διάβρωση των γαλβανισμένων στεγών, η χρήση λυματολάσπης, οι εξορύξεις και οι μεταφορές ορυκτών, η σύντηξη και ο εξευγενισμός μεταλλευμάτων, είναι κάποια παραδείγματα των ανθρωπογενών πηγών (Hooda, 2010). Επιπλέον μία άλλη βασική πηγή βαρέων μετάλλων που οφείλεται σε ανθρώπινη δραστηριότητα είναι οι κοπριές από ζώα κτηνοτροφικής εκμετάλλευσης. Σύμφωνα με το πρόγραμμα AROMIS, το οποίο πραγματοποιήθηκε στην Ευρώπη και συμμετείχαν 22 χώρες, οι κοπριές των ζώων είναι ο νούμερο ένα παράγοντας για τον εμπλουτισμό των γεωργικών εδαφών με βαρέα μέταλλα και κυρίως με Cu και Zn (Alloway, 2012). Ακόμη η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, τα οποία έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε As, Cd και Zn, καθώς και τα διάφορα φυτοφάρμακα όπως τα μυκητοκτόνα που περιέχουν διάφορες ουσίες π.χ. αρσενιούχο μόλυβδο (AsHO_4Pb) ή χλωριούχο φαινυλοϋδράργυρο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClHg}$) έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό οι πηγές βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι πάρα πολλές. Σίγουρα το μητρικό υλικό παίζει καθοριστικό ρόλο για την συγκέντρωση των στοιχείων στο έδαφος, αλλά στο αστικό περιβάλλον υπάρχουν πολύ περισσότερες πιθανές πηγές βαρέων μετάλλων.

1.4 Βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

1.4.1 Χαλκός (Cu)

1.4.1.1 Γενικές πληροφορίες

Ο χαλκός ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσης ή μεταβατικά στοιχεία (4^η περίοδος, ομάδα IB ή 11). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 29, μαζικό αριθμό (A) 64, ατομικό βάρος 63.546, σημείο τήξης στους 1084.6 °C και σημείο βρασμού στους 2562 °C.

1.4.1.2 Πηγές και χρήσεις του χαλκού

Σε παγκόσμιο επίπεδο η μέση περιεκτικότητα σε Cu εκτιμάται ότι είναι 14 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias and Szteke, 2015) ενώ η μέση περιεκτικότητα στο φλοιό της Γης υπολογίζεται περίπου στα $25\text{-}50 \text{ mg kg}^{-1}$. Ο Cu συναντάται κυρίως σε ηφαιστειογενή πετρώματα (Γκόλια, 2003). Οι βασικότερες πηγές εμπλουτισμού του εδάφους με Cu

αποτελούν τα βιομηχανικά απόβλητα, η αστική ρύπανση, οι κοπριές, η χρήση λυματολάσπης και αγροτικών σκευασμάτων (Kabata- Pendias and Szteke, 2015). Ο Cu χρησιμοποιείται για την παραγωγή κραμάτων, καλωδίων, σωλήνων κ.α.

1.4.1.3 Χαλκός και έδαφος - φυτό

Ο Cu μπορεί να βρίσκεται στο έδαφος με διάφορες μορφές όπως είναι τα υδατοδιαλυτά ιόντα ή μπορεί να μετέχει σε οργανικά ή ανόργανα σύμπλοκα. Η κινητικότητα και διαθεσιμότητα του Cu στο έδαφος εξαρτάται από τη χημική του μορφή και τις χημικές ιδιότητες του εδάφους (Γκόλια, 2003). Το pH, η οργανική ουσία ή η συγκέντρωση άλλων μετάλλων είναι κάποιοι από τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Ο χαλκός που προστίθεται σε εδάφη μέσω της λυματολάσπης είναι εύκολα φυτοδιαθέσιμος και μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (Kabata- Pendias and Szteke, 2015).

Ο χαλκός αποτελεί ένα μέταλλο το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορες φυσιολογικές διεργασίες των φυτών όπως είναι η αναπνοή, η φωτοσύνθεση, ο μεταβολισμός των πρωτεϊνών και οι λειτουργίες διαφόρων ενζύμων, που συμμετέχουν κυρίως στις αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής. Η έλλειψη Cu στα φυτά μπορεί είναι ιδιαίτερα εμφανής στα νεαρά φύλλα. Μπορεί να προκαλέσει να ανωμαλίες στο σχηματισμό των φύλλων, χλωρώσεις ή ακόμη και νεκρώσεις σε αυτά. Επιπλέον, δημιουργούνται δυσλειτουργίες στη μεταφορά ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα I (Yruela, 2005).

1.4.1.4 Χαλκός και άνθρωπος

Ο Cu είναι παρόν σχεδόν σε κάθε κύτταρο του ανθρώπου (Kabata-Pendias and Szteke, 2015). Οι κύριες πηγές Cu στη διατροφή είναι τα δημητριακά και τα προϊόντα δημητριακών, τα λαχανικά και οι πατάτες. Ο Cu αποτελεί ένα μέταλλο πολύ σημαντικό για διάφορες λειτουργίες που επιτελεί ο ανθρώπινος οργανισμός όπως για παράδειγμα τη σύνθεση της χρωστικής μελανίνης. Ασθένειες που προκαλούνται λόγω έλλειψης Cu είναι η νόσος του Parkinson και οι διάφορες νεφροπάθειες. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), η καθημερινή ασφαλής πρόσληψη Cu είναι $1,5 \text{ mg d}^{-1}$.

1.4.2 Ψευδάργυρος (Zn)

1.4.2.1 Γενικές πληροφορίες

Ο ψευδάργυρος ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία (4^η περίοδος, ομάδα IIB ή 12). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 30, μαζικό αριθμό (A) 65, ατομικό βάρος 65.38, σημείο τήξης στους 419.53 °C και σημείο βρασμού στους 907 °C.

1.4.2.2 Πηγές και χρήσεις του ψευδαργύρου

Ο Zn είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται φυσικά στα πετρώματα. Η συγκέντρωσή του εξαρτάται από τον τύπο του κάθε πετρώματος και κατ' επέκταση του μητρικού υλικού. Για παράδειγμα σε πυριγενή πετρώματα όπως είναι ο βασάλτης και ο γρανίτης η συγκέντρωση του Zn μπορεί να είναι από 48-250 mg kg⁻¹ και 5-140 mg kg⁻¹ αντιστοίχως. Σε ιζηματογενή πετρώματα όπως είναι ο μαύρος σχιστόλιθος, η συγκέντρωση του κυμαίνεται από 34-1500 mg kg⁻¹ (Alloway, 2012). Άλλες φυσικές πηγές εμπλουτισμού του εδάφους με Zn μπορεί να είναι οι ηφαιστειακές δραστηριότητες ή οι δασικές πυρκαγιές. Ανθρωπογενείς πηγές Zn μπορεί να είναι η χρήση λυματολάσπης, τα υγρά απόβλητα, οι βιομηχανικές εκπομπές, η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων ή οι γαλβανισμένες κατασκευές. Ο Zn μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καλλυντικά, σε καουτσούκ, σε λιπάσματα, ως συντηρητικό για τα ξύλα κ.α.

1.4.2.3 Ψευδάργυρος και έδαφος-φυτό

Ο Zn στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχει στο έδαφος με τη μορφή δισθενούς κατιόντος (Zn⁺²). Υπολογίζεται ότι η παγκόσμια μέση συγκέντρωση Zn στα εδάφη είναι 55mg kg⁻¹. Σύμφωνα με τις Kabata-Pendias και Szteke (2015), ένα έδαφος θεωρείται μη μολυσμένο όταν οι συγκεντρώσεις Zn κυμαίνονται μέχρι 200 mg kg⁻¹, μέτρια μολυσμένο από 200-500 mg kg⁻¹ και βαριά μολυσμένο από 500-3000 mg kg⁻¹. Παράγοντες όπως είναι το pH ή η οργανική ουσία επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του Zn από τα φυτά. Όταν ένα έδαφος είναι αλκαλικό (pH>7), η διαθεσιμότητα του Zn τείνει να μειώνεται. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι τα αργιλώδη εδάφη συγκρατούν μεγαλύτερες ποσότητες Zn σε σχέση με τα αμμώδη (Alloway, 2012). Σε γενικές γραμμές εδάφη τα οποία έχουν χαμηλό ολικό Zn, υψηλές ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃), μεγάλη ποσότητα οργανικής ουσίας, είναι αλκαλικά και έχουν

υψηλή συγκέντρωση σε P και Mg, τείνουν να εμφανίζουν τροφοπενίες Zn (Alloway, 2012). Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn στα φυτά, είναι ικανές να προκαλέσουν μειωμένη ανάπτυξη των ριζών, καθυστερημένη ανάπτυξη βλαστών καθώς και έλλειψη Fe και Mg

1.4.2.4 Ψευδάργυρος και άνθρωπος

Ο Zn είναι ένα στοιχείο πολύ σημαντικό για τη σωστή λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού καθώς παίρνει μέρος σε πολλές βιολογικές λειτουργίες. Συμμετέχει στη σύνθεση πολλών ενζύμων και πρωτεϊνών, ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα, τη γονιμότητα, το δέρμα, τα μαλλιά και την όραση. Η έλλειψη Zn είναι ένα πολύ σύνθητες φαινόμενο και θεωρείται ότι είναι η πέμπτη αιτία θανάτου και πρόκλησης ασθενειών στις αναπτυσσόμενες χώρες. Εκτιμάται ότι περίπου 2 δισεκατομμύρια άνθρωποι αντιμετωπίζουν έλλειψη Zn. Αυτή η έλλειψη μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στον άνθρωπο όπως είναι οι ψυχικές διαταραχές, η διάρροια, μειωμένη γεύση και οσμή, δερματικές βλάβες καθώς και καθυστερημένη ανάπτυξη των οστών. Οι πιο σημαντικές πηγές Zn για τον άνθρωπο είναι το φαγητό και το νερό. Στις Ηνωμένες Πολιτείες ο μέσος όρος πρόσληψης Zn για τους άντρες είναι 11 mg d⁻¹ ενώ για τις γυναίκες 8 mg d⁻¹ (Kabata-Pendias και Szteke, 2015).

1.4.3 Μόλυβδος (Pb)

1.4.3.1 Γενικές πληροφορίες

Ο Pb ανήκει στα μέταλλα μετά τη μετάβαση ή φτωχά μέταλλα (6^η περίοδος, ομάδα IVA ή 14). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 82, μαζικό αριθμό (A) 207, ατομικό βάρος 207.2, σημείο τήξης στους 327.46 °C και σημείο βρασμού στους 1749 °C.

1.4.3.2 Πηγές και χρήσεις του μολύβδου

Ο Pb βρίσκεται στο φλοιό της Γης σε συγκέντρωση 15 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias and Szteke, 2015) και η μέση συγκέντρωση στα μη μολυσμένα εδάφη υπολογίζεται στα 17 mg kg⁻¹ (Alloway, 2012). Η σημαντικότερη ανθρωπογενής πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος με Pb έγινε κατά τις δεκαετίες του 1970-1980 όπου γινόταν χρήση μολυβδόχου βενζίνης (Alloway, 2012). Άλλες ανθρωπογενείς πηγές του Pb είναι οι βιομηχανικές εκπομπές. Η βασική χρήση του είναι στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, σε κράματα και συγκολλήσεις. Το πιο σημαντικό μετάλλευμα του Pb είναι ο γαληνίτης ή θειούχος μόλυβδος (PbS).

1.4.3.3 Μόλυβδος και έδαφος-φυτό

Η μέση τιμή του Pb στα εδάφη σε παγκόσμιο επίπεδο διαμορφώνεται περίπου στα 27 mg kg⁻¹. Στο έδαφος ο Pb βρίσκεται συνήθως με μορφή δισθενούς κατιόντος (Pb⁺²).

Ο Pb συσσωρεύεται συνήθως στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο βάθος υπάρχει οργανική ουσία η οποία και δεσμεύει το μέταλλο δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα.

Στα πυριτικά πετρώματα ο Pb έχει την τάση να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Si. Στα αμμώδη εδάφη η συγκέντρωση του Pb φαίνεται ότι είναι περίπου 40 mg kg⁻¹ ενώ στα αργιλώδη εδάφη η συγκέντρωσή του υπολογίζεται περίπου στα 90 mg kg⁻¹. Οι μαύροι σχιστόλιθοι είναι πλούσιοι σε οργανική ύλη και άρα τείνουν να έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Pb. Σύμφωνα με τον Hooda (2010) η απορρόφηση του Pb στα εδάφη διαμορφώνεται από παράγοντες όπως είναι το pH, η οργανική ουσία και το CaCO₃. Καθώς αυξάνεται το pH, τείνει να μειώνεται ο Pb στις ρίζες των φυτών. Επίσης η διαθεσιμότητα του Pb στο έδαφος για τα φυτά αυξάνεται από εδάφη με χαμηλή CEC, καθώς και με χαμηλή περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά, υδροξείδια του Fe και ενώσεις P. Ο μόλυβδος στο φυτό τείνει να συσσωρεύεται κυρίως στις ρίζες και μόνο ένα μικρό ποσοστό μεταφέρεται στα υπέργεια μέρη του φυτού. Γενικά ο Pb υπάρχει φυσιολογικά στα φυτά, όμως δεν έχει προκύψει κάποια μελέτη που να επιβεβαιώνει ότι έχει κάποιο ενεργό ρόλο στο μεταβολισμό τους (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

1.4.3.4 Μόλυβδος και άνθρωπος

Η συνολική ποσότητα Pb που βρίσκεται στον ανθρώπινο οργανισμό έχει άμεση σχέση με την ηλικία, το επάγγελμα καθώς και το περιβάλλον που ζει ένας άνθρωπος. Οι βασικοί τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στο Pb είναι η τροφή, το νερό η σκόνη, το χώμα και η μολυβδόχως βενζίνη. Η ποσότητα του Pb αυξάνεται ανάλογα με την ηλικία και τα παιδιά είναι πιο ευάλωτα σε αυτόν. Μάλιστα παιδιά τα οποία εμφανίζουν ελλείψεις σε Fe και Ca, ο οργανισμός τους είναι πιο ευάλωτος στη συσσώρευση Pb. Τέλος, ο Pb μπορεί να μεταφερθεί από τη μητέρα στο παιδί μέσω του θηλασμού.

1.4.4 Σίδηρος (Fe)

1.4.4.1 Γενικές πληροφορίες

Ο Fe ανήκει στα μέταλλα μετά τη μετάβαση ή φτωχά μέταλλα (4^η περίοδος, ομάδα VIII ή 8). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 26, μαζικό αριθμό (A) 56, ατομικό βάρος 55.845, σημείο τήξης στους 1538 °C και σημείο βρασμού στους 2861 °C

1.4.4.2 Πηγές και χρήσεις του σιδήρου

Η προέλευση του Fe στα εδάφη οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό της, στην αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων και αποτελεί βασικό συστατικό της λιθόσφαιρας που κυμαίνεται περίπου στο 4,5-5%. Η χημική συμπεριφορά του σιδήρου είναι στενά συνδεδεμένη με τον κύκλο των στοιχείων O, S και C. Ο Fe εμφανίζεται στα αστικά απόβλητα κυρίως με τη μορφή ανθρακικών αλάτων. Ο Fe αποτελεί ένα στοιχείο απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία των οργανισμών.

1.4.4.3 Σίδηρος και έδαφος-φυτό

Ο Fe εμφανίζεται σε πυριγενή πετρώματα σε ποσοστό περίπου 3% και σε ιζηματογενή περίπου 4%. Εμφανίζει έντονη εναλλαγή αριθμών οξείδωσης (+2, +6 και +3 που είναι και το πιο σύνηθες). Στα εδάφη υπάρχουν ορυκτά του Fe όπως είναι ο αιματίτης (CaFe_2O_3), ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , ο πυρίτης (FeS_2) και ο γκαϊτίτης (αFeOOH). Σε εδαφικούς ορίζοντες πλούσιους σε οργανική ουσία ο σίδηρος εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκων ενώσεων. Η διαλυτότητα του σιδήρου είναι χαμηλή στα εδάφη με χαμηλό pH και η κινητικότητά του, αυξάνεται με τη μείωση του pH του εδάφους. Έτσι, τα κατιόντα Fe σε αναερόβια εδάφη με όξινο pH, μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητες στα φυτά. Αντίθετα σε αεριζόμενα αλκαλικά εδάφη ενδέχεται να μην υπάρχει αρκετή διαθέσιμη ποσότητα για τα φυτά. Οι διαδικασίες αναγωγής και οξείδωσης του Fe ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από μικροοργανισμούς. Οι διαδικασίες αυτές ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τα φυτά. Η διαθεσιμότητα του Fe στα φυτά εξαρτάται από την κινητικότητά του στο έδαφος. Σε περίπτωση μη διαθεσιμότητας Fe στο έδαφος, τα φυτά είναι ικανά να αναπτύσσουν μηχανισμούς που την ενισχύουν.

Ο Fe εμπλέκεται σε πολλές διαδικασίες όπως στο μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων ή στο σχηματισμό της χλωροφύλλης. Η απουσία του μπορεί να καθυστερήσει

την ανάπτυξη των φυτών αλλά και την απόδοσή τους. Η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα του Fe μπορούν να επηρεαστούν από μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni και Co. Επίσης, η αλληλεπίδραση του Fe με τον Zn μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό φρανκλινίτη και έτσι να μειωθεί η διαθεσιμότητα και των δύο. Φυτά τα οποία διαθέτουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Ca και Si μπορούν να είναι πιο ανεκτικά στα υψηλά επίπεδα Fe. Επιπλέον οι μυκόρριζες έχουν μεγάλη ικανότητα να δεσμεύουν το Fe από την επιφάνεια της ρίζας. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι φυτά τα οποία αναπτύσσονται σε εδάφη με υψηλή αλατότητα είναι πιο ανθεκτικά στα υψηλά επίπεδα Fe. Βέβαια και η περίσσεια Fe είναι ικανή να δημιουργήσει τοξικότητες στα φυτά. Στα βρώσιμα μέρη των λαχανικών η φυσιολογική ποσότητα Fe είναι περίπου 33-65 mg kg⁻¹ ενώ σε ξηρούς καρπούς και αμύγδαλα η ποσότητα αυτή ανέρχεται στα 67 mg kg⁻¹.

1.4.4.4 Σίδηρος και άνθρωπος

Η φυσιολογική ποσότητα Fe που πρέπει να έχει ένας άνθρωπος είναι περίπου 0,8 mg kg⁻¹ σωματικού βάρους. Χρησιμεύει στη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς, στους πνεύμονες, αποθηκεύεται στο ήπαρ σε μορφή φερριτίνης. Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει αναιμία, απώλεια μνήμης και κόπωση. Αντίστοιχα βέβαια και όταν βρίσκεται στον οργανισμό σε περίσσεια ποσότητα μπορεί να τον βλάψει.

1.4.5 Μαγγάνιο (Mn)

1.4.5.1 Γενικές πληροφορίες

Το Mn ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία (4^η περίοδος, ομάδα VII ή 7). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 25, μαζικό αριθμό (A) 55, ατομικό βάρος 54.938045, σημείο τήξης στους 1246 °C και σημείο βρασμού στους 2061 °C.

1.4.5.2 Πηγές και χρήσεις του μαγγανίου

Το Mn έχει φυσική προέλευση στη λιθόσφαιρα. Στο φλοιό της Γης βρίσκεται περίπου σε ποσοστό 0,085%. Οι βασικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες που εμπλουτίζουν τα εδάφη με Mn είναι η χρήση λιπασμάτων, τα διάφορα αστικά λύματα, η χρήση λιπασμάτων καθώς και οι διεργασίες τήξης μετάλλων. Το Mn χρησιμοποιείται στα κράματα, ως πρόσθετο σε καύσιμα ή και στην επεξεργασία του νερού (Alloway, 2012).

1.4.5.3 Μαγγάνιο και έδαφος-φυτό

Τα ηφαιστειακά πετρώματα όπως είναι ο βασάλτης, φαίνεται να διαθέτουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1000 mg Mn kg⁻¹, ενώ στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 400-600 mg kg⁻¹. Σύμφωνα με τον Alloway (2012), τα αμμώδη εδάφη εμφανίζουν συχνά ελλείψεις Mn. Η περιεκτικότητα του Mn εδάφη παρουσιάζει πολύ έντονες διαφορές. Παγκοσμίως τα εδάφη μπορούν να παρουσιάζουν συγκέντρωση από 10-9.000 mg kg⁻¹. Η διαθεσιμότητα του Mn στα φυτά εξαρτάται από τη διαθέσιμη ποσότητα που υπάρχει στα εδάφη. Δηλαδή όταν η συγκέντρωση του Mn στα εδάφη βρίσκεται σε πολύ υψηλά επίπεδα τότε τα φυτά το προσλαμβάνουν πολύ γρήγορα και το οδηγούν στα νεαρά φύλλα. Αντίθετα, όταν η συγκέντρωσή του στο έδαφος είναι χαμηλή τότε συσσωρεύεται στα ώριμα φύλλα και τα πιο νεαρά είναι πολύ πιθανό να εμφανίσουν τροφοπενίες. Επιπλέον στα πιο αλκαλικά εδάφη η διαθέσιμη ποσότητα του Mn ελαττώνεται. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι τα εδάφη που είναι ρυπασμένα με Zn, εμφανίζουν χαμηλή διαθεσιμότητα Mn. Τα πιο συνηθισμένα συμπτώματα της τοξικότητας από Mn είναι η χλώρωση Fe και οι καφέ κηλίδες στα φύλλα. (Kabata-Pendias and Szteke, 2015)

1.4.5.4 Μαγγάνιο και άνθρωπος

Το Mn αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για την υγεία των ανθρώπων. Έχει αναφερθεί ότι σχετίζεται με την ανάπτυξη των οστών, συμμετέχει στη σύνθεση διαφόρων ενζύμων όπως για παράδειγμα στη συνθετάση της γλουταμίνης. Αν συσσωρευτεί σε μεγαλύτερα επίπεδα μπορεί να προκαλέσει σύνδρομο Parkinson. Η ημερήσια ποσότητα πρόσληψης του Mn από τους ανθρώπους είναι τα 2,3 και 1,8 mg d⁻¹ για τους άντρες και τις γυναίκες αντίστοιχα (Fraga, 2005). Το τσάι, οι ξηροί καρποί, τα δημητριακά και τα φρούτα αποτελούν πλούσιες πηγές Mn για τον άνθρωπο (Kabata-Pendias-Szteke, 2015).

1.4.6 Χρόμιο (Cr)

1.4.6.1 Γενικές πληροφορίες

Το Cr ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία (4^η περίοδος, ομάδα VIB ή 6). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 24, μαζικό αριθμό (A) 52, ατομικό βάρος 51.9961, σημείο τήξης στους 1907 °C και σημείο βρασμού στους 2671 °C.

1.4.6.2 Πηγές και χρήσεις του χρωμίου

Η μέση περιεκτικότητα του στο φλοιό της γης κυμαίνεται μεταξύ 102-185 mg kg⁻¹. Η συγκέντρωσή του στους σχιστόλιθους κυμαίνεται από 80-120 mg kg⁻¹, στους ψαμμίτες 20-40 mg kg⁻¹ και στους ασβεστόλιθους από 5-16 mg kg⁻¹. Οι βασικές ανθρώπινες πηγές ρύπανσης από Cr προέρχονται από τις βαφές και τη βυρσοδεψία δέρματος. Επίσης, σημαντική ποσότητα περιέχεται στα απόβλητα των βιομηχανιών που παρασκευάζουν χρώματα. Χρησιμοποιείται ευρέως σε μεταλλουργικές βιομηχανίες, στην παρασκευή χρωμάτων, σε χαρτοβιομηχανίες καθώς και στη βυρσοδεψία δερμάτων (Kabata-Pendias and Szeke, 2015).

1.4.6.3 Χρώμιο και έδαφος-φυτό

Η μέση περιεκτικότητα Cr στα εδάφη σε παγκόσμιο επίπεδο έχει εκτιμηθεί σε 60 mg kg⁻¹. Το Cr εμφανίζεται κυρίως με αριθμό οξείδωσης Cr⁺³ και Cr⁺⁶. Το Cr⁺⁶ είναι αρκετά ευκίνητο τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά εδάφη. Στην Ολλανδία εδάφη των οποίων οι συγκεντρώσεις Cr φτάνουν τα 100 mg kg⁻¹ θεωρούνται μη μολυσμένα, τα 250 mg kg⁻¹ μέτρια ρυπασμένα και τα 800 mg kg⁻¹ πολύ έντονα ρυπασμένα. Το Cr συναντάται κυρίως στις ρίζες των φυτών και δεν είναι ιδιαίτερα διαθέσιμο στα φυτά. Το Cr⁺⁶ απορροφάται πιο εύκολα από αυτά σε σχέση με το Cr⁺³ (Kabata-Pendias and Szeke, 2015).

1.4.6.4 Χρώμιο και άνθρωπος

Σε έναν μέσο άνθρωπο περίπου 70kg η ποσότητα Cr που υπολογίζεται ότι έχει είναι τα 1,2 mg. Η έκθεση του ανθρώπου στο Cr γίνεται με το νερό, με την τροφή αλλά ο πιο επικίνδυνος τρόπος είναι με την αναπνοή. Τα επίπεδα Cr στους πνεύμονες είναι σταθερά υψηλότερα από ότι σε άλλα όργανα. Το Cr³⁺ αποτελεί ένα σημαντικό θρεπτικό στοιχείο ενώ αντίθετα το Cr⁺⁶ είναι ικανό να προκαλέσει καρκίνο του πνεύμονα. Το Cr⁺³ δεν διαπερνά εύκολα τις μεμβράνες των ερυθρών αιμοσφαιρίων, αλλά συνδέεται απευθείας με τη τρανσφερρίνη, μια πρωτεΐνη μεταφοράς Fe στο πλάσμα. Η απουσία Cr⁺³ από τον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να του προκαλέσει επιπλοκές στη δημιουργία πρωτεϊνών, στη λειτουργία του νευρικού του συστήματος ή ακόμη και στη μειωμένη ανάπτυξη. Το Cr επιπλέον ελέγχει το μεταβολισμό της γλυκόζης στον αίμα. Έτσι όταν είναι απόν από τον οργανισμό, διαταράσσεται η ανοχή στη γλυκόζη και είναι πολύ πιθανό να οδηγηθεί σε εμφάνιση διαβήτη. Η

εκτιμώμενη ασφαλής και επαρκής ημερήσια διαιτητική πρόσληψη για το Cr κυμαίνεται από 50-200 $\mu\text{g d}^{-1}$.

1.4.7 Κάδμιο (Cd)

1.4.7.1 Γενικές πληροφορίες

Το κάδμιο ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσης ή μεταβατικά στοιχεία (5η περίοδος, ομάδα IIB ή 12). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 48, μαζικό αριθμό (A) 112, ατομικό βάρος 112.411, σημείο τήξης στους 321.07 °C και σημείο βρασμού στους 767 °C.

1.4.7.2 Πηγές και χρήσεις

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, βασική φυσική πηγή του Cd αποτελεί το μητρικό υλικό. Η μέση περιεκτικότητα του Cd στον ανώτερο φλοιό της Γης, κυμαίνεται από 0,1-0,2 mg kg^{-1} . Άλλες πηγές Cd στο περιβάλλον αποτελούν τα φωσφορικά λιπάσματα, η χρήση λυματολάσπης, η παραγωγή Zn, Fe, χάλυβα ή η καύση πετρελαίου (Alloway, 2012). Συγκεκριμένα, για να παραχθεί ένας τόνος Zn, παράγονται περίπου τρία κιλά Cd. Επιπλέον Cd παράγεται λόγω επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων και σε βιομηχανικούς χώρους (Haider et al., 2021). Οι σημαντικότερες χρήσεις του Cd είναι ως συστατικό σε χρωστικές, ως σταθεροποιητής πλαστικού καθώς συμβάλλει και στην παραγωγή μπαταριών NiCd.

1.4.7.3 Κάδμιο και έδαφος-φυτό

Το κάδμιο θεωρείται ως ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα. Υπάρχει φυσικά στο έδαφος, με συνηθέστερη μορφή αυτή του δισθενούς κατιόντος (Cd^{2+}), σε συγκέντρωση 0,1-1 mg kg^{-1} . Γενικά η συγκέντρωση του Cd στο έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητά που υπάρχει στο μητρικό υλικό (Kabata-Pendias and Szteke, 2015). Φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις καδμίου είναι μεγαλύτερες σε ιζηματογενή (0,01-2,6 mg kg^{-1}) παρά σε πυριγενή πετρώματα (0,07-0,25 mg kg^{-1}) (Alloway, 2012). Επίσης η συγκέντρωση του Cd στο έδαφος, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του P, του S και του C. Σημαντικό ρόλο παίζει και η υφή του εδάφους. Σε μη μολυσμένα εδάφη, έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση του Cd αυξάνεται με την ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού της άμμου που περιέχει. Αυτό συμβαίνει γιατί το Cd έχει την τάση να συνδέεται με λεπτότερα σωματίδια (Alloway, 2012).

Η πρόσληψη Cd από τα φυτά επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι το pH του εδάφους, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), η οργανική ουσία, η αλατότητα και οι συγκεντρώσεις άλλων θρεπτικών συστατικών. Σε γενικές γραμμές η απορρόφηση Cd από τα φυτά σχεδόν πάντα αυξάνεται με τη μείωση του pH. Δηλαδή η απορρόφησή του από τα φυτά είναι μεγαλύτερη σε όξινα εδάφη παρά σε αλκαλικά. Η αλατότητα ενός εδάφους βοηθά στο σχηματισμό συμπλόκων Cd-Cl, τα οποία είναι απορροφώνται εύκολα από τα φυτά. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η ποσότητα Cd που έχει προέλθει από κομπόστ ή χρήση λυματολάσπης είναι πιο εύκολα απορροφήσιμη από τα φυτά. Το Cd επιδρά στα φυτά με πολλούς τρόπους. Αρχικά εισέρχεται από τις ρίζες καταστρέφει το ριζικό σύστημα και τη μορφολογία του φυτού. Εμποδίζει την πρόσληψη Fe και Zn από τα φυτά με αποτέλεσμα να εμφανίζονται χλωρώσεις καθώς και τη μεταφορά και την απορρόφηση του Ca, του P, του Mg, του K και του Mn (Haider et al.,2021). Επίσης το Cd σε ένα φυτό αναστέλλει τη σύνθεση χλωροφύλλης, γλουταθειόνης και του ασκορβικού οξέος.

1.4.7.4 Κάδμιο και άνθρωπος

Η έκθεση του ανθρώπου στο Cd γίνεται κατά βάση με την τροφική αλυσίδα και με τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Το 1960 στην Ιαπωνία, η νόσος itai-itai έπληξε μεγάλο μέρος του πληθυσμού. Αργότερα οι επιστήμονες κατέληξαν ότι τα υπολείμματα Cd, λόγω εξορύξεων που είχαν γίνει σε ορυζώνες της περιοχής, ήταν υπεύθυνα για αυτές τις συνέπειες. Έχει παρατηρηθεί ότι για τη συγκέντρωση Cd παίζει ρόλο η ηλικία, το φύλο (οι γυναίκες λαμβάνουν μεγαλύτερη ποσότητα από τους άντρες) και το κάπνισμα (οι καπνιστές δέχονται επιπλέον ποσότητα Cd περίπου 20-35 $\mu\text{g d}^{-1}$). Το Cd έχει κατηγορηθεί ότι επηρεάζει τη λειτουργία του εγκεφάλου και της καρδιάς και μπορεί να προκαλέσει εγκεφαλικά επεισόδια, έμφραγμα του μυοκαρδίου και αρτηριακή πίεση. Επιπλέον επηρεάζει τα κόκκαλα και τους ιστούς των νεφρών. Σύμφωνα με τον Alloway (2012) η χρόνια έκθεση του ανθρώπου στο Cd είναι πολύ πιο επικίνδυνη, καθώς οι επιπτώσεις του εκδηλώνονται σε άτομα ηλικίας μεγαλύτερης των 50 ετών. Το 1992, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) πρότεινε ότι η αποδεκτή λήψη Cd από τον άνθρωπο είναι περίπου τα 70 $\mu\text{g d}^{-1}$.

1.4.8 Νικέλιο (Ni)

1.4.8.1 Γενικές πληροφορίες

Το κάδμιο ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσης ή μεταβατικά στοιχεία (4η περίοδος, ομάδα VIII ή 10). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 28, μαζικό αριθμό (A) 59, ατομικό βάρος 58.693, σημείο τήξης στους 1.455°C και σημείο βρασμού στους 2.913°C.

1.4.8.2 Πηγές και χρήσεις του νικελίου

Η περιεκτικότητα του Ni στα εδάφη επηρεάζεται άμεσα από την συνολική περιεκτικότητά του στα μητρικά πετρώματα. Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν ποσότητα Ni που κυμαίνεται από 5–90 mg kg⁻¹. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που είναι υπεύθυνες για τον εμπλουτισμό του εδάφους με Ni είναι η εξόρυξη και η τήξη μεταλλευμάτων, τα βιομηχανικά λύματα, η χρήση λυματολάσπης και φωσφορικών λιπασμάτων. Η πιο βασική χρήση του Ni είναι η κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα.

1.4.8.3 Νικέλιο και έδαφος-φυτό

Οι συγκεντρώσεις του Ni στα εδάφη σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν ευρύ φάσμα και κυμαίνονται από 0,2-450 mg kg⁻¹. Η άμμος έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα Ni σε σχέση με την άργιλο. Σύμφωνα με τον Alloway (2012) στη βροχή περιέχονται από 0,17-17 mg Ni L⁻¹. Αυτό όπως φαίνεται οδηγεί σε μία ετήσια εισροή Ni που κυμαίνεται από 0,002–0,2 mg kg⁻¹ για περιοχές με 1000mm ετήσιας βροχόπτωσης. Η πρόσληψη Ni από τα φυτά επηρεάζεται ανάλογα με το είδος του φυτού και τείνει να συσσωρεύεται στα πιο νεαρά φύλλα. Η βιοδιαθεσιμότητα του Ni είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH και η οργανική ουσία του εδάφους δεσμεύει το Ni και άρα γίνεται λιγότερο διαθέσιμο στα φυτά. Το Ni αν και θεωρείται ως ένα τοξικό στοιχείο για τα φυτά η ύπαρξή του είναι απαραίτητη για τη σωστή ανάπτυξή τους. Η πιο συνήθης εικόνα φυτοτοξικότητας του Ni είναι η χλώρωση, το κιτρίνισμα και τέλος η ξήρανση των φύλλων. Η απαραίτητη ποσότητα του Ni για τα φυτά είναι τόσο μικρή που η εκδήλωση τροφопενίας είναι πολύ σπάνια (Alloway, 2012).

1.3.8.2 Νικέλιο και άνθρωπος

Η μέση περιεκτικότητα του Ni στον ανθρώπινο οργανισμό εκτιμάται περίπου στα 88 μg kg⁻¹. Η ποσότητα είναι απειροελάχιστη συνεπώς η πιθανότητα να εμφανίσει κάποιος ανεπάρκεια είναι εξαιρετικά σπάνια (Μεγαδούκα, 2012). Οι βασικές οδοί του Ni στον άνθρωπο είναι μέσω της τροφής, του νερού και της δερματικής επαφής. Σε

περίπτωση έκθεσης με μεγάλη ποσότητα Ni είναι πιθανό να εμφανίσει κανείς ναυτία, κοιλιακή δυσφορία ή ζαλάδα.

1.4.9 Κοβάλτιο (Co)

1.4.9.1 Γενικές πληροφορίες

Το Co ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσης ή μεταβατικά στοιχεία (4η περίοδος, ομάδα VIII ή 9). Έχει ατομικό αριθμό (Z) 27, μαζικό αριθμό (A) 59, ατομικό βάρος 58.933195, σημείο τήξης στους 1495°C και σημείο βρασμού στους 2927°C.

1.4.9.2 Πηγές και χρήσεις του κοβαλτίου

Η περιεκτικότητά του στον φλοιό της Γης κυμαίνεται μεταξύ 9-12 mg kg⁻¹. Οι σχιστόλιθοι περιέχουν περίπου 14-20 mg kg⁻¹, οι ψαμίτες 14-20 mg kg⁻¹ και οι ασβεστόλιθοι 0,1-0,3 mg kg⁻¹. Χρησιμοποιείται για παρασκευή κραμάτων, χρωμάτων, καυσίμων καθώς και ανοξειδωτου χάλυβα (Kabata-Pendias and Szteke, 2015).

1.4.9.3 Κοβάλτιο και έδαφος-φυτό

Σε παγκόσμιο επίπεδο η μέση τιμή περιεκτικότητας των εδαφών υπολογίζεται περίπου 10 mg kg⁻¹. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η περιεκτικότητα των στοιχείων που περιλαμβάνονται στο μητρικό υλικό. Έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση Co συναντάται σε αργιλικά εδάφη. Τη διαθεσιμότητα του Co στα φυτά την επηρεάζουν διάφοροι παράγοντες. Σε εδάφη με χαμηλό pH, το Co είναι πιο ευκίνητο. Στην Ολλανδία εδάφη τα οποία έχουν συγκέντρωση Co 20 mg kg⁻¹ θεωρούνται μη ρυπασμένα, 50 mg Co kg⁻¹ μέτρια ρυπασμένα και 300 mg Co kg⁻¹ βαριά ρυπασμένα (Kabata-Pendias and Szteke, 2015).

1.4.9.4 Κοβάλτιο και άνθρωπος

Το Co έχει βρεθεί σε πολλούς ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Έχει πολλές ευεργετικές ιδιότητες αλλά σε περίπτωση συσσώρευσης του στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει και πολλά προβλήματα. Αποτελεί συστατικό της βιταμίνης B₁₂, η οποία θεραπεύει την αναιμία και είναι πολύ βασική για τη λειτουργία του οργανισμού. Άνθρωποι οι οποίοι λόγω επαγγέλματος έρχονται σε συνεχή επαφή με το Co έχουν περισσότερες πιθανότητες να αναπτύξουν αλλεργίες να αποκτήσουν αναπνευστικά προβλήματα όπως άσθμα (Kabata-Pendias and Szteke, 2015). Η υπερβολική συγκέντρωση στον οργανισμό δύναται να προκαλέσει βλάβες στο

πάγκρεας, ορισμένες μορφές καρκίνου ή αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων. Στις ΗΠΑ η μέση ημερήσια πρόσληψη Co είναι 0,005-0,04 mg d⁻¹.

1.5 Ρύπανση στις πόλεις

1.5.1 Αιτίες πρόκλησης

Η ρύπανση που συσσωρεύεται στις πόλεις είναι αποτέλεσμα πολλών διαφορετικών παραγόντων. Αρχικά τα διάφορα οχήματα και γενικότερα τα μέσα μαζικής μεταφοράς εκπέμπουν πολλά καυσαέρια. Παλιότερα μάλιστα που γινόταν χρήση μολυβδούχου βενζίνης το πρόβλημα ήταν ακόμη πιο οξύ. Ο καπνός από τα τζάκια, τα καθαριστικά που χρησιμοποιούν οι άνθρωποι, τα σπρέι τύπου αεροζόλ και γενικότερα τα οικιακά απόβλητα επιβαρύνουν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον. Τα χρώματα, η διάβρωση των οι γαλβανισμένων στεγών και περιφράξεων, η διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών, οι βιομηχανικές εκπομπές και τα βιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων που επιβαρύνουν το έδαφος και την ατμόσφαιρα με ρυπογόνους παράγοντες (Alloway, 2012).

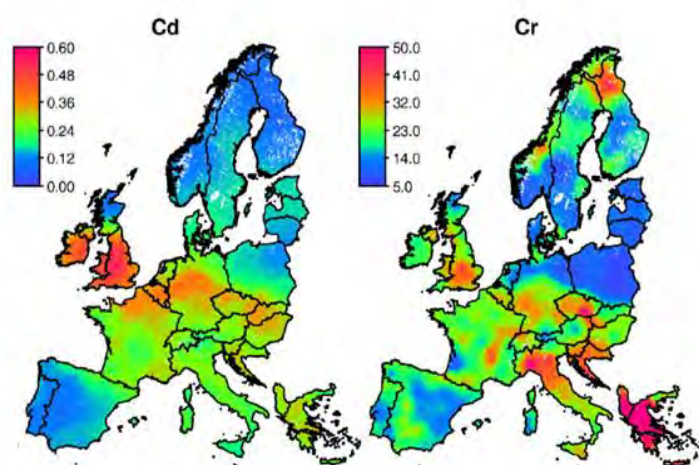
1.5.2 Τα φυτά ως βιοδείκτες

Σε πολλές εργασίες που έχουν δημοσιευτεί, έχει γίνει χρήση ορισμένων φυτών και δέντρων με σκοπό να εκτιμηθεί το μέγεθος της αστικής ρύπανσης που μπορεί να προκληθεί σε μία πόλη από παράγοντες όπως είναι για παράδειγμα τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Τα κατώτερα φυτά όπως είναι τα βρύα, οι λειχήνες ή τα φύκια θεωρούνται ως οι καλύτεροι δείκτες για την παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μίας πόλης. Αντίστοιχα βέβαια υπάρχουν δέντρα ή τμήματα ορισμένων δέντρων τα οποία φαίνεται να αντικατοπτρίζουν τα πραγματικά ποσοστά ρύπανσης μίας πόλης. Τα τμήματα αυτά είναι κατά βάση τα φύλλα και ο φλοιός των δέντρων. Συγκεκριμένα ο φλοιός του πεύκου (*Pinus nigra* Arn.) φαίνεται να είναι ένας αποτελεσματικός βιοδείκτης της αστικής ρύπανσης. Μέσα από έρευνες που έχουν γίνει βγαίνει το συμπέρασμα ότι η επιλογή του φλοιού σε σχέση με τα φύλλα οδηγεί σε πιο ασφαλή συμπεράσματα. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της δομής του έχει την ικανότητα να συγκρατεί τους ρύπους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς να επηρεάζεται η φυσιολογική λειτουργία των δέντρων. Ο φλοιός εκτίθεται στην αστική ρύπανση με δύο τρόπους. Είτε απευθείας από την ατμόσφαιρα είτε από τη ροή του κορμού. Από την άλλη πλευρά τα φύλλα έχει παρατηρηθεί ότι συγκεντρώνουν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων από αυτή που υπάρχει στην πραγματικότητα στο

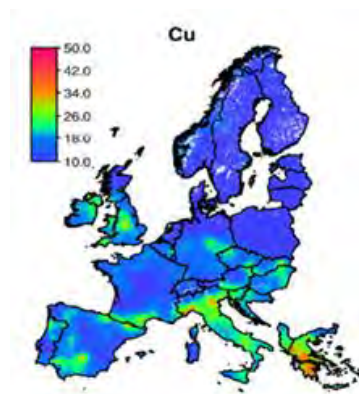
έδαφος καθώς και ότι οι ρύποι ξεπλένονται εύκολα με τη βροχή ή σκορπίζονται με τον άνεμο. Τα δέντρα αποτελούν ένα ικανοποιητικό και φθηνό μέσο προσέγγισης της αστικής ρύπανσης καθώς συσσωρεύουν ποσότητες της τόσο από την ατμόσφαιρα όσο και από το έδαφος. Ζουν για πάρα πολλά χρόνια που σημαίνει ότι δίνουν τη δυνατότητα στους επιστήμονες να επαναλάβουν μία μελέτη πολύ αργότερα (Sawidis et al. 2011).

1.6 Βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα

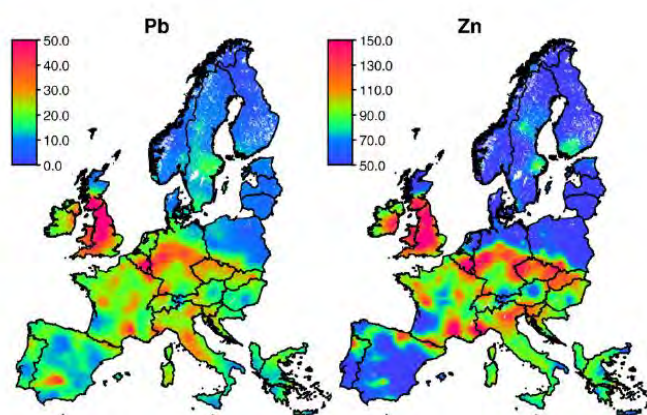
Οι Lado et al. (2008), οι οποίοι ανέλυσαν εδαφικά δείγματα προερχόμενα από 26 ευρωπαϊκές χώρες, αποφάνθηκαν ότι αρκετές ευρωπαϊκές πόλεις είναι έντονα ρυπασμένες με βαρέα μέταλλα. Μεταξύ αυτών βρίσκονται και αρκετές ελληνικές πόλεις όπως είναι τα Γρεβενά, η Κοζάνη, ολόκληρη η Αττική και το μεγαλύτερο μέρος της κεντρικής Ελλάδας (Εικόνες 1- 4).



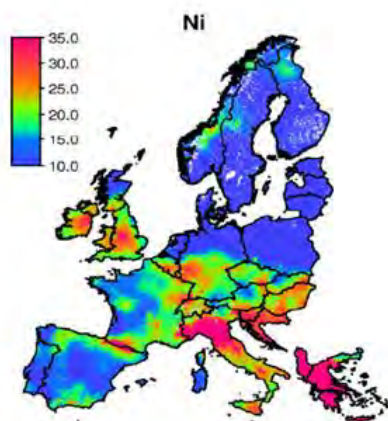
Εικόνα 1 Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Cd και Cr



Εικόνα 2 Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Cu



Εικόνα 3 Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Pb και Zn



Εικόνα 4 Επίπεδα ρύπανσης ευρωπαϊκών εδαφών με Ni

Οι Antoniadis et al. (2017), μελέτησαν εδαφικά και φυτικά δείγματα στον κάμπο του Θριάσιου. Ο Θριάσιος κάμπος αποτελεί περιοχή κοντά στην Αθήνα και φιλοξενεί εδώ

και δεκαετίες τη βαριά βιομηχανία της χώρας. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι τα εδαφικά δείγματα εμφάνισαν υψηλότερα επίπεδα As, Cd, Cr, Cu, Ni και Zn σε σχέση με τα οριακά. Αντίθετα στα φυτικά δείγματα οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από τις προβλεπόμενες. Αυτό βέβαια πιθανότατα συμβαίνει γιατί τα αυτοφυή φυτά αναπτύσσουν μηχανισμούς αποκλεισμού τέτοιων στοιχείων. Οι Antoniadis et al. (2022) δημοσίευσαν ακόμη μία εργασία που έχει να κάνει με τα βαρέα μέταλλα, αυτή τη φορά στην περιοχή του Λαυρίου. Στο Λαύριο υπάρχει ένα από τα πιο γνωστά μεταλλεία της Νότιας Ευρώπης. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά αποθαρρυντικά καθώς βρέθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα οι αναλύσεις που έγιναν σε επιτραπέζιες ελιές έδειξαν ότι όλα τα δείγματα περιείχαν ποσότητες Cd μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές και περίπου τα μισά δείγματα περιείχαν Pb σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Συνεπώς προτάθηκε από τους επιστήμονες ότι είναι υψίστης σημασίας να σχεδιαστεί ένα πρόγραμμα φυτοεξυγίανσης της περιοχής και ενημέρωσαν τους κατοίκους για τον κίνδυνο που ελλοχεύει από την κατανάλωση τοπικών προϊόντων. Από τα παραπάνω στοιχεία, τα οποία είναι μόνο κάποια λίγα παραδείγματα ρυπασμένων ελληνικών περιοχών, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η Ελλάδα είναι μία χώρα όπου στα εδάφη της παρατηρείται έντονα η παρουσία βαρέων μετάλλων. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό οι υπεύθυνες αρχές μέσω συνεχών ελέγχων, να έχουν την πλήρη γνώση της κατάστασης και με κατάλληλους χειρισμούς να διατηρούν όλους τους τύπους ρυπαντών σε ελεγχόμενα επίπεδα.

1.7 Βαρέα μέταλλα: Η περίπτωση του Βόλου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο Βόλος είναι μία από τις πιο τουριστικές πόλεις της Ελλάδας. Διαθέτει ένα πολύ μεγάλο λιμάνι, βιομηχανικές περιοχές και μία μεγάλη μονάδα τσιμεντοβιομηχανίας. Έτσι η ρύπανση των εδαφών του είναι συχνό αντικείμενο μελέτης. Σε μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη λίμνη Κάρλα βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του Ni ($101-194 \text{ mg kg}^{-1}$) και του Cr ($141-355 \text{ mg kg}^{-1}$) εντοπίστηκαν σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις οριακές. Σε άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Antoniadis et al. (2019) σε μία περιοχή στη βιομηχανική ζώνη, διαπιστώθηκε πως τα εδάφη ήταν ιδιαίτερα εμπλουτισμένα με Tl. Οι Kelepertzis et al. (2020) εξέτασαν δείγματα εδάφους και αστικής σκόνης. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων αποφάνθηκαν ότι υπάρχουν μεγάλες ποσότητες As, Sb και Tl γύρω από το εργοστάσιο τσιμέντου, τα οποία βέβαια θεωρήθηκαν ότι είναι

φυσικής προέλευσης. Επιπλέον η συγκεκριμένη έρευνα έδειξε έντονη παρουσία Pb λόγω των βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Οι Golia et al. (2021) στην τριετή μελέτη που έκαναν σε εδάφη του Βόλου, δε παρατήρησαν σε κάποιο δείγμα να υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση κάποιου δυνητικά τοξικού μετάλλου σε σχέση με αυτά που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Τέλος οι Aslanidis και Golia (2022) σε αναλύσεις που έκαναν για την αστική εδαφική ρύπανση κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων είναι σε φυσιολογικά επίπεδα. Στη συγκεκριμένη εργασία είναι σημαντικό να αναφερθεί μία παρατήρηση. Χρόνο με το χρόνο φαίνεται να υπάρχει μία αυξητική τάση σε όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι είναι επιτακτική ανάγκη να γίνονται συνεχώς οι απαραίτητοι έλεγχοι έτσι ώστε να μη γίνει κάποια μεγάλη αύξηση

1.8 Σκοπός της εργασίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η εξέλιξη της τεχνολογίας, η τεράστια ανάπτυξη των βιομηχανιών καθώς και η έντονη συσσώρευση των ανθρώπων στα μεγάλα αστικά κέντρα έχει οδηγήσει σε φαινόμενα έντονης ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ο βασικός σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας λοιπόν, είναι να διερευνηθούν τα επίπεδα ύπαρξης ορισμένων βαρέων μετάλλων (Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Cr, Cd, Ni, Co) στην πόλη του Βόλου, να εξεταστεί η προέλευσή τους και οι επιδράσεις που έχουν στα εδάφη, τα φυτά καθώς και τον άνθρωπο. Η πόλη του Βόλου γειτνιάζει με δύο βιομηχανικές περιοχές, (την Α και τη Β), μία τσιμεντοβιομηχανία, αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια της χώρας και μία από τις πιο τουριστικές πόλεις στην Ελλάδα. Συνεπώς είναι μία πόλη με αυξημένες βιομηχανικές εκπομπές, καυσαέρια και διαφόρων ειδών απόβλητα. Έτσι αποτελεί μεγάλης σημασίας ο προσδιορισμός της ρύπανσης και οι πηγές της, καθώς μόνο αν υπάρχει γνώση της υπάρχουσας κατάστασης μπορούν να γίνουν προσπάθειες μείωσης τέτοιων ρύπων και βελτίωσης της ποιότητας ζωής των ανθρώπων.

Κεφάλαιο 2^ο – Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Μέθοδος δειγματοληψίας

Η συλλογή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία διεξήχθη σε πάρκα και χώρους πρασίνου στην πόλη του Βόλου. Ο Βόλος είναι η πρωτεύουσα του νομού Μαγνησίας και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της Ελλάδας. Βορειοανατολικά του Βόλου βρίσκεται το Πήλιο, νότια η πόλη βρέχεται από τον Παγασητικό κόλπο και δυτικά της εκτείνονται οι πεδινές εκτάσεις της Θεσσαλίας, γνωστές και ως Θεσσαλικός κάμπος. Το κλίμα που επικρατεί στο Βόλο είναι μεσογειακό με έντονες επιρροές από το όρος Πήλιο. Το κλίμα χαρακτηρίζεται από υγρούς και κρύους χειμώνες με έντονες βροχοπτώσεις και ξηρά και ζεστά καλοκαίρια. Η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 14,4 °C και η μέση ετήσια βροχόπτωση 450 mm.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στη δυτική πλευρά του Βόλου, σε απόσταση περίπου 4 και 12 km από το κέντρο της πόλης, βρίσκονται οι Α και Β Βιομηχανικές περιοχές αντίστοιχα, οι οποίες εκτός των άλλων περιλαμβάνουν και ένα εργοστάσιο παρασκευής χάλυβα. Ακόμη, ανατολικά της πόλης με κατεύθυνση το δρόμο για Αγριά, υπάρχει μία μεγάλη τσιμεντοβιομηχανία.



Εικόνα 5 Ο χάρτης της Ελλάδας και η ακριβής τοποθεσία της πόλης του Βόλου

Για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας αναλύθηκαν 20 εδαφικά και 20 φυτικά δείγματα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 4-5/5/2019, σε πάρκα και χώρους πρασίνου, στην πόλη του Βόλου. Τα σημεία της δειγματοληψίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 6 και στον Πίνακα 3 αναγράφονται οι ακριβείς τους συντεταγμένες. Τα εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν σε βάθος 0-10 cm και αφορούσαν μη καλλιεργούμενα εδάφη. Τα φυτικά δείγματα συλλέχθηκαν από ελιές (*Olea europea*) και το καλλωπιστικό φυτό Αγγελική (*Pittosporum tobira*). Στη συνέχεια όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν με προσοχή σε αριθμημένες πλαστικές σακούλες, οι οποίες σφραγίστηκαν με σκοπό να μεταφερθούν τα δείγματα αναλλοίωτα στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



Εικόνα 6 Σημεία δειγματοληψίας εδαφικών και φυτικών δειγμάτων

Πίνακας 3 Περιοχές και συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας

Αριθμός Δειγμάτων	Σημείο Δειγματοληψίας	Γεωγραφικό μήκος	Γεωγραφικό πλάτος
1 ^ο	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	39.363123	22.938460
2 ^ο	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	39.362559	22.940230
3 ^ο	Πλατεία Πανεπιστημίου	39.361365	22.945431
4 ^ο	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	39.357414	22.952182

5°	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	39.356842	22.954317
6°	Πάρκο Καλλιθέας	39.372384	22.955771
7°	Πάρκο Αναύρου	39.351438	22.959362
8°	Πάρκο Αναύρου	39.351102	22.960511
9°	Πάρκο Νέας Δημητριάδας	39.360771	22.965797
10°	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	39.356065	22.955003
11°	Πάρκο Εθνικής Αντιστάσεως	39.368256	22.955653
12°	Πάρκο Χιλιαδούς	39.373158	22.949279
13°	Πάρκο Χιλιαδούς	39.372422	22.949922
14°	Πάρκο Χιλιαδούς (Άσυλο)	39.371986	22.951810
15°	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	39.362504	22.939908
16°	Πάρκο Περραιβού	39.361821	22.960830
17°	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχίς (Ελικοδρόμιο)	39.377483	22.934485
18°	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχίς (Ελικοδρόμιο)	39.378909	22.933715
19°	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχίς (Ελικοδρόμιο)	39.380674	22.933010
20°	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχίς (Ελικοδρόμιο)	39.382780	22.933264

2.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν με προσοχή στο εργαστήριο εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τα φυτικά δείγματα αποθηκεύτηκαν σε χάρτινες σακούλες και αφέθηκαν έτσι ώστε να χάσουν τα επίπεδα της υγρασίας που περιείχαν. Τα εδαφικά δείγματα παρέμειναν για περίπου 5 ημέρες στο θάλαμο αερίων του εργαστηρίου με σκοπό να αποβάλλουν το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας τους. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε χάρτινα κουτιά μέσα σε φούρνο ξήρανσης και παρέμειναν εκεί μέχρι να μην είναι δυνατό να παρατηρηθεί περαιτέρω απώλεια

βάρους. Τέλος, τα δείγματα κοσκινίστηκαν σε κόσκινο 2 mm, τοποθετήθηκαν σε αριθμημένα χάρτινα κουτιά και αποθηκεύτηκαν στο δωμάτιο στερεών δειγμάτων. Με το πέρας αυτής της διαδικασίας ήταν έτοιμα να χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή όλων των απαραίτητων εδαφικών αναλύσεων που θα αναφερθούν στη συνέχεια.

2.3 Ανάλυση φυτικών δειγμάτων

Τα φυτικά δείγματα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είχαν αποθηκευτεί σε χάρτινες σακούλες και είχαν αφεθεί έτσι ώστε να χάσουν τα επίπεδα της υγρασίας που περιείχαν. Αφού ξηράθηκαν σε φούρνο στους 70°C για 2 μέρες στη συνέχεια κονιορτοποιήθηκαν, κοσκινίστηκαν σε κόσκινο 2mm και τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 ml. Στη συνέχεια εκχυλίστηκαν με αποτέφρωση. Τα κονιορτοποιημένα δείγματα ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 2g από το καθένα, τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες (κάψες αποτέφρωσης) και στη συνέχεια στο φούρνο όπου παρέμειναν μέσα για 4 ώρες στους 500°C. Όταν βγήκαν να κρυώσουν απομακρύνθηκε η τέφρα με τη βοήθεια 15ml HCl και διηθήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25ml, οι οποίες πληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

2.4 Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων

2.4.1 Ανάλυση κοκκομετρικής (μηχανικής) σύστασης του εδάφους

Αρχικά ζυγίστηκαν 50 g εδάφους από κάθε δείγμα. Για καθένα από αυτά σημειώθηκε η ακριβής ένδειξη του ζυγού. Τοποθετήθηκαν σε ποτήρια των 250ml και προστέθηκαν σε καθένα από αυτά 50ml διασπορικού διαλύματος. Στη συνέχεια αναδεύτηκαν, σκεπάστηκαν με parafilm, μία ειδική μεμβράνη που χρησιμοποιείται για τη στεγανοποίηση και το κλείσιμο των σκευών του εργαστηρίου και παρέμειναν σε απόλυτη ηρεμία για 24 h έτσι ώστε να επιτευχθεί στα δείγματα χημική διασπορά. Την επόμενη μέρα, τα δείγματα μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε ηλεκτρικό αναδευτήρα (mixer) όπου παρέμειναν για 10 min και μετά μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους του 1 L όπου συμπληρώθηκε νερό μέχρι τη χαραγή. Ο πρώτος ογκομετρικός κύλινδρος αφού υπέστη πολύ καλή ανακίνηση, αφέθηκε στον πάγκο και μετά από 40s ηρεμίας καταγράφηκε η τιμή που έδειξε το πυκνόμετρο του Βουγιούκου (μέτρηση A) και η θερμοκρασία που μετρήθηκε με το θερμόμετρο (Θ_A). Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Μετά από 2 h αναμονής έγινε μία επιπλέον μέτρηση με το πυκνόμετρο (μέτρηση B) και με το

θερμόμετρο (Θ_B). Η μέτρηση Α δείχνει την πυκνότητα ιλύος και αργίλου καθώς η άμμος έχει καθιζάνει, ενώ η μέτρηση Β την πυκνότητα της αργίλου, καθώς έχει καθιζάνει και η ιλύς. Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας καταγράφονται για να μπορέσει να γίνει κατάλληλη διόρθωση στις μετρήσεις Α και Β στην τιμή της θερμοκρασίας αναφοράς δηλαδή αυτή των 20 °C. Η διόρθωση είναι πολύ σημαντική επειδή επηρεάζει άμεσα το ιξώδες του αιωρήματος και κατ' επέκταση την ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κλασμάτων.

Η διόρθωση πραγματοποιήθηκε με τους παρακάτω τύπους:

$$A' = A + \Sigma\Theta A \text{ και } B' = B + \Sigma\Theta B \quad (\Sigma\Theta A = (\Theta A - 20) / 2,5 \text{ και } \Sigma\Theta B = (\Theta B - 20) / 2,5)$$

Το τελευταίο μέρος αυτής της διαδικασίας είναι να υπολογιστούν όλα τα εδαφικά κλάσματα ξεχωριστά. Οι τύποι που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

$$\text{Για την άργιλο \% : } 100 * B' / \Gamma$$

$$\text{Για την ιλύ \% : } (A' - B') * 100 / \Gamma$$

$$\text{Για την άμμο \% : } 100 - (\text{Άργιλος \%} + \text{Ιλύς \%})$$

Από τη στιγμή που για κάθε δείγμα είναι γνωστά τα ποσοστά αργίλου, ιλύος και άμμου, με τη βοήθεια του τριγώνου της μηχανικής μπορεί να βρεθεί κοκκομετρική σύσταση για κάθε δείγμα εδάφους. Το τρίγωνο της μηχανικής σύστασης είναι χωρισμένο σε δώδεκα μέρη, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί στις δώδεκα κλάσεις υφής των εδαφών. Το τρίγωνο της κοκκομετρικής σύστασης έχει τρεις άξονες: στο κάτω μέρος βρίσκεται ο άξονας της άμμου, αριστερά ο άξονας της αργίλου και δεξιά ο άξονας της ιλύος. Τοποθετούνται στο τρίγωνο οι τιμές της άμμου, της ιλύος και της αργίλου πάνω στους άξονες και χαράσσεται μία ευθεία παράλληλη στον άξονα που βρίσκεται δεξιά του. Το τμήμα στο οποίο τέμνονται οι τρεις ευθείες χαρακτηρίζει την υφή του εδάφους.

2.4.2 Υπολογισμός pH

Αρχικά ζυγίστηκαν 10g εδάφους από το κάθε δείγμα, τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50ml και προστέθηκαν σε καθένα από αυτά 25ml απιονισμένου νερού. Όλα τα μπουκαλάκια τύπου falcon τοποθετήθηκαν σε οριζόντια θέση σε ένα χάρτινο κουτί και ανακινήθηκαν για 10 λεπτά στη μηχανή ανακίνησης δειγμάτων που διαθέτει το εργαστήριο εδαφολογίας. Στη συνέχεια παρέμειναν σε

κατάσταση ηρεμίας για 30 λεπτά και έγινε η μέτρηση του pH. Έγινε καλιμπράρισμα του οργάνου με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 7 και 4. Εμβαπτίστηκε το ηλεκτρόδιο του οργάνου στο μπουκαλάκι τύπου falcon, υπήρξε μία αναμονή έως ότου να σταθεροποιηθεί η τιμή της ένδειξης και στο τέλος καταγράφηκε η μέτρηση. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 20 φορές, μία για το κάθε δείγμα.

2.4.3 Υπολογισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ζυγίστηκαν 20g εδάφους με τη χρήση ζυγού ακριβείας, τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50ml και προστέθηκαν σε καθένα από αυτά 20ml απιονισμένου νερού. Όλα τα μπουκαλάκια τύπου falcon τοποθετήθηκαν σε οριζόντια θέση σε ένα χάρτινο κουτί και ανακινήθηκαν για 10 min στον ανακινήτηρα δειγμάτων, όπως ακριβώς έγινε και για τη μέτρηση του pH. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο από το αγωγιμόμετρο εμβαπτίστηκε στο μπουκαλάκι τύπου falcon, υπήρξε μία αναμονή έως ότου σταθεροποιηθεί η ένδειξη και τέλος καταγράφηκε η μέτρηση. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 20 φορές, μία για το κάθε δείγμα.

2.4.4 Υπολογισμός του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3

Για να γίνει η μέτρηση του CaCO_3 πρέπει πρώτα να υπολογιστεί πόσο έδαφος θα χρησιμοποιηθεί. Ο υπολογισμός γίνεται με την παρακάτω οπτική δοκιμή. Τοποθετείται μία μικρή ποσότητα εδαφικού δείγματος σε ειδικές πορσελάνινες κάψες και εμποτίζονται με μικρή ποσότητα HCl. Το έδαφος αρχίζει να αφρίζει. Στα δείγματα που άφριζαν πολύ έντονα πάρθηκαν 1-2g εδάφους, ενώ στα δείγματα που άφρισαν μέτρια και ελάχιστα πάρθηκαν 5g και 10g αντίστοιχα. Τα δείγματα σύμφωνα με την παραπάνω παρατήρηση, τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 500mL. Σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 30mL τοποθετήθηκε το αραιό HCl. Η κωνική φιάλη πωματίστηκε με το πώμα από το ασβεστόμετρο και αφού πρώτα εξαερώθηκε η στήλη με μικρή περιστροφή της βάνας, καταγράφηκε η τιμή της υδατικής στήλης. Στη συνέχεια το HCl ήρθε σε επαφή με το δείγμα που είχε τοποθετηθεί στη φιάλη με το δείγμα και ακολούθησε ανάδευση με το χέρι μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Σε εκείνο το σημείο γίνεται η δεύτερη καταγραφή της τιμής που δείχνει η υδατική στήλη. Η διαφορά στις δύο τιμές οφείλεται στο συνολικό όγκο του CO_2 που εκλύεται κατά την αντίδραση. Η ποσότητα του CaCO_3 στο έδαφος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του παρακάτω τύπου.

Τύπος εύρεσης CaCO_3 : $\% \text{CaCO}_3 = 0,445 \cdot (A/B)$, όπου η τιμή A αντιστοιχεί στα mL του εκλυόμενου CO_2 στο ασβεστόμετρο και η τιμή B στα g εδάφους που ζυγίστηκαν για το αντίστοιχο εδαφικό δείγμα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για όλα τα δείγματα.

2.4.5 Οργανική Ουσία

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί η οργανική ουσία λέγεται «υγρή οξείδωση» (ή μέθοδος Walkley and Black). Ζυγίστηκαν 0,5g εδάφους (περίπου, αλλά ακριβώς καταγεγραμμένα) σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Προστέθηκαν 10 mL 0,166 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και 10 mL πυκνό H_2SO_4 . Αφέθηκαν για 30 min ώστε να γίνει η οξείδωση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Κατόπιν έγινε διήθηση του αιωρήματος μέσα από διηθητικό χαρτί σε κωνική φιάλη των 500 mL με τη βοήθεια 200 mL H_2O . Όταν ολοκληρώθηκε η διήθηση προστέθηκαν 10 mL πυκνού H_3PO_4 στο διαυγές διήθημα με τη βοήθεια ενός ογκομετρικού κυλίνδρου. Κατόπιν έγινε ογκομέτρηση στο διχρωμικό κάλιο που περίσσεψε από την οξείδωση της οργανικής ουσίας με διάλυμα 0,5 M FeSO_4 που περιέχεται στην προχοΐδα, αφού πρώτα προστέθηκαν 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης στην κωνική. Το αρχικό χρώμα ήταν σκούρο καφέ. Λίγο πριν το τέλος της ογκομέτρησης έγινε έντονο βαθύ μπλε και με την προσθήκη μερικών σταγόνων έγινε πράσινο, το οποίο είναι και το τελικό χρώμα. Όλη η διαδικασία έπρεπε να γίνει και σε ένα «λευκό» δείγμα, δηλαδή σε ένα δείγμα που περιέχει όλα τα άλλα εκτός από έδαφος. Ο λόγος είναι ότι στο διάλυμα του θειικού σιδήρου ο Fe (II) οξειδώνεται βαθμιαία σε Fe (III) με την επαφή του διαλύματος με τον αέρα, και άρα έτσι «μειώνεται» η συγκέντρωσή του. Άρα η συγκέντρωσή του θα πρέπει σε κάθε διαδικασία ανάλυσης της οργανικής ουσίας να ελέγχεται κάνοντας αυτήν την τιτλοδότηση του «λευκού» δείγματος.

Ο τελικός τύπος υπολογισμού του οργανικού άνθρακα (OC) είναι ο εξής: $\text{OC}\% = 0,195 \cdot (B-A)/\Gamma$, και η οργανική ουσία, $\text{OM} = \text{OC}/0,58$, γιατί θεωρείται ότι ο C αποτελεί το 58% της οργανικής ουσίας.

A= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του άγνωστου δείγματος

B= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του «λευκού» δείγματος

Γ = τα g του εδάφους που ζυγίστηκαν στην αρχή.

2.4.6 Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA

Για την εκχύλιση των διαθέσιμων ιχνοστοιχείων αρχικά παρασκευάστηκε το αντιδραστήριο DTPA. Αναμείχθηκαν 9,835 g DTPA, 7,4g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 74,5g τριαιθανολαμίνης σε 5L H_2O . Το pH του διαλύματος DTPA ρυθμίστηκε στην τιμή 7,3 με τη βοήθεια HCl. Ζυγίστηκαν 20g εδάφους για το κάθε δείγμα, τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50mL και προστέθηκαν στο κάθε ένα 40ml διαλύματος DTPA. Τα μπουκαλάκια τύπου falcon τοποθετήθηκαν σε οριζόντια θέση σε χάρτινο κουτί στον ανακινητήρα για δύο ώρες και στη συνέχεια τα δείγματα διηθήθηκαν σε μπουκαλάκια falcon των 50ml με τη χρήση πλαστικών χωνιών και διηθητικών χαρτιών. Έγινε 10 φορές αραίωση στα δείγματα. Με τη βοήθεια πιπέτας, 2,5ml από το κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 25ml και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα αυτό μεταφέρθηκε σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50ml. Η μέτρηση έγινε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης που διαθέτει το εργαστήριο εδαφολογίας. Χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος: $M = 20 \cdot A / B \text{ mg kg}^{-1} \text{ εδάφους}$, όπου A η συγκέντρωση (mg L^{-1}) που λήφθηκε από την ατομική απορρόφηση και B το βάρος του εδάφους (g).

2.4.7 Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων (Aqua regia ή Βασιλικόν ύδωρ)

Για τη συγκεκριμένη διαδικασία ζυγίστηκαν 2g από κάθε δείγμα εδάφους. Τοποθετήθηκαν σε σωλήνες πέψης των 250mL. Σε ένα μπλοκ με ειδικές θέσεις τοποθετήθηκαν όλοι οι σωλήνες στους οποίους προστέθηκαν από 15mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 5mL πυκνού νιτρικού οξέος (αναλογία 3:1), ενώ πωματίστηκαν με τη χρήση ογκομετρικών φιαλών 50mL (για παγίδευση των αερίων). Αυτό το μίγμα είναι το βασιλικό νερό ή Aqua Regia. Οι σωλήνες έμειναν σε κατάσταση ηρεμίας για 24 ώρες μέσα στον απαγωγό σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε πέψη για μία ώρα και στη συνέχεια όλοι οι σωλήνες θερμάνθηκαν για 3 ώρες στους 140°C . Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία για να κρυσώσουν και έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων με τη βοήθεια απεσταγμένου νερού σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml με τη βοήθεια πλαστικών χωνιών, χαρτιών διήθησης. Οι ογκομετρικές φιάλες πληρώθηκαν με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε μπουκαλάκια τύπου falcon, μετρήθηκαν από το όργανο της ατομικής απορρόφησης και καταγράφηκαν οι ενδείξεις του οργάνου. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε μετά την ατομική απορρόφηση είναι: $M (\text{mg kg}^{-1}) = (\text{mL διαλύματος εκχύλισης}) \cdot (\text{φορές}$

αραίωση) * A / B όπου A η συγκέντρωση (mg L^{-1}) που λήφθηκε στην ατομική απορρόφηση, και B το βάρος του εδάφους σε g.

2.5 Στατιστική Ανάλυση-Επεξεργασία

Η στατιστική επεξεργασία έγινε με τη βοήθεια της μονοπαραγοντικής ανάλυσης παραλλακτικότητας (One-Way Anova) και οι σημαντικές διαφορές προσδιορίστηκαν σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$ με ανάλυση post-hoc κατά Duncan.

Κεφάλαιο 3^ο - Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Αποτελέσματα

Μετά το πέρας των διαδικασιών που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 2 προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

3.1.1 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα

Πίνακας 3 Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
	mg kg ⁻¹ ξηρού βάρους (dry weight)								
	Φυτικά δείγματα ελιάς (<i>Olea europea</i>)								
Min	0,00	0,00	3,08	4,03	2,75	50,70	8,00	0,00	0,00
10th-perc	0,00	0,00	4,30	4,03	2,81	52,98	9,33	0,00	0,00
50th-perc	0,00	0,00	8,59	4,43	3,06	81,12	16,74	0,00	0,00
Mean	0,00	0,00	9,71	5,03	3,12	82,23	17,40	0,00	0,00
90th-perc	0,00	0,00	16,00	6,52	3,46	112,36	26,01	0,00	0,00
Max	0,00	0,00	18,57	7,25	3,59	115,98	28,14	0,00	0,00
Φυτικά δείγματα αγγελικής (<i>Pittosporum tobira</i>)									
Min	0,00	0,00	2,95	4,03	2,54	28,52	3,85	0,00	0,00
10th-perc	0,00	0,00	4,25	4,03	2,85	38,03	5,93	0,00	0,00
50th-perc	0,00	0,00	5,40	4,83	3,38	51,33	10,37	0,00	0,00
Mean	0,00	0,00	5,55	5,23	3,76	61,08	14,26	0,00	0,00
90th-perc	0,00	0,00	7,51	6,84	4,33	91,58	30,51	0,00	0,00
Max	0,00	0,00	7,60	7,25	7,58	144,50	44,44	0,00	0,00

Τα φυτικά δείγματα που αναλύθηκαν για βαρέα μέταλλα προέρχονταν από φύλλα ελιάς (*Olea europea*) και από φύλλα του καλλωπιστικού φυτού αγγελική (*Pittosporum tobira*). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων μετρήθηκαν σε mg kg⁻¹ ξηρού βάρους. Όσον αφορά τα δείγματα της ελιάς, ο Zn κυμάνθηκε από 3,08 (18^ο δείγμα) έως 18,57 (2^ο δείγμα), το Ni από 4,03 (15^ο δείγμα) έως 7,25 (18^ο δείγμα), ο Cu από 2,75 (1^ο δείγμα) έως 3,59 (18^ο δείγμα), ο Fe από 50,70 (18^ο δείγμα) έως 115,98 (1^ο δείγμα) και το Mn από 8,00 (18^ο δείγμα) έως 28,14 (15^ο δείγμα). Οι μέσες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων για τα στοιχεία Zn, Ni, Cu, Fe και Mn είναι 9,71-5,03-3,12-82,23 και 17,40 αντίστοιχα, υπολογισμένες πάντα σε mg kg⁻¹. Όσον αφορά τα δείγματα της αγγελικής, ο Zn κυμάνθηκε από 2,95 (12^ο δείγμα) έως 7,60 (20^ο δείγμα), το Ni από 4,03 (14^ο και 17^ο δείγμα) έως 7,25 (7^ο και 10^ο δείγμα), ο Cu από 2,54 (14^ο δείγμα) έως 7,58 (20^ο δείγμα), ο Fe από 28,52 (12^ο δείγμα) έως 144,50 (14^ο δείγμα) και το Mn από 3,85 (12^ο δείγμα) έως 44,44 (17^ο δείγμα). Οι μέσες

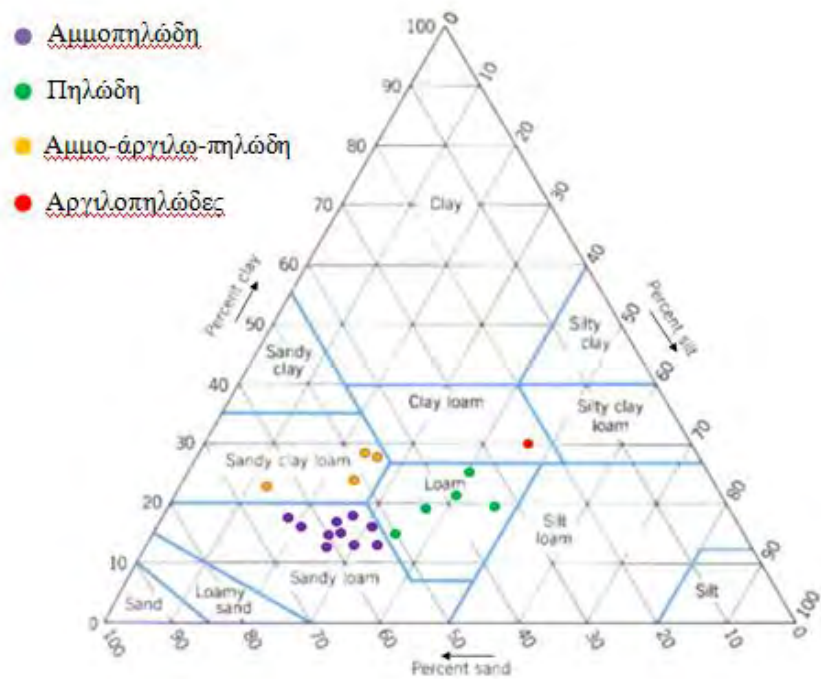
συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων για τα στοιχεία Zn, Ni, Cu, Fe και Mn είναι 5,55-5,23-3,76-61,08 και 14,26 αντίστοιχα. Και για τα δύο φυτικά είδη δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθούν τιμές για τα στοιχεία Cd, Pb, Cr και Co.

3.1.2 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Πίνακας 5 Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων εδάφους που εξετάστηκαν

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	pH	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	Οργανική Ουσία (OC) (%)	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO_3) (%)	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Αργίλος (%)
Min	7,02	276,00	0,94	3,74	24,43	12,00	13,59
10th-perc	7,20	362,88	1,64	4,41	33,62	20,43	14,32
50th-perc	7,64	501,10	3,20	8,58	52,82	26,40	17,60
Mean	7,60	658,07	3,52	9,81	50,61	29,75	19,63
90th-perc	8,04	1229,90	5,12	16,54	62,97	40,60	27,59
Max	8,25	1482,00	10,53	17,04	65,21	46,78	29,59

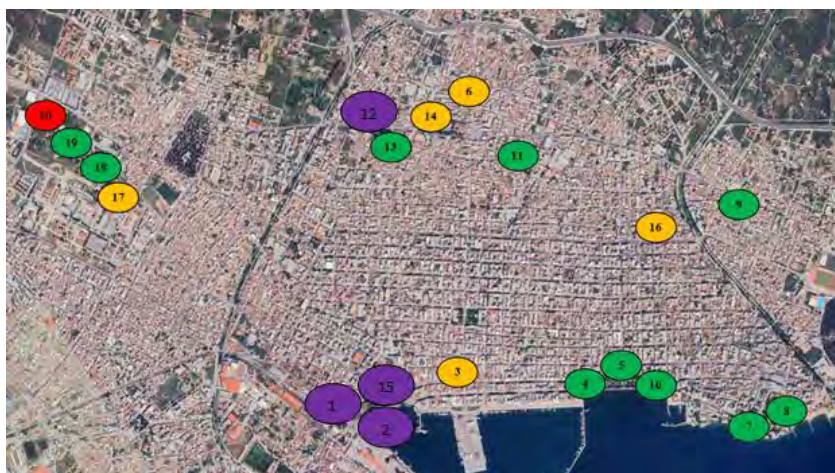
Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν όλα ελαφρώς αλκαλικά ($\text{pH} > 7$). Το pH τους κυμάνθηκε από 7,02 (18^ο δείγμα) έως 8,25 (20^ο δείγμα). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η οποία μετρήθηκε σε $\mu\text{s cm}^{-1}$, κυμάνθηκε από 276,00 $\mu\text{s cm}^{-1}$ (20^ο δείγμα) έως 1482,00 $\mu\text{s cm}^{-1}$ (18^ο δείγμα), με μέση τιμή τα 658,07 $\mu\text{s cm}^{-1}$. Η οργανική ουσία βρέθηκε σε ποσοστό από 0,94% (10^ο δείγμα) έως 10,53% (19^ο δείγμα). Το χαμηλότερο ποσοστό σε CaCO_3 που ήταν 3,74% βρέθηκε στο 16^ο δείγμα και το υψηλότερο που ήταν 17,04% στο 8^ο δείγμα. Βάσει της κοκκομετρικής ανάλυσης που διεξήχθη, τα μισά εδάφη (50% των δειγμάτων) που εξετάστηκαν χαρακτηρίστηκαν αμμοπηλώδη. Το 25% των δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν ως πηλώδη, το 20% ως αμμοαργιλωπηλώδη και το τελευταίο που αντιστοιχεί σε ποσοστό 5% ως αργιλοπηλώδες. Στην Εικόνα 7 φαίνεται το τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης όπου έχουν τοποθετηθεί τα δείγματα ανάλογα με τη σύστασή τους. Στον Πίνακα 5 γίνεται αντιστοιχία των τοποθεσιών με τα δείγματα. Επιπλέον στην Εικόνα 8 τα αποτελέσματα φαίνονται τοποθετημένα σε χάρτη της πόλης του Βόλου για να είναι πιο εύκολη η αντιστοίχισή τους.



Εικόνα 7 Τρίγωνο κοκκομετρικής (μηχανικής) σύστασης

Πίνακας 6 Χαρακτηρισμός εδαφών ανάλογα με την κοκκομετρική τους σύσταση

Αριθμός δειγμάτων	Τοποθεσία	Τύπος Εδάφους
1	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	Αμμοαργιλωπηλώδες (SCL)
2	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	Αμμοαργιλωπηλώδες (SCL)
3	Πλατεία Πανεπιστημίου	Πηλώδες (L)
4	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	Αμμοπηλώδες (SL)
5	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	Αμμοπηλώδες (SL)
6	Πάρκο Καλλιθέας	Πηλώδες (L)
7	Πάρκο Αναύρου	Αμμοπηλώδες (SL)
8	Πάρκο Αναύρου	Αμμοπηλώδες (SL)
9	Πάρκο Νέας Δημητριάδας	Αμμοπηλώδες (SL)
10	Πάρκο Αγίου Κωνσταντίνου	Αμμοπηλώδες (SL)
11	Πάρκο Εθνικής Αντιστάσεως	Αμμοπηλώδες (SL)
12	Πάρκο Χιλιαδούς	Αμμοαργιλωπηλώδες (SCL)
13	Πάρκο Χιλιαδούς	Αμμοπηλώδες (SL)
14	Πάρκο Χιλιαδούς (Άσυλο)	Πηλώδες (L)
15	Πλατεία Ρήγα Φεραίου	Αμμοαργιλωπηλώδες (SCL)
16	Πάρκο Περραιβού	Πηλώδες (L)
17	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχής (Ελικοδρόμιο)	Πηλώδες (L)
18	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχής (Ελικοδρόμιο)	Αμμοπηλώδες (SL)
19	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχής (Ελικοδρόμιο)	Αμμοπηλώδες (SL)
20	Πάρκο Ανδρέας Βαλαχής (Ελικοδρόμιο)	Αργιλωπηλώδες (CL)



Εικόνα 8 Αντιστοίχιση των σημείων δειγματοληψίας με την κοκκομετρική (μηχανική) τους σύσταση

3.1.3 Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων με τη χρήση DTPA

Πίνακας 7 Διαθέσιμες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα με τη χρήση DTPA

DTPA	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
	mg kg⁻¹								
Min	0,00	0,00	2,27	1,93	0,20	6,08	18,01	0,00	0,00
10th-perc	0,00	0,00	5,65	2,16	0,67	10,14	40,24	0,00	0,00
50th-perc	0,00	0,00	16,50	3,16	1,88	32,45	61,15	0,00	0,00
Mean	0,00	0,00	22,39	3,16	2,60	39,50	67,12	0,00	0,00
90th-perc	0,00	0,00	40,91	4,06	5,17	66,01	111,30	0,00	0,00
Max	0,00	0,00	94,08	4,89	10,61	111,54	117,55	0,00	0,00

Στον Πίνακα 7 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν για την ανίχνευση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στα εδαφικά δείγματα με τη χρήση DTPA. Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις των στοιχείων μετρήθηκαν σε mg kg⁻¹. Οι τιμές του Zn κυμάνθηκαν από 2,27 (15^ο δείγμα) έως 94,08 (13^ο δείγμα), του Ni από 1,93 (5^ο δείγμα) έως 4,89 (16^ο δείγμα), του Cu από 0,20 (1^ο δείγμα) έως 10,61 (20^ο δείγμα), του Fe από 6,08 (14^ο δείγμα) έως 111,54 (18^ο δείγμα) και του Mn από 18,01 (11^ο δείγμα) έως 117,55 (6^ο δείγμα). Με τους χειρισμούς που έγιναν στα εδαφικά δείγματα, δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθούν τιμές για τα στοιχεία Cd, Pb, Cr και Co.

3.1.4 Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων με τη χρήση Aqua Regia

Πίνακας 8 Ολικές συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα με τη χρήση Aqua Regia

Aqua Regia	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
	mg kg⁻¹								
Min	0,56	2,72	51,63	50,23	10,14	13.720,00	450,30	60,69	9,74
10th-perc	0,56	18,74	94,37	57,70	14,33	24.304,00	774,99	94,50	11,69
50th-perc	1,12	61,12	149,55	84,69	18,00	36.995,00	1.137,60	151,73	14,61
Mean	1,12	56,63	228,69	88,74	19,09	36.701,00	1.105,61	157,79	14,44
90th-perc	1,54	86,38	568,32	126,48	25,69	51.009,00	1.519,17	260,10	18,07
Max	1,82	138,53	807,00	178,39	34,31	51.450,00	1.635,30	312,12	18,99
Background levels (Επίπεδα Υποβάθρου)	0,41	27	70	29	38,9	-	488	50	11,3
Regulatory limits (Οριακές τιμές)	3	300	300	70	140	-	-	-	-

Στον Πίνακα 8 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν για την ανίχνευση των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με τη χρήση Aqua Regia (βασιλικόν ύδωρ). Οι ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων μετρήθηκαν σε mg kg⁻¹. Οι τιμές του Cd κυμάνθηκαν από 0,56 (1^ο δείγμα) έως 1,82 (19^ο δείγμα), του Pb από 2,72 (15^ο δείγμα) έως 138,53 (3^ο δείγμα), του Zn από 51,63 (15^ο δείγμα) έως 807 (13^ο δείγμα), του Ni από 50,23 (19^ο δείγμα) έως 178,39 (15^ο δείγμα), του Cu από 10,14 (15^ο δείγμα) έως 34,31 (20^ο δείγμα), του Fe από 13.720 (19^ο δείγμα) έως 51.450 (10^ο δείγμα), του Mn από 450,30 (19^ο δείγμα) έως 1.635,30 (20^ο δείγμα), του Cr από 60,69 (19^ο δείγμα) έως 312,12 (8^ο δείγμα) και του Co από 9,74 (19^ο δείγμα) έως 18,99 (6^ο δείγμα). Οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις του Cd, του Pb και του Zn είναι 1,12, 56,63 και 228,69 mg kg⁻¹ αντίστοιχα. Φαίνεται ότι οι μέσες τιμές και των τριών στοιχείων ξεπερνούν τα επίπεδα υποβάθρου είναι μικρότερες όμως από τις αντίστοιχες για το καθένα οριακές τιμές. Η μέση ολική συγκέντρωση του Ni είναι 88,74 mg kg⁻¹. Ξεπερνά και το επίπεδο υποβάθρου που είναι 29 mg kg⁻¹ και την οριακή του τιμή που ανέρχεται στα 70 mg kg⁻¹. Η μέση ολική τιμή της συγκέντρωσης του Cu είναι μικρότερη και από το επίπεδο υποβάθρου και από την οριακή του τιμή. Για το Mn, το Cr και το Co οι τιμές που έχουν υπολογιστεί ως μέσες ολικές

συγκεντρώσεις είναι 1105,61, 157,79 και 14,44 αντίστοιχα και υπερέρχουν των αντίστοιχων επιπέδων υποβάθρου τους. Για τα τρία τελευταία στοιχεία δεν υπάρχουν οριακές τιμές. Ο Fe με τη σειρά του αποτελεί δομικό υλικό των κρυστάλλων του εδάφους και για το λόγο αυτό δεν ορίζεται κάποια οριακή τιμή.

3.1.5 Υπολογισμός Δεικτών

3.1.5.1 Παράγοντας ρύπανσης (Contamination factor-CF)

Ο παράγοντας ρύπανσης (CF) αποτελεί ένα δείκτη ο οποίος προσδιορίζει την εδαφική ρύπανση που έχει προκαλέσει το εκάστοτε στοιχείο.

$(CF) = (\text{ολική συγκέντρωση του στοιχείου στο εδαφικό δείγμα}) / (\text{μέση συγκέντρωση υποβάθρου του ίδιου στοιχείου})$ ή $CF = C_s / C_{RefS}$.

Ως μέσες συγκεντρώσεις υποβάθρου (C_{RefS}) χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που δίνονται από την Kabata-Pendias (2011). Κάνοντας χρήση του CF, τα εδάφη κατηγοριοποιούνται ως εξής:

Αν $CF < 1$ χαμηλή ρύπανση (class I), αν $CF \leq 3$ μέτρια ρύπανση (class II), αν $CF \leq 6$ σημαντική ρύπανση (class III) και αν $CF \geq 6$ πολύ υψηλή ρύπανση (class IV) (Thalassinou and Antoniadis, 2021; Golia et al. 2021).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 9 Αποτελέσματα του δείκτη Contamination Factor (CF). Οι διαφορές των μέσων όρων είναι στατιστικά σημαντικές για $p < 0,001$

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
Min	1,37	0,10	0,74	1,73	0,26	-	0,92	1,21	0,86
10th-perc	1,37	0,69	1,35	1,99	0,37	-	1,59	1,89	1,03
50th-perc	2,73	2,26	2,14	2,92	0,46	-	2,33	3,03	1,29
Mean	2,73cde	2,10bc	3,27e	3,06de	0,49a	-	2,27cd	3,16de	1,28ab
90th-perc	3,76	3,20	8,12	4,36	0,66	-	3,11	5,20	1,60
Max	4,44	5,13	11,53	6,15	0,88	-	3,35	6,24	1,68

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του παράγοντα ρύπανσης (CF). Όσον αφορά τα δείγματα της ελιάς, οι τιμές του Cd κυμάνθηκαν από 1,37 (1^ο και 6^ο δείγμα) έως 4,44 (19^ο δείγμα), του Pb από 0,10 (15^ο δείγμα) έως 5,13 (3^ο δείγμα), του Zn από 0,74 (15^ο δείγμα) έως 11,53 (13^ο δείγμα), του Ni από 1,73

(19^ο δείγμα) έως 6,15 (15^ο δείγμα), του Cu από 0,26 (15^ο δείγμα) έως 0,88 (20^ο δείγμα), του Mn από 0,92 (19^ο δείγμα) έως 3,35 (20^ο δείγμα), του Cr από 1,21 (19^ο δείγμα) έως 6,24 (8^ο δείγμα), του Co από 0,86 (19^ο δείγμα) έως 1,68 (6^ο δείγμα). Οι μέσες τιμές των CF για τα στοιχεία Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Mn, Cr και Co είναι 2,73-2,10-3,27-3,06-0,49-2,27-3,16 και 1,28 αντίστοιχα. Συνεπώς προκύπτει πως Για το Fe δεν υπολογίστηκε ο παράγοντας ρύπανσης, λόγω απουσίας τιμής της συγκέντρωσης υποβάθρου.

3.1.5.2 Δείκτης φορτίου ρύπανσης (Pollution index factor-PLI)

Με βάσει τους παράγοντες ρύπανσης (CF) όλων των στοιχείων που μελετήθηκαν προκύπτει ένας επιπλέον δείκτης που ονομάζεται PLI (pollution load index).

Ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) αποτελεί ένα δείκτη ο οποίος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ‘συλλογικής’ ρύπανσης του εδάφους.

$$(PLI) = (CF_1 * CF_2 * CF_3 \dots * CF_n)^{1/n}$$

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω τύπο, για τον υπολογισμό του PLI πολλαπλασιάζονται οι παράγοντες ρύπανσης των προς ανάλυση στοιχείων του εδάφους και διαιρούνται με το πλήθος τους (n). Αν ο $PLI < 1$ τότε θεωρείται πως η ρύπανση που έχουν υποστεί τα εδάφη είναι κάτω από το όριο. Αν ο $PLI > 1$, τότε θεωρείται πως τα εδάφη είναι πάνω από το όριο ρύπανσης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης τόσο μεγαλύτερος είναι και ο βαθμός της ρύπανσης. Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία εξετάζονται 9 στοιχεία. Οι τιμές του Fe βέβαια είναι μηδενικές, συνεπώς θεωρείται ότι $n=8$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 10 Αποτελέσματα του δείκτη Pollution load index (PLI)

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	PLI
Min	1,19
10th-perc	1,41
50th-perc	1,77
Mean	1,83
90th-perc	2,34
Max	2,41

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI). Η ελάχιστη τιμή που εμφανίζει ο δείκτης είναι 1,19 και η μέγιστη 2,41. Η μέση τιμή υπολογίστηκε 1,83 και δηλώνει ότι στην πόλη του Βόλου επικρατεί μέτρια ρύπανση.

3.1.5.3 Συντελεστής μεταφοράς (Transfer coefficient-TC)

Με το συντελεστή μεταφοράς (TC) μπορεί να προσδιοριστεί η κινητικότητα ενός στοιχείου στο σύστημα έδαφος-φυτό.

$$TC = C_p / C_s$$

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω τύπο ο συντελεστής μεταφοράς υπολογίζεται από τη διαίρεση της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στο φυτό με την ολική συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στο έδαφος. Όταν ο $TC \geq 1$ σημαίνει πως το στοιχείο βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση στο έδαφος, είναι αρκετά ευκίνητο και μπορεί να απορροφηθεί ευκολότερα από τα φυτά. Αντίθετα, οι χαμηλότερες τιμές του συντελεστή δηλώνουν δυσκολία στην ανταπόκριση των φυτών ως προς την απορρόφηση στοιχείων (Mirecki et al., 2015).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 11 Αποτελέσματα του δείκτη Transfer coefficient (TC)

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn
	Φυτικά δείγματα ελιάς (<i>Olea europea</i>)				
Min	15,14	22,56	124,17	1,46	7,03
10th-perc	41,92	26,70	137,92	1,79	8,07
50th-perc	110,13	51,35	173,38	2,57	13,17
Mean	93,50	54,56	185,44	2,35	14,28
90th-perc	131,76	84,99	242,61	2,75	21,38
Max	138,58	92,98	270,83	2,82	23,75
	Φυτικά δείγματα αγγελικής (<i>Pittosporum tobira</i>)				
Min	5,63	34,40	129,31	0,75	4,23
10th-perc	9,75	39,36	144,04	0,87	4,48
50th-perc	32,83	66,55	181,24	1,53	10,21
Mean	33,27a	67,53	201,81	1,81	13,60
90th-perc	55,45	94,13	277,61	2,88	26,21
Max	60,41	106,13	307,69	4,94	36,06

Πίνακας 11α Σύγκριση ίδιου μετάλλου μεταξύ των φυτών

TC	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn
<i>Olea europaea</i>	93b	55a	185a	2a	14a
<i>Pittosporum tobira</i>	33a	68a	202a	2a	14a
p value	<0,001	<0,344	<0,616	<0,312	<0,861

Πίνακας 11β Σύγκριση ίδιου φυτού με τα διαφορετικά μέταλλα

TC	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	p value
<i>Olea europaea</i>	93b	55ab	185b	2a	14a	p<0,001
<i>Pittosporum tobira</i>	33b	68c	202c	2a	14ab	p<0,001

Στον Πίνακα 11, 11α και 11β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς TC, πολλαπλασιασμένα με τον παράγοντα 10^3 για να είναι πιο σαφή τα αποτελέσματα. Όσον αφορά τα δείγματα της ελιάς, οι τιμές του Zn κυμάνθηκαν από 15,14 (18° δείγμα) έως 138,58 (15° δείγμα), του Ni από 22,56 (15° δείγμα) έως 92,98 (18° δείγμα), του Cu από 124,17 (2° δείγμα) έως 270,83 (15° δείγμα), του Fe από 1,46 (18° δείγμα) έως 2,82 (1° δείγμα) και του Mn από 7,03 (18° δείγμα) έως 23,75 (15° δείγμα). Οι μέσες τιμές του TC για τα στοιχεία Zn, Ni, Cu, Fe και Mn είναι 93,50-54,56-185,44-2,35 και 14,28 αντίστοιχα. Όσον αφορά τα δείγματα της αγγελικής οι τιμές του Zn κυμάνθηκαν από 5,63 (13° δείγμα) έως 60,41 (17° δείγμα), του Ni από 34,40 (16° δείγμα) έως 106,13 (10° δείγμα), του Cu από 129,31 (3° δείγμα) έως 307,69 (13° δείγμα), του Fe από 0,75 (10° δείγμα) έως 4,94 (19° δείγμα) και του Mn από 4,23 (6° δείγμα) έως 36,06 (17° δείγμα). Οι μέσες τιμές του TC για τα στοιχεία Zn, Ni, Cu, Fe και Mn είναι 33,27-67,53-201,81-1,81 και 13,60 αντίστοιχα.

3.2 Συζήτηση

3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφών

Τα εδάφη που εξετάστηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία ήταν όλα ελαφρώς αλκαλικά (Πίνακας 5). Η εμφάνιση αλκαλικών εδαφών σε αστικά περιβάλλοντα είναι ένα σύνηθες φαινόμενο (Golia and al., 2021). Επιπλέον, το υπόβαθρο της περιοχής του Βόλου αποτελείται κυρίως από βασικά ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα, ασβεστόλιθους, βασάλτες, σερπεντίτη και μάρμαρο. Σχιστόλιθοι αναπτύσσονται κατά τόπους στα ανατολικά όρια της πόλης. Επίσης έχουν εντοπιστεί ποσότητες χαλαζία,

ασβεστίτη, μαρμαρυγία και χλωρίτη ως τα κυριότερα ορυκτά του εδάφους (Kelepertzis et al., 2020). Η οργανική ουσία κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα με μία μέση τιμή 3,52%. Σε περιοχές που επικρατεί το μεσογειακό κλίμα, υψηλές θερμοκρασίες και περιορισμένες βροχοπτώσεις, τέτοια φαινόμενα. Επίσης, τα περισσότερα εδάφη εμφάνισαν υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε άμμο με μέση τιμή 50,60%. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε άμμο δικαιολογείται σε μεγάλο βαθμό λόγω του Παγασητικού Κόλπου.

3.2.2 Ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με τη χρήση Aqua Regia και DTPA

Πίνακας 12 Συγκεντρωτικός πίνακας ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τη χρήση Aqua Regia και DTPA

Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
	mg kg ⁻¹								
Mean (Ολικών συγκεντρώσεων)	1,12	56,63	228,69	88,74	19,09	36701,00	1105,61	157,79	14,44
Mean (Διαθέσιμων συγκεντρώσεων)	0,00	0,00	22,39	3,16	2,60	39,50	67,12	0,00	0,00
Background levels (Επίπεδα Υποβάθρου)	0,41	27	70	29	38,9	-	488	50	11,3
Regulatory limits (Οριακές τιμές)	3	300	300	70	140	-	-	-	-

Στον Πίνακα 12 φαίνονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν. Οι τιμές αυτές σε σύγκριση με μία έρευνα που έκαναν οι Massas et al. (2013) στο Θριάσιο Πεδίο, φαίνεται πως υπερέχουν για τα περισσότερα στοιχεία. Συγκεκριμένα οι Massas et al. υπολόγισαν τις ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις για το Cr (78-0,4), Zn (155-5,6), Ni (81-1,7), Pb (112-6,9), Co (24-0,8), Mn (321-5,7), Cu (38-2,1) και το Fe (16000-2,9). Η πρώτη τιμή της παρένθεσης αφορά τις ολικές και η δεύτερη τιμή τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις, εκφρασμένες σε mg kg⁻¹. Φαίνεται λοιπόν ότι οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων του Cr, του Zn, του Ni, του Mn και του Fe που υπολογίστηκαν στην πόλη του Βόλου, είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του Θριασίου. Καθώς επίσης και οι τιμές των διαθέσιμων συγκεντρώσεων, όσων στοιχείων μπόρεσαν να ανιχνευτούν στην πόλη του Βόλου, είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές του

Θριασίου. Επίσης, οι Wu et al. (2019) έκαναν κάποιες αναλύσεις εδαφών για τη διερεύνηση ύπαρξης βαρέων μετάλλων σε μία περιοχή κοντά στη βιομηχανική πόλη της Κίνας, όπου λειτουργεί ένα χυτήριο. Οι τιμές που αφορούσαν τις ολικές συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του Βόλου. Εξαίρεση αποτέλεσαν το Cr και το Ni. Στην περιοχή της Κίνας το ολικό Cr υπολογίστηκε 60,10 mg kg⁻¹ σε αντίθεση με 157,79 mg kg⁻¹ στο Βόλο, ενώ το Ni 38,20 mg kg⁻¹ και 88,74 mg kg⁻¹ αντίστοιχα. Οι Kelepertzis et al. (2020) σε μία αξιολόγηση εδαφών που έκαναν στο κέντρο της πόλης του Βόλου, ανίχνευσαν σε μεγαλύτερες ποσότητες Cr (217), Cu (88,8), Pb (116) και Zn (271) ενώ σε μικρότερες ποσότητες Cd (0,57), Mn (814) και Ni (78,8) από αυτές που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία. Στις παρενθέσεις αναγράφονται οι μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στα εδαφικά δείγματα, εκφρασμένες σε mg kg⁻¹.

Μεταξύ των χωρών παγκοσμίως, δεν υπάρχει ένα κοινό πρωτόκολλο ως προς τις οριακές τιμές των βαρέων μετάλλων. Η κάθε χώρα διαμορφώνει τα δικά της όρια ανάλογα με τον τύπο εδαφών που έχει, τη χρήση γης, τις ιδιότητές των εδαφών της κ.α.

Πίνακας 13 Επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων (mg kg⁻¹) στο έδαφος ανά τον κόσμο

	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co	Πηγές
Κίνα	0,6	350	300	60	100	-	-	250	-	Wu et al., 2019
Γερμανία	1,5	100	200	50	60	-	-	100	-	Khan et al., 2013
Ηνωμένο Βασίλειο	3	300	300	75	135	-	-	400	-	
Ευρωπαϊκή Ένωση	1-3	50-300	150-300	-	50-140	-	-	-	-	Mitsios et al., 2005
WHO	3	300	300	75	140	-	-	-	-	WHO, 2007

Στον Πίνακα 13 δίνονται κάποια ενδεικτικά όρια ορισμένων χωρών. Οι τιμές που υπολογίστηκαν σε γενικές γραμμές είναι μέσα στα παραπάνω όρια. Στην περίπτωση του Cd, όπου η τιμή του ανιχνεύθηκε στα 1,12 mg kg⁻¹ υπερέχει τα όρια της Κίνας που είναι 0,6 mg kg⁻¹. Τα όρια της Γερμανίας που είναι 200 mg kg⁻¹ και 100 mg kg⁻¹, τα ξεπερνούν ο Zn και το Cr, τα οποία στην παρούσα πτυχιακή εργασία υπολογίστηκαν 228,69 mg kg⁻¹ και 157,79 mg kg⁻¹. Τέλος, το Ni που η τιμή του βρέθηκε να είναι στα 88,74 mg kg⁻¹ ξεπερνά τα όρια όλων των χωρών.

3.2.3 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα

Στον Πίνακα 8 φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα. Και για τα δύο φυτικά είδη δε μπόρεσαν να ανιχνευθούν τιμές για το Cd, το Pb, το Cr και το Co. Οι Khan et al. (2013) μελέτησαν την ύπαρξη βαρέων μετάλλων σε φυτικά μέρη στη ντομάτα, το καρότο, το σπανάκι και το κουνουπίδι. Σε όλα οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν υψηλότερες από τις τιμές που ανιχνεύθηκαν στην παρούσα εργασία. Οι Calzoni et al. (2007) αξιολόγησαν φυτά του είδους *Rosa rugosa* για βαρέα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις που ανίχνευσαν σε Cd, Pb, Cr και Ni ήταν μικρότερες από τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στην ελιά και την αγγελική. Το Ni το οποίο βρέθηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από τα τέσσερα, δεν ξεπερνούσε το $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Οι Mirecki et al. (2015) αξιολόγησαν λαχανικά όπως είναι η πατάτα, το κρεμμύδι και η πιπεριά για πιθανή ύπαρξη ποσότητας Cd, Pb, Zn και Cu. Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω στοιχείων στην πατάτα ήταν 0,03-0,19-16,15-4,12, στο κρεμμύδι 0,10-0,56-23,12-5,30 και στην πιπεριά 0,15-1,8-35,75-8,24 αντίστοιχα με τη σειρά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι ποσότητες όπως και παραπάνω, είναι εκφρασμένες σε mg kg^{-1} . Οι συγκεντρώσεις του Zn και του Cu είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές της ελιάς και της αγγελικής. Για το Cd και Pb δεν ανιχνεύθηκαν τιμές, οπότε δε μπορεί να γίνει κάποια σύγκριση.

3.2.4 Αποτελέσματα δεικτών

3.2.4.1 Contamination factor

Στον Πίνακα 9 φαίνονται μέσοι όροι του παράγοντα ρύπανσης των αναλυθέντων βαρέων μετάλλων. Από τη στατιστική ανάλυση που έγινε φαίνεται πως το στοιχείο που έχει ρυπάνει σε μικρότερο βαθμό το έδαφος είναι ο Cu. Το Co αν και αριθμητικά φαίνεται πως προκαλεί πιο έντονη ρύπανση σε σχέση με το Cu, στατιστικά δε φαίνεται να έχουν κάποια σημαντική διαφορά. Το ίδιο ισχύει και για το Co με το Pb. Επιπλέον ο Pb, το Mn και το Cd δεν εμφανίζουν κάποια σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Το Mn εκτός από το Cd και το Pb, δε φαίνεται να έχει κάποια σημαντική στατιστική διαφορά ούτε με το Ni και το Cr. Το Cd εκτός από τον Pb και το Mn, στατιστικά δε φαίνεται να έχει σημαντική διαφορά με το Ni, τον Zn και το Cr. Τελειώνοντας, ενώ αριθμητικά φαίνεται πως ο Zn είναι ο πιο ισχυρός ρυπαντής, στατιστικά δεν εμφανίζει σημαντική στατιστική διαφορά με το Cd, το Ni και το Cr.

Για το Cd, το Pb, το Cu, το Mn και το Co οι παράγοντες ρύπανσης είναι μικρότεροι ή ίσοι του 3. Συνεπώς τα εδάφη κατατάσσονται στην κλάση II, δηλαδή αυτή της μέτριας ρύπανσης. Η σειρά του βαθμού ρύπανσης είναι η εξής: $Cu < Co < Pb < Mn < Cd$. Για τα υπόλοιπα, οι μέσες τιμές του παράγοντα ρύπανσης είναι >3 και ≤ 6 . Συνεπώς ανήκουν στην κλάση III, δηλαδή στα εδάφη με υψηλή ρύπανση. Η σειρά του βαθμού ρύπανσης είναι η εξής: $Ni < Cr < Zn$. Παρόμοιες έρευνες όπως αυτή της Golia et al. (2021) έδειξε ότι ο μέσος παράγοντας ρύπανσης όλων των στοιχείων είναι <3 εκτός από του Co που υπολογίστηκε 3,99. Οι Antoniadis et al. (2016) υπολόγισαν τους παράγοντες ρύπανσης σε εδάφη του Θριάσιου Πεδίου, όπου σαν περιοχή θεωρείται αρκετά ρυπασμένη λόγω των βιομηχανιών που λειτουργούν εδώ και πολλά χρόνια. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν αυτό τον ισχυρισμό καθώς για τα στοιχεία Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn προκύπτουν κατά αντιστοιχία οι εξής τιμές CF: 5,40-3,65-29,83-1,38-6,34-9,29 και 11,37. Οι τιμές αυτές ξεπερνούν σημαντικά τις τιμές που βρέθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία. Οι Rahmanian et al. (2022) υπολόγισαν τους παράγοντες ρύπανσης εδαφών τα οποία βρίσκονται στο Ιράν, κοντά σε μία περιοχή όπου λειτουργεί ένα εργοστάσιο τσιμέντου. Τα ευρήματά τους αφορούν το Pb, το Cd, το Mn και το Ni. Οι τιμές υπολογίστηκαν ως εξής: 8,21-2,56-9,70 και 1,57. Οι τιμές του Pb και του Mn υψηλότερες σε σχέση με αυτές του Βόλου. Αντίθετα αυτό δεν ισχύει για τις τιμές του Cd και του Ni. Τέλος, αξίζει να γίνει μία σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με μία άλλη, η οποία εξετάζει αστικά εδάφη και όχι εδάφη που βρίσκονται δίπλα σε βιομηχανικές περιοχές, καθώς στις τελευταίες είναι πιο πιθανό να βρεθούν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Μία μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε σε αστικά εδάφη της Πορτογαλίας και συγκεκριμένα στη Λισαβόνα από τους Silva et al. (2021), αναφέρει ότι το Ni σε τρία σημεία της πόλης ανιχνεύθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα και ο παράγοντας ρύπανσης του είναι μεγαλύτερος του 6. Έτσι κατατάσσεται στην τέταρτη κλάση, η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή ρύπανση. Επίσης το Cr παρουσιάζει παράγοντα ρύπανσης μεγαλύτερο του 6 σε δείγματα που συλλέχθηκαν κοντά στην εθνική οδό. Επίσης Cr ανιχνεύθηκε σε πάρκα σε λίγο πιο χαμηλά επίπεδα, με τον παράγοντα ρύπανσης να είναι μεταξύ 3 και 6. Τέλος, σε ορισμένα σημεία ανιχνεύθηκε Cd, σε πιο χαμηλά βέβαια επίπεδα. Έτσι ο παράγοντας ρύπανσης εκεί ήταν μεταξύ 1 και 3. Συνοψίζοντας, τα δείγματα του συλλέχθηκαν στο Βόλο χαρακτηρίζονται από μικρότερο παράγοντα ρύπανσης σε σχέση με αυτά.

3.2.4.2 Αποτελέσματα PLI

Στον Πίνακα 10 φαίνεται η μέση τιμή του δείκτη PLI (Pollution load index), ο οποίος όπως αναφέρθηκε υπολογίζει τη ‘συνολική’ ρύπανση μιας περιοχής. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο PLI που προέκυψε για το Βόλο στη συγκεκριμένη εργασία είναι 1,83. Αυτό σημαίνει ότι παρουσιάζει μέτρια ρύπανση. Στην εργασία των Silva et al. (2021) ο PLI προέκυψε 3,8. Φαίνεται δηλαδή να παρουσιάζει μία σημαντική ρύπανση. Στην εργασία των Rahmanian et al. (2022), η μέση τιμή PLI υπολογίστηκε 2,3. Φαίνεται δηλαδή να παρουσιάζει μία μέτρια ρύπανση. Τέλος, η μέση τιμή του PLI σε εδάφη κοντά στο εργοστάσιο χάλυβα που βρίσκεται στο Βόλο υπολογίστηκε 1,6. Συνεπώς παρουσιάζει μία μέτρια ρύπανση (Thalassinos and Antoniadis, 2021). Έτσι επιβεβαιώνεται και το εύρημα της παρούσας εργασίας.

3.2.4.3 Αποτελέσματα TC

Στον Πίνακα 11 φαίνονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του δείκτη TC (transfer coefficient). Οι τιμές έχουν πολλαπλασιαστεί με τον παράγοντα 10^3 για μεγαλύτερη σαφήνεια των αποτελεσμάτων. Στις αναλύσεις που έκαναν οι Antoniadis et al. (2016) στο Θριάσιο Πεδίο υπολόγισαν τους δείκτες TC για τα εξής στοιχεία: 168,40 (Cu), 4,79 (Fe), 79,04 (Mn), 16,64 (Ni) και 188,49 (Zn). Οι τιμές του TC που αφορούν το Cu και το Fe της παρούσας εργασίας, είναι πιο αυξημένες σε σχέση με αυτές του Θριάσιου Πεδίου. Σε ένα ακόμη πείραμα των Antoniadis et al. (2019), ο δείκτης TC για το Ni και το Fe ήταν χαμηλότερος σε σχέση με τις τιμές που παρουσιάζονται στο Πίνακα 10 και για τα δύο φυτά.

Για τον δείκτη TC έγιναν δύο στατιστικές αναλύσεις. Η μία εξέτασε τυχόν σημαντικές στατιστικές διαφορές μεταξύ των βαρέων μετάλλων που αφορούσαν το ίδιο φυτό (Πίνακας 11β) και στην άλλη εξετάστηκε η συμπεριφορά του ίδιου μετάλλου για το κάθε φυτό (Πίνακας 11α). Για την πρώτη περίπτωση φαίνεται πως στην ελιά, η απορρόφηση του Fe, του Mn και του Ni στατιστικά δεν εμφανίζει σημαντική διαφορά. Αντίθετα ο Zn και ο Cu δεν εμφανίζουν σημαντική στατιστική διαφορά ούτε μεταξύ τους, ούτε με το Ni, εμφανίζουν όμως με το Fe και το Mn. Συνεπώς φαίνεται πως η ελιά μπορεί να παραλάβει περισσότερο Cu και Zn σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Για την περίπτωση της αγγελικής φαίνεται πως η απορρόφηση του Fe δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε σχέση με αυτή του Mn. Το Mn τη σειρά του είχε σημαντικά στατιστική διαφορά με τον Zn. Τέλος το Ni και ο Cu δε διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους αλλά διαφέρουν με όλα τα

υπόλοιπα. Συνεπώς φαίνεται πως η αγγελική μπορεί να παραλάβει περισσότερο Cu και Ni σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

Στη δεύτερη περίπτωση φαίνεται ότι η απορρόφηση όλων των στοιχείων πέραν του Zn δεν εμφανίζει σημαντικά στατιστική διαφορά. Συνεπώς όλα τα στοιχεία, πέραν του Zn, μπορούν να απορροφηθούν το ίδιο και από τα δύο φυτά. Ο Zn, φαίνεται να εμφανίζει σημαντική στατιστική διαφορά ανάμεσα στα δύο φυτά. Αυτό σημαίνει ότι η ελιά δύναται να παραλάβει περισσότερο Zn σε σχέση με τα υπόλοιπα.

3.3 Συμπεράσματα

- Οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των επιπέδων υποβάθρου, εκτός του Cu και μικρότερες από τις αντίστοιχες οριακές τιμές, εκτός του Ni.
- Οι μέσες τιμές του CF επιβεβαιώνουν αυτήν τη μέτρια ρύπανση των εδαφών.
- Οι μέσες τιμές του PLI κυμάνθηκαν χαμηλά, γεγονός που υποδεικνύει ότι για τα ποσοστά ρύπανσης που επικρατούν θα μπορούσαν να ευθύνονται τόσο οι φυσικές όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές.
- Τα εδάφη που αναλύθηκαν ήταν όλα ελαφρώς αλκαλικά. Συνεπώς η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων ήταν ελαφρώς περιορισμένη. Πιθανότατα το γεγονός ότι στα φυτικά δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cd, Pb, Cr και Co να οφείλεται σε αυτό το γεγονός.
- Από τον υπολογισμό του δείκτη TC φαίνεται ότι τόσο για την ελιά όσο και για την αγγελική, το στοιχείο που μπορούν να απορροφήσουν ευκολότερα στα συγκεκριμένα εδάφη είναι ο Cu.
- Η συνεχής παρακολούθηση της παρουσίας των βαρέων μετάλλων είναι ζωτικής σημασίας. Με αυτό τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι πιθανότητες έντονης ρύπανσης των εδαφών, των φυτών, του αέρα, των τροφίμων και κατ' επέκταση των ανθρώπων
- Η εκ νέου διερεύνηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην πόλη του Βόλου είναι σημαντική. Θα μπορούσαν να αναλυθούν περισσότερα δείγματα εδαφών, περισσότερα και διαφορετικά είδη φυτών, αυτοφυή και καλλιεργούμενα ή ακόμη οι δειγματοληψίες να γίνουν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους

Κεφάλαιο 4^ο – Βιβλιογραφία

4.1 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Ali, H., & Khan, E. (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 100(1), 6-19.

Alloway, B. J. (Ed.). (2012). *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.

Antoniadis, V., Golia, E. E., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2017). Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece. *Environmental geochemistry and health*, 39, 319-330.

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.

Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Levizou, E., Shahid, M., Niazi, N. K., Vithanage, M., ... & Rinklebe, J. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment?-A review. *Environment international*, 127, 819-847.

Antoniadis, V., Thalassinou, G., Levizou, E., Wang, J., Wang, S. L., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2022). Hazardous enrichment of toxic elements in soils and olives in the urban zone of Lavrio, Greece, a legacy, millennia-old silver/lead mining area and related health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 434, 128906.

Aslanidis, P. S. C., & Golia, E. E. (2022). Urban Sustainability at Risk Due to Soil Pollution by Heavy Metals—Case Study: Volos, Greece. *Land* 2022, 11, 1016.

Calzoni, G. L., Antognoni, F., Pari, E., Fonti, P., Gnes, A., & Speranza, A. (2007). Active biomonitoring of heavy metal pollution using *Rosa rugosa* plants. *Environmental Pollution*, 149(2), 239-245.

Fraga, C. G. (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular aspects of medicine*, 26(4-5), 235-244.

Ghosh, K., & Indra, N. (2018). Cadmium treatment induces echinocytosis, DNA damage, inflammation, and apoptosis in cardiac tissue of albino Wistar rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 59, 43-52.

Golia, E. E., Papadimou, S. G., Cavalaris, C., & Tsiropoulos, N. G. (2021). Level of contamination assessment of potentially toxic elements in the urban soils of Volos City (Central Greece). *Sustainability*, 13(4), 2029.

Hooda, P. S. (Ed.). (2010). *Trace elements in soils* (Vol. 618). Chichester: Wiley.

Hu, P., Wang, D., Cassidy, M. J., & Stanier, S. A. (2014). Predicting the resistance profile of a spudcan penetrating sand overlying clay. *Canadian Geotechnical Journal*, 51(10), 1151-1164.

Jadaa, W., & Mohammed, H. K. (2023). Toxic Heavy Metals Elimination from Contaminated Effluents Utilizing Various Adsorbents: Critical Mini. *Journal ISSN*, 2766, 2276.

Kabata-Pendias, A. (1993). Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied geochemistry*, 8, 3-9.

Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). Trace elements of group 12 (Previously group IIb). *Trace elements from soil to human*, 283-319.

Kabata-Pendias, A., & Szteke, B. (2015). *Trace elements in abiotic and biotic environments* (p. 468). Taylor & Francis.

Karlen, D. L., Mausbach, M. J., Doran, J. W., Cline, R. G., Harris, R. F., & Schuman, G. E. (1997). Soil quality: a concept, definition, and framework for evaluation (a guest editorial). *Soil Science Society of America Journal*, 61(1), 4-10.

Kelepertzis, E., Argyraki, A., Chrastný, V., Botsou, F., Skordas, K., Komárek, M., & Fouskas, A. (2020). Metal (loid) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house

dusts from the industrial area of Volos (central Greece). *Science of the Total Environment*, 725, 138300.

Khan, A., Javid, S., Muhmood, A., Mjeed, T., Niaz, A., & Majeed, A. (2013). Heavy metal status of soil and vegetables grown on peri-urban area of Lahore district. *Soil Environ*, 32(1), 49-54.

Kim, K. H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2016). A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of hazardous materials*, 306, 376-385.

Lado, L. R., Hengl, T., & Reuter, H. I. (2008). Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 148(2), 189-199.

Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.

Mirecki, N., Agic, R., Sunic, L., Milenkovic, L., & Ilic, Z. S. (2015). Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants. *Fresenius environmental bulletin*, 24(11c), 4212-4219.

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.

Papaioannou, D., Kalavrouziotis, I. K., Koukoulakis, P. H., Papadopoulos, F., & Psoma, P. (2018). Interrelationships of metal transfer factor under wastewater reuse and soil pollution. *Journal of Environmental Management*, 216, 328-336.

Popa, M., Popa, D., Obradovic, L., & Albulescu, M. (2011). Transfer coefficients of heavy metals in soil-plant system. *New Frontiers in Chemistry*, 20(4), 11.

Rahmanian, M., & Safari, Y. (2022). Contamination factor and pollution load index to estimate source apportionment of selected heavy metals in soils around a cement factory, SW Iran. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 68(7), 903-913.

Sawidis, T., Breuste, J., Mitrovic, M., Pavlovic, P., & Tsigaridas, K. (2011). Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environmental pollution*, 159(12), 3560-3570.

Silva, H. F., Silva, N. F., Oliveira, C. M., & Matos, M. J. (2021). Heavy metals contamination of urban soils—A decade study in the city of lisbon, portugal. *Soil Systems*, 5(2), 27.

Thalassinos, G., & Antoniadis, V. (2021). Monitoring potentially toxic element pollution in three wheat-grown areas with a long history of industrial activity and assessment of their effect on human health in Central Greece. *Toxics*, 9(11), 293.

Tzouni, A., Skordas, K., Kosmidis, D., Giannakopoulou, L., L, T., Neofitou, N., Neofitou, C. & D, V. 2011. Preliminary study of concentration of heavy metals in the sediments of Lake Karla.

Yruela, I. (2005). Copper in plants. *Brazilian journal of plant physiology*, 17, 145-156.

4.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

Γασπαράτος, Δ. (2024). Φυσική και χημική αποσάθρωση.

Μεγαδούκα, Δ. Γ. (2012). Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής.

Πολυμενέας, Μ. (2015). Επιπτώσεις της αλατότητας σε δενδρώδεις καλλιέργειες και τρόποι αντιμετώπισης.

Κεφάλαιο 5^ο – Παραρτήματα

5.1 Παράρτημα Α-Πίνακες (Αναλυτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας)

Πίνακας Β1 Αναλυτικές τιμές από τις φυσικοχημικές αναλύσεις που έγιναν στα εδάφη. Στα σημεία που έχουν σημειωθεί με x δεν ήταν δυνατή η εύρεση τιμής

Αριθμός Δειγμάτων	pH	EC	CaCO ₃	OC	Άμμος	Ίλύς	Άργιλος
1	8,03	556,4	4,7348	3,003	50,419832	25,989604	23,590564
2	8,03	x	7,0844	5,967	45,610878	26,794641	27,594481
3	7,65	1400	16,528571	1,326	48,4	36	15,6
4	7,21	879,1	6,942	5,031	59,608078	25,994801	14,397121
5	7,66	496,4	9,968	4,173	53,218713	31,987205	14,794082
6	7,6	505,8	4,0584	3,12	33,626549	46,781287	19,592163
7	7,53	1157	10,858	4,758	58,408318	25,994801	15,596881
8	7,3	853,3	17,037143	3,9	60,415834	25,989604	13,594562
9	7,07	548,1	13,617	3,276	62,814874	20,791683	16,393443
10	8,15	324,1	10,591	0,936	65,206959	17,196561	17,596481
11	7,72	418,3	16,401429	2,145	56,4	26	17,6
12	7,7	442,2	13,617	2,808	64,414234	11,995202	23,590564
13	7,24	877,8	14,367143	1,911	56,417433	25,989604	17,592963
14	7,62	450,1	6,3724	3,783	33,6	40	26,4
15	7,73	417,7	7,1912	1,677	48,410318	23,995201	27,594481
16	7,51	379,5	3,738	3,549	38,436938	39,976014	21,587048
17	7,71	381,5	4,45	2,418	43,611278	36,792641	19,596081
18	7,02	1482	6,7284	4,29	52,419032	30,787685	16,793283
19	7,34	X	16,643	10,53	56,408718	29,994001	13,597281
20	8,25	276	5,2688	1,716	24,430228	45,981607	29,588165

Πίνακας Β2 Υπολογισμός διαθέσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων στα εδάφη με τη χρήση DTPA. Όλες οι τιμές είναι υπολογισμένες σε mg kg⁻¹. Τα σημεία που έχουν σημειωθεί με 0 δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθεί τιμή για τις μεταχειρίσεις που έγιναν

Αριθμός Δειγμάτων	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
1	0	0	6,246	2,9624	0,2028	25,35	60,198	0	0
2	0	0	20,22	3,9928	2,7716	35,49	69,204	0	0
3	0	0	27,36	3,3488	6,3544	33,462	42,186	0	0
4	0	0	18,996	3,4776	3,1772	65,91	114,708	0	0
5	0	0	21,75	1,932	1,521	21,294	41,712	0	0
6	0	0	13,488	3,6064	1,2168	28,392	117,552	0	0
7	0	0	22,056	3,4776	1,2506	50,7	56,406	0	0

8	0	0	40,722	2,1896	3,8532	64,896	49,296	0	0
9	0	0	36,948	3,4776	2,0618	66,924	53,088	0	0
10	0	0	9,714	3,4776	5,0362	25,35	27,018	0	0
11	0	0	11,754	1,932	2,5688	23,322	18,012	0	0
12	0	0	13,998	3,0912	1,9942	52,728	49,296	0	0
13	0	0	94,08	3,22	0,676	31,434	66,36	0	0
14	0	0	4,92	3,0912	1,7576	6,084	99,066	0	0
15	0	0	2,268	4,6368	0,5746	10,14	62,094	0	0
16	0	0	12,264	4,8944	1,0816	53,742	76,788	0	0
17	0	0	5,736	2,576	1,1154	21,294	94,326	0	0
18	0	0	33,072	2,7048	3,1772	111,54	110,916	0	0
19	0	0	42,558	2,1896	1,0816	51,714	57,354	0	0
20	0	0	9,612	2,8336	10,6132	10,14	76,788	0	0

Πίνακας Β3 Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα εδάφη με τη χρήση Aqua Regia.
Όλες οι τιμές είναι υπολογισμένες σε mg kg⁻¹

Αριθμός Δειγμάτων	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
1	0,56	24,414	96	72,772	16,731	41160	1185	138,72	15,097
2	0,98	105,93375	160,26	110,768	25,519	22540	1327,2	164,73	17,532
3	1,4	138,52875	213,81	85,652	24,505	37240	995,4	156,06	15,584
4	1,12	59,7575	128,13	83,72	18,083	30870	924,3	121,38	14,61
5	1,12	70,6225	188,82	85,652	16,731	36750	1137,6	173,4	14,61
6	0,56	19,01375	118,95	124,936	16,562	51450	1540,5	260,1	18,993
7	0,98	59,7575	130,17	91,448	17,914	24500	782,1	104,04	12,175
8	1,4	84,20375	735,6	55,384	21,463	26460	711	312,12	12,175
9	1,54	81,4875	526,5	81,788	18,252	44100	1208,7	147,39	14,61
10	0,84	62,47375	149,55	68,264	27,209	51450	1042,8	95,37	14,61
11	1,26	73,33875	174,54	61,18	18,759	30380	829,5	104,04	12,175
12	1,54	57,04125	149,04	57,96	16,224	29890	900,6	86,7	12,662
13	1,4	27,1625	807	88,872	10,985	29890	924,3	104,04	13,149
14	0,84	29,87875	0	100,464	18,421	50470	1445,7	182,07	17,532
15	0,7	2,71625	51,63	178,388	10,14	40670	1185	260,1	18,019
16	1,42	16,2975	103,65	140,392	16,224	50960	1516,8	199,41	18,506
17	0,56	21,73	87,84	71,484	14,703	43610	1232,4	95,37	13,636
18	1,54	62,47375	203,1	77,924	21,125	34790	1137,6	199,41	11,688
19	1,82	70,6225	187,29	50,232	17,914	13720	450,3	60,69	9,74
20	0,84	65,19	133,23	87,584	34,307	43120	1635,3	190,74	11,688

Πίνακας Β4 Υπολογισμός συγκεντρώσεων των μετάλλων στα δυτικά δείγματα. Όλες οι τιμές είναι υπολογισμένες σε mg kg⁻¹

Αριθμός Δειγμάτων	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
1	0	0	10,02375	4,83	2,9575	115,976	12,4425	0	0
2	0	0	18,56625	4,025	3,16875	58,305	21,0338	0	0
3	0	0	7,5375	5,635	3,16875	65,91	6,81375	0	0
4	0	0	6,0075	5,635	3,16875	37,3913	6,5175	0	0
5	0	0	6,19875	4,83	4,225	55,77	5,3325	0	0
6	0	0	4,9875	4,83	4,43625	40,56	6,5175	0	0
7	0	0	4,095	7,245	3,59125	70,98	8,59125	0	0
8	0	0	7,47375	4,83	3,38	44,3625	10,9613	0	0
9	0	0	4,9875	4,83	2,74625	43,7288	9,77625	0	0
10	0	0	6,2625	7,245	4,225	38,6588	36,1425	0	0
11	0	0	5,17875	5,635	3,38	68,445	13,9238	0	0
12	0	0	2,9475	4,83	2,9575	28,5188	3,85125	0	0
13	0	0	4,54125	6,44	3,38	44,3625	15,7013	0	0
14	0	0	5,68875	4,025	2,535	144,495	13,6275	0	0
15	0	0	7,155	4,025	2,74625	103,935	28,1438	0	0
16	0	0	5,4975	4,83	4,01375	112,174	24,885	0	0
17	0	0	5,30625	4,025	4,225	67,1775	44,4375	0	0
18	0	0	3,075	7,245	3,59125	50,7	7,99875	0	0
19	0	0	4,41375	4,83	3,16875	67,8113	7,99875	0	0
20	0	0	7,60125	4,025	7,58	46,8975	13,035	0	0

Πίνακας Β5 Αποτελέσματα υπολογισμού του Παράγοντα ρύπανσης-Contamination factor (CF)

Αριθμός Δειγμάτων	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Co
1	1,37	0,90	1,37	2,51	0,43	x	2,43	2,77	1,34
2	2,39	3,92	2,29	3,82	0,66	x	2,72	3,29	1,55
3	3,41	5,13	3,05	2,95	0,63	x	2,04	3,12	1,38
4	2,73	2,21	1,83	2,89	0,46	x	1,89	2,43	1,29
5	2,73	2,62	2,70	2,95	0,43	x	2,33	3,47	1,29
6	1,37	0,70	1,70	4,31	0,43	x	3,16	5,20	1,68
7	2,39	2,21	1,86	3,15	0,46	x	1,60	2,08	1,08
8	3,41	3,12	10,51	1,91	0,55	x	1,46	6,24	1,08
9	3,76	3,02	7,52	2,82	0,47	x	2,48	2,95	1,29
10	2,05	2,31	2,14	2,35	0,70	x	2,14	1,91	1,29
11	3,07	2,72	2,49	2,11	0,48	x	1,70	2,08	1,08
12	3,76	2,11	2,13	2,00	0,42	x	1,85	1,73	1,12
13	3,41	1,01	11,53	3,06	0,28	x	1,89	2,08	1,16
14	2,05	1,11	X	3,46	0,47	x	2,96	3,64	1,55

15	1,71	0,10	0,74	6,15	0,26	x	2,43	5,20	1,59
16	3,46	0,60	1,48	4,84	0,42	x	3,11	3,99	1,64
17	1,37	0,80	1,25	2,46	0,38	x	2,53	1,91	1,21
18	3,76	2,31	2,90	2,69	0,54	x	2,33	3,99	1,03
19	4,44	2,62	2,68	1,73	0,46	x	0,92	1,21	0,86
20	2,05	2,41	1,90	3,02	0,88	x	3,35	3,81	1,03

Πίνακας Β6 Αποτελέσματα υπολογισμού του δείκτη ρυπαντικού φορτίου (PLI)

Αριθμός Δειγμάτων	PLI (pollution load index)
1	1,42
2	2,29
3	2,33
4	1,75
5	2,00
6	1,74
7	1,64
8	2,41
9	2,39
10	1,75
11	1,73
12	1,63
13	1,88
14	1,78
15	1,19
16	1,83
17	1,29
18	2,08
19	1,49
20	2,07

Πίνακας Β7 Αποτελέσματα υπολογισμού του Συντελεστή μεταφοράς-Transfer coefficient (TC)

Αριθμός Δειγμάτων	Zn	Ni	Cu	Fe	Mn
1	104,41	66,37	176,77	2,82	10,50
2	115,85	36,34	124,17	2,59	15,85
3	35,25	65,79	129,31	1,77	6,85
4	46,89	67,31	175,23	1,21	7,05
5	32,83	56,39	252,53	1,52	4,69
6	41,93	38,66	267,86	0,79	4,23
7	31,46	79,23	200,47	2,90	10,98
8	10,16	87,21	157,48	1,68	15,42
9	9,47	59,06	150,46	0,99	8,09
10	41,88	106,13	155,28	0,75	34,66
11	29,67	92,11	180,18	2,25	16,79
12	19,78	83,33	182,29	0,95	4,28
13	5,63	72,46	307,69	1,48	16,99
14	X	40,06	137,61	2,86	9,43
15	138,58	22,56	270,83	2,56	23,75
16	53,04	34,40	247,40	2,20	16,41
17	60,41	56,31	287,36	1,54	36,06
18	15,14	92,98	170,00	1,46	7,03
19	23,57	96,15	176,89	4,94	17,76
20	57,05	45,96	220,95	1,09	7,97

5.2 Παράρτημα Β-Εικόνες (Φωτογραφίες των εργαστηριακών τεχνικών, υλικών και μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας)



Εικόνα Β1 Συσκευή ανακίνησης εδαφών



Εικόνα Β2 Συσκευή μέτρησης pH
εδάφους



Εικόνα Β3 Συσκευή μέτρησης της
ηλεκτρικής αγωγιμότητας του
εδάφους



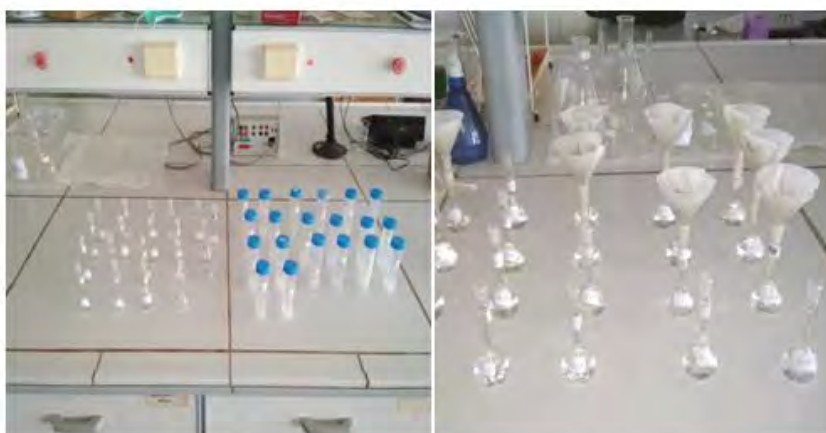
**Εικόνα Β4 Διαδικασία μέτρησης της οργανικής
ουσίας του εδάφους**



Εικόνα Β6 Ηλεκτρικός φούρνος



Εικόνα Β5 Κονιορτοποιημένα φυτικά δείγματα, ηλεκτρονικός
ζυγός ακριβείας και πορσελάνινες κάψες



Εικόνα Β7 Μέτρηση διαθέσιμων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων
με τη χρήση DTPA