



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) ΚΑΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΑΥΤΩΝ ΑΠΟ
ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΠΝΟΥ.

ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΕΥΘ. ΓΚΟΛΙΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ
ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ Ι.Κ.Υ.

Βόλος, 2003

**ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) ΚΑΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΑΥΤΩΝ ΑΠΟ
ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΠΝΟΥ.
ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.**

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ι. Κ. Μήτσιος (Επιβλέπων) Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Εδαφολογία – Χημεία Εδάφους
Α. Βουλγαρόπουλος Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης	Καθηγητής Αναλυτική Χημεία
Π. Λόλας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Φυσιολογία Φυτού

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ι. Κ. Μήτσιος (Επιβλέπων) Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Εδαφολογία – Χημεία Εδάφους
Α. Βουλγαρόπουλος Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης	Καθηγητής Αναλυτική Χημεία
Π. Λόλας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Φυσιολογία Φυτού
Κ. Χαινούτη Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών	Καθηγήτρια Γένεση, Ταξινόμηση, Ιδιότητες Εδαφών
Χ. Γούλας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Γενετική Βελτίωση των Φυτών
Σ. Τζώρτζιος Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Βιομετρία-Εφαρμογές Στατιστικής
Ν. Δαναλάτος Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Επίκουρος Καθηγητής Γεωργία-Πρότυπα Ανάπτυξης Φυτών

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΕΥΘ. ΓΚΟΛΙΑ

**ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) ΚΑΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΑΥΤΩΝ ΑΠΟ
ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΠΝΟΥ.**

**ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.**

ISBN

Ευαγγελία Ευθ. Γκόλια. 2003. Ρύπανση Εδαφών της Θεσσαλίας από Βαρέα Μέταλλα (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Βόλος. 10 Προκαταρκτικές Σελίδες, 305 Σελίδες, 26 Σελίδες Βιβλιογραφία, 4 Σελίδες Αγγλικής και Γαλλικής Περίληψης, 45 σελίδες Παράρτημα.

Περίληψη

Σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας (των Νομών Καρδίτσας, Λάρισας και Τρικάλων) στα οποία καλλιεργείται καπνός, πραγματοποιήθηκε τριετής (1998-2000) έρευνα με σκοπό την καταγραφή του βαθμού ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων προσδιορίστηκε σε 200 δείγματα νερού άρδευσης, 871 επιφανειακά (0-30cm) δείγματα εδάφους, 550 δείγματα φύλλων καπνού τύπων Burley, Virginia και Ανατολικού (Ποικιλίας Ελασσόνα) σε τρία στάδια συλλογής το κάθε ένα, καθώς και σε δείγματα λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια του καπνού. Στα δείγματα νερού άρδευσης προσδιορίστηκαν τα διαλυμένα βαρέα μέταλλα. Στα δείγματα εδάφους προσδιορίστηκε η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων μετά από εκχύλιση με διάλυμα DTPA και η ολική συγκέντρωση αυτών, μετά από πέψη με Aqua Regia. Στα δείγματα φύλλων καπνού εφαρμόστηκε η μέθοδος της ξηρής καύσης. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων έγινε με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης, με χρήση εξαρτήματος Φλόγας και Θερμαινόμενου Φούρνου Γραφίτη. Στα δείγματα νερού άρδευσης, αλλά και στα εδαφικά δείγματα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν, ήταν υποδεκαπλάσιες των μεγίστων επιτρεπτών από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Στα δείγματα των φωσφορικών λιπασμάτων οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και κυρίως του Cd ήταν ιδιαίτερα υψηλές. Μεταξύ των ετών της έρευνας δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα, ούτε στα φύλλα καπνού, παρέχοντας ενδείξεις ότι τα λιπάσματα δεν επιβαρύνουν σημαντικά τα εδάφη στις περιοχές της μελέτης. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα φύλλα του καπνού ήταν πολλαπλάσιες αυτών που προσδιορίστηκαν στα αντίστοιχα εδάφη. Υψηλότερες προσληφθείσες ποσότητες Cd (mg στρ⁻¹) παρατηρήθηκαν στον καπνό τύπου Burley. Παρατηρήθηκε ελάττωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων από το 1^ο προς το 3^ο στάδιο συλλογής και στους τρεις τύπους του καπνού που μελετήθηκαν. Υψηλή αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ των συγκεντρώσεων όλων των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων και στα τρία στάδια συλλογής των καπνών Ελασσόνα και Virginia και της τιμής του pH του εδάφους. Δημιουργήθηκαν 39 θεματικοί χάρτες εκτίμησης της χωρικής παραλλακτικότητας της τιμής του pH του εδάφους και της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε εδάφη και στα φύλλα του καπνού σε κάθε στάδιο συλλογής, σε περιοχή του νομού Καρδίτσας. Η σύνταξη των θεματικών χαρτών έγινε με τη χρήση των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών (GIS) και ακολούθησε γεωστατιστική ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας, ταυτίστηκαν με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης. Οι θεματικοί χάρτες των βαρέων μετάλλων αναμένεται να αποτελέσουν ένα σημαντικό έναυσμα, αλλά και βοήθημα, για περαιτέρω έρευνα στην περιοχή, καθώς υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς ανανέωσης της βάσης δεδομένων και παράλληλα επαλήθευσης ή και διόρθωσης των προβλέψεων του βαθμού ρύπανσης της περιοχής.

Ευχαριστίες

Αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω τις ευχαριστίες μου αρχικά, στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιωάννη Μήτσιο για την ευσυνείδητη καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Εργαστήριο Εδαφολογίας.

Η συμβολή του και η ενθάρρυνση του για την ενασχόλησή μου με θέματα Χημείας Εδάφους και Ρύπανσης Εδαφών, υπήρξε καθοριστική.

Οι εύστοχες παρατηρήσεις του, οι συμβουλές του αλλά κυρίως η υπομονή με την οποία στάθηκε δίπλα μου, μου έδωσαν την απαραίτητη δύναμη ώστε να ξεκινήσω, να συνεχίσω και τελικά να ολοκληρώσω με επιτυχία τη διδακτορική μου διατριβή. Ήταν πάντα στο πλευρό μου και μου προσέφερε συνεχή ακαδημαϊκή και ηθική στήριξη. Τον ευχαριστώ για όλα όσα μου προσέφερε.

Στον κ. Α. Βουλγαρόπουλο, τον οποίο γνωρίζω από το πρώτο έτος των προπτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ., οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για τις γνώσεις και τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η επίβλεψή του στην εκπόνηση της πτυχιακής μου διατριβής υπήρξε ουσιαστική και πολύτιμη. Η ενθάρρυνσή του να ασχοληθώ με θέματα Ρύπανσης Εδαφών, υπήρξε καθοριστική για την επιλογή του θέματος της διδακτορικής μου διατριβής. Οι συζητήσεις του, κυρίως, για θέματα σχετικά με τον αναλυτικό προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες και εποικοδομητικές.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή κ. Λόλα για την καθοδήγησή του σε θέματα σχετικά με την καλλιέργεια του καπνού.

Στον Καθηγητή κ. Γούλα οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την καθοδήγησή του σε θέματα κυρίως στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

Στον κ. Σταμάτη Φλωρά, Ερευνητή Β' του Εθ. Ι. ΑΓ. Ε. (Ινστιτούτου Χαρτογράφησης Λάρισας) και διδάσκοντα (ΠΔ. 407/80) στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την καθοδήγησή του κατά τη δημιουργία των ψηφιακών χαρτών. Η διδασκαλία του σε θέματα σχετικά με τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών αποτέλεσε βασικό παράγοντα για την ενασχόλησή μου με το GIS κατά την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τους Γεωπόνους του Καπνικού Σταθμού Καρδίτσας κ.ο.σ. Α. Τέλιο και Κ. Σέιντο. Χωρίς τη βοήθειά τους στη συλλογή των

δειγμάτων κυρίως του εδάφους, αλλά και των φύλλων του καπνού, η πραγματοποίηση της διατριβής αυτής δεν θα ήταν δυνατή.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Άδωνι Κοντό, Πρόεδρο της Marathon Data Systems, για την παραχώρηση του Προγράμματος ArcGIS στο Εργαστήριο Εδαφολογίας.

Ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες κ.α Ιωάννα Σταματοπούλου, Γεωπόνο και κ. Φώτη Γάτσιο, Γεωπόνο, αλλά και την Τεχνολόγο του Εργαστηρίου Εδαφολογίας κ.α Φωτεινή Τσακμάκη, για το όμορφο κλίμα συνεργασίας που υπήρχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ τους γονείς μου που με στήριξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, δίνοντάς μου βοήθεια όποτε τη χρειαζόμουν.

Ευχαριστώ το σύζυγό μου που με ενθάρρυνε και μου παραστάθηκε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Κυρίως, όμως, ευχαριστώ τα παιδιά μου για την υπομονή και κατανόηση που έδειξαν τις ώρες της απουσίας μου.

στο Γιώργο...

στη Σοφία...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	Σελ. 1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^Ο- ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	
1.1. Γενικά για τα Βαρέα Μέταλλα και Τοξικά Στοιχεία	3
1.2. Πηγές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη	4
1.3. Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος	6
1.4. Μέθοδοι προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων	11
1.5. Ψευδάργυρος	16
1.5.1. Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη	16
1.5.2. Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος	17
1.5.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του ψευδαργύρου στο έδαφος	19
1.5.4. Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό	20
1.6. Χαλκός	22
1.6.1. Προέλευση του χαλκού στα εδάφη	22
1.6.2. Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος	23
1.6.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του χαλκού στο έδαφος	24
1.6.4. Ο χαλκός στο σύστημα έδαφος – φυτό	25
1.7. Μαγγάνιο	27
1.7.1. Προέλευση του μαγγανίου στα εδάφη	27
1.7.2. Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος	28
1.7.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος	29
1.6.4. Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος – φυτό	29
1.8. Σίδηρος	31
1.8.1. Προέλευση του σιδήρου στα εδάφη	31
1.8.2. Χημική συμπεριφορά του σιδήρου στο έδαφος	32
1.8.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του σιδήρου στο έδαφος	33
1.8.4. Ο σίδηρος στο σύστημα έδαφος – φυτό	34
1.9. Κάδμιο	35
1.9.1. Προέλευση του καδμίου στα εδάφη	35
1.9.2. Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος	36
1.9.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του καδμίου στο έδαφος	39
1.9.4. Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος – φυτό	40
1.10. Μόλυβδος	42
1.10.1. Προέλευση του μολύβδου στα εδάφη	42
1.10.2. Χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος	44
1.10.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του μολύβδου στο έδαφος	45
1.10.4. Ο μόλυβδος στο σύστημα έδαφος – φυτό	46
1.11. Καπνός	47
1.11.1. Γενικά για την καλλιέργεια του καπνού	47
1.11.2. Κλίμα-Έδαφος-Λίπανση του καπνού	48
1.11.3. Περιγραφικά χαρακτηριστικά του καπνού	48
1.11.4. Τα βαρέα μέταλλα στον καπνό	51
1.12. Γεωγραφικά Πληροφοριακά Συστήματα (ΓΠΣ)	58
1.12.1. Τι είναι τα ΓΠΣ	58
1.12.2. Πλεονεκτήματα και δυνατότητες ενός ΓΣΠ	61
1.13. Βασικές αρχές της Γεωστατιστικής Ανάλυσης	62
1.13.1. Προκαθοριστικές ή αιτιοκρατικές μέθοδοι γεωστατιστικής	62

ανάλυσης	
1.13.2. Γεωστατιστικές μέθοδοι Γεωστατιστικής ανάλυσης	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^Ο- ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	69
2.1. Περιοχή έρευνας	69
2.2. Αρχές δειγματοληψίας για έδαφος, νερό και φύλλα καπνού	72
2.3. Μέθοδοι ανάλυσης	74
2.3.1. Μέθοδοι ανάλυσης στο νερό άρδευσης	74
2.3.2. Μέθοδοι ανάλυσης στα δείγματα εδάφους	75
2.3.3. Μέθοδοι ανάλυσης στα δείγματα καπνού	83
2.4. Προσδιορισμός στοιχείων Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	87
2.5. Αρχές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης	90
2.6. Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων	95
2.7. Ψηφιακοί θεματικοί χάρτες	96
2.7.1. Προσδιορισμός λαθών κατά τη ψηφιοποίηση	97
2.7.2. Σύστημα προβολής χαρτών	98
2.7.3. Εφαρμογή του ArcGIS v 8.1.	98
2.7.4. Εφαρμογή του ArcGIS Geostatistical Analyst	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^Ο- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	101
3.1. Νερά άρδευσης	101
3.2. Εδάφη	109
3.3. Κατάταξη των δειγμάτων εδάφους του έτους 1998 σε κατηγορίες με βάση την τιμή του pH του εδάφους	116
3.4. Κατάταξη των δειγμάτων εδάφους του έτους 1999 σε κατηγορίες με βάση την τιμή του pH του εδάφους	131
3.5. Κατάταξη των δειγμάτων εδάφους του έτους 2000 σε κατηγορίες με βάση την τιμή του pH του εδάφους	146
3.6. Καπνός	160
3.7. Βασική Ανάλυση Στοιχείων (Principal Component Analysis) και Ανάλυση Ομαδοποίησης (Cluster Analysis)	186
3.8. Συσχέτιση (Correlation)	192
3.9. Θεματικοί Ψηφιακοί χάρτες	219
3.10. Γεωλογική Ερμηνεία Θεματικών χαρτών	284
3.11. Λιπάσματα-Φυτοφάρμακα	290
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^Ο- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	296
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	306
Summary	331
Résumé	333
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί, τόσο σε μεταλλική κατάσταση, όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6g cm^{-3}), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Τα φυτά της οικογένειας *Solanaceae* και ιδιαίτερα ο καπνός (*Nicotiana tabacum*), από έρευνες που έγιναν, διαπιστώθηκε ότι συγκεντρώνει μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων και κυρίως καδμίου στα φύλλα του. Η συγκέντρωση των μετάλλων στα φυτά δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος, αλλά και από πολλούς άλλους παράγοντες με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σταθερή σχέση ανάμεσα στην συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος και στα φυτά.

Τα εδάφη που μελετήθηκαν είναι εδάφη της περιοχής Θεσσαλίας που καλλιεργούνται με καπνό. Η καλλιέργεια του καπνού στην Ελλάδα και κυρίως στη Θεσσαλία καταλαμβάνει μεγάλη έκταση και αποτελεί μια από τις πλέον δυναμικές καλλιέργειες.

Εξάλλου, είναι γνωστές οι αρνητικές επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, εξαρτώνται από εδαφικούς παράγοντες (τιμή pH, τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τη μηχανική σύσταση, κ.α.) και οφείλονται τόσο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όσο και στις συνολικές ποσότητες των φωσφορικών λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται για τη λίπανση του καπνού.

Στη διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία δεν υπάρχουν λεπτομερή και επαρκή επιστημονικά δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε ελληνικά εδάφη και συγκεκριμένα στην περιοχή της Θεσσαλίας. Οι έρευνες που έγιναν και αφορούν τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στον καπνό σε Ελληνικά εδάφη και στις ελληνικές αγρονομικές συνθήκες είναι περιορισμένες.

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι :

- Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) στο νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των φυτών του καπνού στην περιοχή της Θεσσαλίας.
- *Η μελέτη των εδαφών της Θεσσαλίας στα οποία καλλιεργείται καπνός και ο προσδιορισμός του βαθμού ρύπανσης των εδαφών αυτών από βαρέα μέταλλα.* Η μελέτη της ρύπανσης των εδαφών της Θεσσαλίας στα οποία καλλιεργείται καπνός, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο από εδαφολογικής, όσο και από περιβαλλοντικής πλευράς. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίζονται αφορούν τόσο την ποσότητα αυτών που είναι διαθέσιμη στα φυτά, όσο και την ολική ποσότητά τους στα εδαφικά δείγματα.
- *Η μελέτη της συγκέντρωσης των μετάλλων ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου, σιδήρου, καδμίου και μολύβδου στα φύλλα των καλλιεργούμενων τύπων καπνού, σε κάθε στάδιο συλλογής τους.*
- *Η δημιουργία ψηφιακών θεματικών χαρτών της Θεσσαλίας.* Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οδήγησε στη δημιουργία ψηφιακών θεματικών χαρτών των βαρέων μετάλλων, οι οποίοι δίνουν μια αντιπροσωπευτική εικόνα της ρύπανσης στη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης.

Με τη βοήθεια των Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων είναι πλέον δυνατή όχι μόνο η αποθήκευση των πληροφοριών σε ηλεκτρονική μορφή, αλλά και η προσαρμογή και ενημέρωση της τυχόν μεταβολής των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο μέλλον.

Κεφάλαιο 1^ο

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1. Γενικά για τα Βαρέα Μέταλλα και Τοξικά Στοιχεία

Μικροθρεπτικά στοιχεία ή ιχνοστοιχεία, είναι τα στοιχεία (μεταλλικά, μεταλλοειδή και αμέταλλα) τα οποία σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών. Για τους *φυτικούς οργανισμούς* μικροθρεπτικά στοιχεία είναι τα εξής: Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Mo, B και Cl. Για τους *ζωικούς οργανισμούς* τα στοιχεία Co, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Ni, Cr, Sn και Se θεωρούνται απαραίτητα για την τέλεση των λειτουργιών του μεταβολισμού τους. Στοιχεία που έχουν *τοξική δράση* στους ζωικούς οργανισμούς είναι τα εξής: Pb, Cd, Hg, Ag, Al, Ti, Te, Sb, Zn, Cu, Mn, B, Cl. Έλλειψη των μικροθρεπτικών στοιχείων από τα φυτά οδηγεί σε τροφопενίες, ενώ η παρουσία αυτών σε μεγάλες συγκεντρώσεις, πολλές φορές, δημιουργεί τοξικότητες.

Ο όρος *βαρέα μέταλλα* περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα ιχνοστοιχείων που παρουσιάζουν βιομηχανικό και βιολογικό ενδιαφέρον. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από $6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Phipps, 1981)

Ένας νέος όρος ο οποίος χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες αυτών των μετάλλων είναι ο όρος «Πιθανά τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE). Από περιβαλλοντική, τοξικολογική άποψη τα στοιχεία αυτά κατατάσσονται σε τρεις διαφορετικές ομάδες (Πίνακας 1.1.).

Πίνακας 1.1. Κατάταξη των μετάλλων ανάλογα με την περιβαλλοντική τοξικολογική τους σημασία (Adriano, 1986; 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	Θάλλιο	Tl
Μολυβδαίνιο	Mo	Πολώνιο	Po*		
Σελήνιο	Se				
Τιτάνιο	Ti				
Βανάδιο	V				
Κασσίτερος	Sn				
Ψευδάργυρος	Zn				

* = Ελαφρύ μέταλλο

** = Μεταλλοειδές

Στην πρώτη ομάδα περιλαμβάνονται τα μέταλλα Al, Co, Cu, Mn, Mo, Se, Ti, V, Sn και Zn που από περιβαλλοντικής και τοξικολογικής άποψης θεωρούνται λιγότερο επικίνδυνα, είτε γιατί η ρύπανση του περιβάλλοντος με αυτά περιορίζεται τοπικά, είτε γιατί σε μικροποσότητες είναι απαραίτητα σε φυτά, τα ζώα ή ακόμη και σε μικροοργανισμούς. Τα στοιχεία της δεύτερης ομάδας As, Be, Cr, Ni, Po χαρακτηρίζονται από καρκινογόνο και ραδιενεργό δράση, ενώ στην τρίτη ομάδα περιλαμβάνονται τα σημαντικότερα από περιβαλλοντική - τοξικολογική άποψη στοιχεία Pb, Hg, Cd και Tl και ιδιαίτερα τα μέταλλα Pb, Cd και Hg.

1.2. Πηγές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προέρχονται από διάφορες πηγές στο έδαφος, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

α. Γεωχημική προέλευση των βαρέων μετάλλων

Τα στοιχεία O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti και P αποτελούν περισσότερο από το 99% του συνόλου των στοιχείων που βρίσκονται στο φλοιό της γης (Mitchell, 1964).

β. Αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων και ορυκτών

Η γεωλογική διάβρωση αποτελεί την κύρια πηγή για τις φυσικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Η διάβρωση πραγματοποιείται με μια σειρά χημικών αντιδράσεων, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής: διάλυση των ορυκτών, υδρόλυση των ορυκτών (αντίδραση των ορυκτών με μόρια ύδατος με σχηματισμό νέων ιόντων ή αδιάλυτων συστατικών), οξείδωση (ενσωμάτωση ατόμων οξυγόνου στα προϊόντα της υδρόλυσης και αλγεβρική αύξηση του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων), αναγωγή και «Carbonatization» (σταδιακή μετατροπή των ενώσεων των μετάλλων σε ανθρακικές, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂) (Stevenson and Ardakani, 1972).

γ. Χρήση λιπασμάτων

Η χρησιμοποίηση λιπασμάτων συντελεί στην αύξηση της ποσότητας των βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη (Rothbaum *et al.*, 1986; Voulgaropoulos *et al.*, 1991). Τα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν μέταλλα, γιατί οι φωσφορίτες που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τους, περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων και κυρίως Cd (Voulgaropoulos *et al.*, 1991; Gorlach and Gambus, 1991; Kalbasi *et al.*, 1995; Semu and Singh, 1996). Υπολογίστηκε ότι με τη χρήση υπερ-φωσφορικών λιπασμάτων για πέντε χρόνια η ποσότητα του καδμίου στο έδαφος μπορεί να φτάσει τα 38-48 μg Cd g⁻¹ εδάφους (Williams and David, 1973 & 1976).

Σε φυσικά φωσφορικά ορυκτά τα οποία χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα, σύμφωνα με την οδηγία 89/284 της Ε.Ο.Κ. καθορίζεται ως μέγιστη περιεκτικότητα σε κάδμιο ίση με $90 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$. Τονίζεται, επίσης στην ίδια οδηγία, ότι επιτρέπεται η χρήση των φωσφορικών ορυκτών μόνο σε μη αλκαλικά εδάφη ($\text{pH} < 7,5$).

δ. Χρήση φυτοφαρμάκων

Περίπου 10% των σκευασμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ως μυκητοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν Cu, Hg, Mn, Pb ή Zn. Υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού προσδιορίστηκαν σε επιφανειακά εδάφη σε τιμές από 305 έως 845 $\mu\text{g g}^{-1}$ αλλά και 1500 $\mu\text{g g}^{-1}$ στα επιφανειακά 10cm (Michell, 1964; Tinker, 1986; Semu and Singh, 1996).

ε. Χρήση ιλύος που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό και από οικιακή χρήση. Τις τελευταίες δεκαετίες η χρησιμοποίηση της ιλύος στα γεωργικά εδάφη έχει συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση των καλλιεργούμενων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Soon, 1981; Iqbal and Qadir, 1990). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι μεγάλες όταν η ιλύς προέρχεται από βιομηχανικές περιοχές (Shuman, 1998).

στ. Χρήση ιλύος που προέρχεται από αγροκτήματα

Η ιλύς που προέρχεται από τα αγροκτήματα παρουσιάζει αύξηση στα επίπεδα Cu κυρίως εξαιτίας της χρήσης του CuSO_4 ως λίπασμα. Έτσι, στην ιλύ που προέρχεται από τα αγροκτήματα υπολογίζεται ότι περιέχονται περίπου 1500 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ ξηρής ουσίας (Batey *et al.*, 1972).

ζ. Ατμοσφαιρικές αποθέσεις-καύση ορυκτών καυσίμων

Μια ακόμα πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης η οποία συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση των εδαφών, είναι η εκπομπή ενώσεων του μολύβδου κατά την καύση βενζίνης που περιέχει τετρααιθυλιούχο μολύβδο (Lagerwerft, 1971; Iqbal and Qadir, 1990; Sithole *et al.*, 1993). Εκτός από το μολύβδο τα εδάφη επιβαρύνονται και με ποσότητες ψευδαργύρου και καδμίου, επειδή τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες, τόσο σε λάστιχα όσο και σε μπαταρίες αυτοκινήτων, καθώς και σε ορυκτέλαια (Lagerwerft and Specht, 1970; Gzyl, 1990; Cook *et al.*, 1994; Schuhmacher *et al.*, 1994).

η. Βιομηχανικές χρήσεις βαρέων μετάλλων

Σημαντική είναι η επιβάρυνση των εδαφών από τις βιομηχανικές χρήσεις των μετάλλων (Chukwuma, 1993). Τα μεταλλικά στοιχεία Cd, Zn, Cu, Pb, Fe, Mn και Cr χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις χημικές βιομηχανίες λιπασμάτων, καυσίμων

(διυλιστήρια), πετροχημικών, οργανικών χημικών ενώσεων, στις βιομηχανίες αλκαλίων και χλωρίου, στα χυτήρια και στη χαλυβουργία (Forstner and Wittmann, 1979).

θ. Απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων

Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών, δημοτικών και βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα με ποικίλους τρόπους. Τα μέταλλα τα οποία είναι δυνατό να εκπλυθούν από τις περιοχές στις οποίες αποτίθενται τα απορρίμματα προς τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα είναι τα εξής: Cd, Cu, Pb, Sn, και Zn. Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται κυρίως με τη μορφή συμπλόκων με χλώριο, γιατί οι συγκεντρώσεις των χλωρο ιόντων στους χώρους απόθεσης απορριμμάτων είναι ιδιαίτερα υψηλές. Τα σύμπλοκα των μετάλλων με χλώριο είναι περισσότερο ευκίνητα και έχουν μικρότερες πιθανότητες να προσροφηθούν από το έδαφος σε σχέση με τα ελεύθερα μεταλλικά κατιόντα. Οι συγκεντρώσεις του Cd σε τέτοιες περιοχές είναι υψηλές.

ι. Χρήση πυρομαχικών

Σε εδάφη στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί μάχες ή ακόμα και στρατιωτικές ασκήσεις έχουν παρατηρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων. Τα μέταλλα στις περισσότερες περιπτώσεις, παρουσιάστηκαν με τη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων τους (Kabata-Pendias, 1987).

1.3. Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα βαρέα μέταλλα τα οποία περιέχονται στο έδαφος είναι δυνατό να ακολουθήσουν μία από τις ακόλουθες πορείες:

α. Διάλυση των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα υδατικά διαλύματα κυρίως ως ένυδρα ιόντα $[M(H_2O)]^{n+}$. Στο εδαφικό διάλυμα, όμως, υδρολύονται, οπότε παρουσιάζονται ως ένυδρα υδρόξυ- σύμπλοκα $[M(OH)(H_2O)]^{(n-1)+}$. Σε αρκετές περιπτώσεις τα ένυδρα υδρόξυ-σύμπλοκα μπορούν να διμεριστούν ή και να πολυμεριστούν. Οι πολυμερείς ενώσεις που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό, όταν το μέταλλο είναι ο σίδηρος ή το χρώμιο, μπορούν να θεωρηθούν ως ενδιάμεσο στάδιο γιατί γρήγορα καθιζάνουν με τη μορφή μεταλλικών οξειδίων. Σύμπλοκα βαρέων μετάλλων μπορούν επίσης να σχηματιστούν και με πολυδύναμους οργανικούς περιφερειακούς υποκατάστατες (ligands) (Hendricson and Corey, 1981). Τα σύμπλοκα αυτά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλή σταθερότητα. Το 90 % του χαλκού και του μαγγανίου, το 50% του ψευδαργύρου και το 25% του κοβαλτίου συμπλοκοποιούνται και σχηματίζουν οργανικά σύμπλοκα σε ανιονική μορφή.

β. Συγκράτηση των βαρέων μετάλλων από την στερεή φάση του εδάφους

Η ικανότητα ή όχι ιονισμού του μετάλλου, ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται, η δυνατότητα ή όχι σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, καθώς και η κινητικότητα του εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις παρακάτω ιδιότητες του εδάφους: την τιμή του pH του εδάφους, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το ποσό και το είδος της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος, την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων του εδάφους, την ποσότητα των ανθρακικών αλάτων που περιέχονται στο έδαφος, το ποσό και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου που υπάρχουν στο έδαφος, τα ορυκτά της αργίλου που περιέχονται στο έδαφος. Συγκεκριμένα η επίδραση καθενός από τους παραπάνω παράγοντες αναπτύσσεται παρακάτω:

Επίδραση του pH του εδάφους: Η τιμή του pH του εδάφους επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων. Η τιμή του pH του εδάφους είναι δυνατό να επηρεάζεται από τις μεταβολές που παρατηρούνται στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, κυρίως σε εδάφη τα οποία περιοδικά κατακλύζονται από νερό. Συνήθως, όταν στα εδάφη επικρατούν αναγωγικές συνθήκες παρατηρείται αύξηση της τιμής του pH του εδάφους, ενώ αντίστροφα σε οξειδωτικές συνθήκες σημειώνεται ελάττωση στην τιμή του pH του εδάφους. Τα εδάφη ωστόσο διαθέτουν αρκετούς μηχανισμούς ρύθμισης της τιμής του pH τους (Ρυθμιστική Ικανότητα των εδαφών). Η τιμή του pH των εδαφών στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται από 4 μέχρι 8,5 (Bache, 1979; Wild, 1988). Τα μεταλλικά κατιόντα γενικά είναι περισσότερο ευκίνητα σε όξινες συνθήκες. Η αύξηση της τιμής του pH του εδάφους που μπορεί να πραγματοποιηθεί κυρίως με ασβέστωση των εδαφών, οδηγεί σε ελάττωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους (Kuo and Baker, 1980; O'Connor *et al.*, 1984; Boekhold *et al.*, 1993).

Επίδραση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής: Στα εδάφη παρατηρούνται συχνά εναλλαγές από οξειδωτική σε αναγωγική κατάσταση και αντίστροφα. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν κυρίως την κινητικότητα των στοιχείων C, N, O, S, Fe και Mn, αλλά συχνά και τα στοιχεία Ag, As, Cr, Cu, Hg και Pb (Sposito, 1980). Στις περισσότερες περιπτώσεις η επίδραση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι έμμεση, λόγω της μεταβολής της τιμής του pH του εδάφους.

Επίδραση της οργανικής ουσίας: Πρώτος ο Hodgson το 1963, διαπίστωσε την ισχυρή σχέση που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ιόντα των βαρέων μετάλλων και σε οργανικά μόρια ή οργανικά ιόντα του εδάφους. Τα βαρέα μέταλλα συνδέονται στενά με

την οργανική ουσία του εδάφους (Yujun *et al.*, 2002). Στο φλοιό της γης εμφανίζονται συνδεδεμένα με οργανικά περιβαλλοντικά υλικά: πετρέλαιο, άσφαλτο, τύρφη, και ιζήματα (Jeffrey and Shu, 1996). Στο εδαφικό διάλυμα σχηματίζονται ενώσεις συναρμογής ανάμεσα στα κατιόντα των μετάλλων και σε οργανικές ομάδες όπως: καρβοξυλική, φαινολική, ενολική-υδροξυλική (He and Singh, 1993; Randle, 1995). Η σειρά των σταθερών σταθερότητας των συμπλόκων των μετάλλων με την οργανική ουσία, είναι η εξής (Stevenson and Ardakani, 1972): $Hg > Sn > Pb > Cu > Ni > Co > Fe > Cd > Zn > Mn > Sr$. Τα στοιχεία Ge, Be, B, Br και Sb παρουσιάζουν μεγάλη τάση για σχηματισμό συμπλόκων, τα στοιχεία Co, Ni, Cu, Cr και Se παρουσιάζουν μικρότερη τάση για σχηματισμό συμπλόκων, ενώ τη μικρότερη τάση για σχηματισμό συμπλόκων με την οργανική ουσία παρουσιάζουν τα στοιχεία Cd, Mn, Mo, Fe, Zn και As (Jeffrey and Shu, 1996).

Τα ιόντα των μετάλλων αντιδρούν με τα χουμικά και φουλβικά οξέα της οργανικής ουσίας με τους εξής μηχανισμούς: Μέσω σχηματισμού συμπλόκου μεταξύ της ομάδας –COOH και του μεταλλικού κατιόντος, μέσω σχηματισμού χηλικής ένωσης κατά την αντίδραση του μεταλλικού κατιόντος με τις γειτονικές ομάδες –COOH και –OH, μέσω σχηματισμού χηλικής ένωσης κατά την αντίδραση του μεταλλικού κατιόντος με δύο γειτονικές ομάδες –COOH και τέλος, μέσω σχηματισμού συμπλόκου κατά την σύνδεση του μεταλλικού κατιόντος με ένα μόριο φουλβικού οξέος μέσω μορίων ύδατος (δεσμός υδρογόνου).

Επίδραση της χημικής σύστασης των εδαφών Οι παράγοντες που καθορίζουν τη χημική σύσταση των εδαφών είναι οι εξής: Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, η περιεκτικότητα των εδαφών σε ανθρακικά άλατα, το ποσοστό των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe, Mn και Al καθώς και το ποσό της αργίλου που περιέχεται στο έδαφος. Όλα τα μέταλλα εκτός από το μολυβδαίνιο εμφανίζονται ως κατιόντα στο εδαφικό διάλυμα. Το Mo αντίθετα έχει ανιονική μορφή και εμφανίζεται με τη μορφή των μολυβδαινικών ιόντων (MoO_4^{2-}). Όταν τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις πολύ μικρές, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα *προσρόφησης*, *απορρόφησης* καθώς και *χημειορόφησης* από τα στερεά υλικά του εδάφους.

Παράλληλα με ορισμένα μέταλλα παρατηρείται και το φαινόμενο της ανταλλαγής τους με ιόντα που βρίσκονται στη στερεή φάση του εδάφους. Η συγκράτηση των μετάλλων από την στερεή φάση του εδάφους εξαρτάται από την πυκνότητα του

αρνητικού φορτίου που βρίσκονται στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου του εδάφους τόσο μεγαλύτερη είναι και η ικανότητα του εδάφους αυτού να δεσμεύει μεταλλικά κατιόντα (Purves and McKenzie, 1969; Singh and Sekhon, 1977; Navrot *et al.*, 1978; Jarvis and Jones, 1980; Abd-Elfattah and Wada, 1981; Naidu *et al.*, 1994).

Η απελευθέρωση H^+ κατά την απορρόφηση των κατιόντων μελετήθηκε από τους Forbes και συνεργάτες, το 1976 και Barrow και συνεργάτες, το 1989. Σύμφωνα με τους μελετητές αυτούς στη στερεή φάση προκαλείται υδρόλυση του μετάλλου. Η στερεή φάση με την υδρολυόμενη μορφή του μετάλλου παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται κατάσταση δυναμικής ισορροπίας ανάμεσά τους (Petersen *et al.*, 1993; Spark *et al.*, 1995a; Backes *et al.*, 1995). Έτσι, στην επιφάνεια του στερεού σώματος απορροφώνται κατιόντα μετάλλου με ταυτόχρονη απελευθέρωση H^+ προς το εδαφικό διάλυμα. Τα ιόντα των βαρέων μετάλλων απορροφούνται σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου (Norris, 1975). Οι Spark και συνεργάτες το 1995, Kaupenjohann και Willcke το 1995, Lothenbach και συνεργάτες το 1998 διαπίστωσαν ότι τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων συμμετέχουν σε αντιδράσεις ιονταλλαγής με αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των ορυκτών της αργίλου.

γ. Καταβύθιση των βαρέων μετάλλων

Έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα διατηρούνται σταθερές από μια ορισμένη τιμή και πάνω. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μέταλλα καταβυθίζονται όταν η συγκέντρωσή τους αυξηθεί περισσότερο από μια ορισμένη τιμή. Έτσι, για παράδειγμα η τιμή του καδμίου στο έδαφος διατηρείται σταθερή από το γεγονός ότι καταβυθίζεται με τη μορφή του $CdCO_3$ (Santillan-Medrano and Jurinak, 1975; Cavallaro and McBride, 1978; El-Falaky *et al.*, 1991; Madrid and Diaz-Barrientos, 1992; Selim *et al.*, 1992.; Boekhold and Van Der Zee, 1992). Σε όξινα εδάφη παρατηρείται διάλυση των $CdCO_3$ και του $Cd(OH)_2$ (Cavallaro and McBride, 1978).

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων Cu^{++} , Zn^{++} και Mn^{++} είναι επίσης χαμηλές εξαιτίας του γεγονότος ότι καταβυθίζονται με τη μορφή ανθρακικών αλάτων τους, αλλά και υδροξειδίων τους (Lindsay, 1972). Οι συγκεντρώσεις των ιόντων του Fe και του Cr εξαρτώνται από την ύπαρξη αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών στο έδαφος. Σε καλά αεριζόμενα εδάφη στα οποία η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από 6, τα ιόντα του δισθενούς μαγγανίου οξειδώνονται από μικροοργανισμούς σε μορφές οξειδίων του Mn, στα οποία ο αριθμός οξείδωσής του κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές 3 και 4 (Leeper, 1970).

δ. Πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά

Η πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά γίνεται κυρίως από τις ρίζες των φυτών, αλλά και από τη φυλλική τους επιφάνεια (Mench *et al.*, 1994b). Οι παράγοντες που καθορίζουν την απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά είναι οι παρακάτω:

Η ποσότητα του μετάλλου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, η μορφή και το είδος (speciation) του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα, η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος, καθώς και η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους, η ιδιαιτερότητα του κάθε φυτού να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία, το στάδιο ανάπτυξης του φυτού, η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος μέσα στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού, η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας και η μετακίνηση του μετάλλου από τη ρίζα προς το βλαστό και τα φύλλα.

Η πρόσληψη των μετάλλων από τις ρίζες των φυτών μπορεί να γίνει ενεργητικά ή παθητικά, δηλαδή με κατανάλωση ή όχι ενέργειας. Η *ενεργητική πρόσληψη* είναι μεταβολική διαδικασία, απαιτεί κατανάλωση ποσού ενέργειας, είναι δυνατό να παρεμποδιστεί από την παρουσία τοξινών και γίνεται ενάντια σε κάποιο χημικό συστατικό του εδαφικού διαλύματος (gradient) (Moore, 1972; Tiffin, 1972; Loneragan, 1975; Lorenz *et al.*, 1994). Η *παθητική πρόσληψη* είναι μια μη μεταβολική διαδικασία, δηλαδή δεν απαιτείται ενέργεια για την πραγματοποίησή της και γίνεται με διάχυση των μεταλλικών ιόντων μέσα στο εδαφικό διάλυμα προς την ενδοδερμίδα της ρίζας.

Η πρόσληψη των μετάλλων από τα φύλλα των φυτών συντελεί σημαντικά στην ρύπανση των φυτών από τα στοιχεία Fe, Mn, Zn και Cu. Από τα φύλλα επίσης, είναι δυνατό να προσληφθούν σημαντικές ποσότητες ραδιενεργών ισοτόπων. Τα μέταλλα που προσλαμβάνονται από τα φύλλα μπορούν στην συνέχεια να οδηγηθούν και σε άλλα μέρη του φυτού και κυρίως στις ρίζες, όπου πολλές φορές συσσωρεύονται οι πλεονάζουσες ποσότητες των μεταλλικών αυτών στοιχείων (Metzger *et al.*, 1992; Mench *et al.*, 1994a).

Η σπουδαιότητα των βαρέων μετάλλων για την υγιή ανάπτυξη των φυτών και των ζώων μελετήθηκε σχετικά πρόσφατα.

Σήμερα είναι γνωστά γύρω στα δέκα μέταλλα τα οποία είναι απαραίτητα στους ζωντανούς οργανισμούς, ενώ τα περισσότερα δημιουργούν προβλήματα κυρίως όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι μεγαλύτερες από μία συγκεκριμένη τιμή.

1.4. Μέθοδοι προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθορίζεται κυρίως από:

Τα χαρακτηριστικά του δείγματος (νερά, ιζήματα, φυτά κ.α), τα μέταλλα που πρόκειται να προσδιοριστούν, την απαιτούμενη ευαισθησία και ακρίβεια, την αναγκαιότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό και άλλων στοιχείων, τις πιθανές παρεμποδίσεις και τον υπάρχοντα εργαστηριακό εξοπλισμό.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

I. Μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόζονται απευθείας, χωρίς καταστροφή του δείγματος (non-destructive methods).

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τις μεθόδους:

- Νετρονική ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis).
- Φθορισμομετρία ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence).
- Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-X προκαλούμενων από πρωτόνια (Proton Induced X-Ray Emission, PIXE).

Η εφαρμογή των μεθόδων αυτών είναι περιορισμένη για δύο κυρίως λόγους:

- Απαιτούνται αναλυτικά όργανα υψηλού κόστους.
- Δεν υπάρχει μεγάλη ποικιλία πρότυπων δειγμάτων για τη βαθμονόμηση των οργάνων.

Παράλληλα, η εφαρμογή των μεθόδων αυτών έχει και αρκετά πλεονεκτήματα (Srevačkova and Kucera, 1989; Pyle and Nocelino, 1996), κυριότερα από τα οποία είναι:

- Δεν καταστρέφονται τα δείγματα. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία, όταν πρόκειται για σπάνια δείγματα, όπως αρχαιολογικά ευρήματα.
- Υπάρχει δυνατότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών στοιχείων μετάλλων και αμετάλλων.

II. Μέθοδοι οι οποίες προκειμένου να εφαρμοστούν προϋποθέτουν την κατάλληλη καταστροφή του δείγματος (destructive methods).

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τις μεθόδους :

- Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS).
- Φθορισμομετρία (FA).
- Φλογοφασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES).
- Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES).
- Φλογοφασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φούρνο θερμαινόμενου Γραφίτη (FG/AAS).
- Αναλυτική Βολταμετρία, κ.α.

1.4.1. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε νερά

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα νερά -επιφανειακά και υπόγεια- στα λύματα και στα απόβλητα αποτελεί μια από τις κυριότερες παραμέτρους ελέγχου της ποιότητας και της ρύπανσης του περιβάλλοντος (Σαμανίδου, 1990; Κουμιτζής και Σαμαρά, 1994).

Διαλυμένα βαρέα μέταλλα (dissolved metals): Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στην συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που είναι διαλυμένα στο δείγμα νερού. Για το σκοπό αυτό, το δείγμα νερού αμέσως μετά τη δειγματοληψία διηθείται με φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου 0,45 μm. Στο διήθημα προσδιορίζονται τα διαλυμένα μέταλλα.

Αιωρούμενα μέταλλα (suspended metals): Αναφέρεται στα μέταλλα που βρίσκονται προσροφημένα στα αιωρούμενα στερεά. Συγκεντρώνονται στο φίλτρο 0,45μm κατά τη διήθηση του δείγματος και προσδιορίζονται μετά από κατάλληλη διαλυτοποίηση.

Ολικά μέταλλα (total metals): Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στην ολική ποσότητα του κάθε μετάλλου και είναι το άθροισμα των δύο παραπάνω παραμέτρων. Προσδιορίζονται απευθείας στα δείγματα του νερού μετά από όξινη πέψη.

Οξύ-εκχυλιζόμενα μέταλλα (acid extractable metals): Η παράμετρος αυτή αναφέρεται στην συγκέντρωση των διαλυμένων μετάλλων σε ένα δείγμα νερού στο οποίο έχει προστεθεί καθορισμένη ποσότητα ισχυρού οξέος. Η παράμετρος αυτή δεν είναι σταθερή, αλλά εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.

Προσυγκέντρωση μετάλλων. Όταν η συγκέντρωση των διαλυμένων μετάλλων είναι μικρότερη από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορισμού, τότε προηγείται το στάδιο της προσυγκέντρωσης (Brajter and Slonawska, 1988; Mentasti *et al.*, 1989). Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων δύο είναι κυρίως οι τεχνικές προσυγκέντρωσης: η εκχύλιση των μετάλλων με τη μορφή συμπλόκων ενώσεων και η ιονανταλλαγή.

Προσυγκέντρωση με εκχύλιση. Η επιλογή των συνθηκών εκχύλισης καθορίζεται κυρίως από τη φύση του μετάλλου που πρόκειται να προσδιοριστεί και από την συνύπαρξη άλλων συστατικών στο αρχικό δείγμα (Stratis *et al.*, 1984; Apte and Gunn, 1987; Li *et al.*, 1990; Welz *et al.*, 1990; Sperling *et al.*, 1991; Hinds *et al.*, 1991; Welz *et*

al., 1992; Qiang *et al.*, 1994; Vircaivs *et al.*, 1994; Rodriguez *et al.*, 1994; Dias Fihlo *et al.*, 1995.

Προσυγκέντρωση με ιονανταλλαγή. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κατάλληλες κατιονανταλλακτικές ρητίνες, η επιλογή των οποίων καθορίζεται από τα μέταλλα τα οποία πρόκειται να προσυγκεντρωθούν και από την παρουσία άλλων αλάτων. Οι κυριότερες ρητίνες που χρησιμοποιούνται είναι: Dowex 50 WX8 και η Chelex-100 (Samara and Kouimtzis, 1987; Yebra-Biurrum *et al.*, 1991; Ince *et al.*, 1992; Sanexa *et al.*, 1994). Έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις προσυγκέντρωσης μεταλλικών στοιχείων με τη χρήση ενεργού άνθρακα (Rama Devi and Rama Krishna Naidu, 1990).

1.4.2. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε ιζήματα - αιωρούμενα στερεά - εδάφη

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων σε στερεά περιβαλλοντικά δείγματα, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για πολλούς και διαφορετικούς λόγους.

Η περιβαλλοντική σημασία των ιζημάτων είναι μεγάλη, καθώς αποτελούν πηγή ή δεξαμενή μετάλλων και χρησιμοποιούνται ως δείκτες ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά των ποταμών, λιμνών και θαλασσών σχετίζεται πάντοτε με τα αντίστοιχα ιζήματα. Τα αιωρούμενα στερεά αποτελούν μέσο μεταφοράς και διασποράς των μετάλλων και άλλων ουσιών που είναι δεσμευμένα σε αυτά (Millward and Kluckner, 1991; Ivanova *et al.*, 1994).

Σε ό,τι αφορά τα εδάφη, η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε αυτά είναι εξίσου ενδιαφέρουσα μια και σχετίζεται τόσο με την ποιότητα των υπογείων νερών, όσο και με την επιβάρυνση που μπορεί να προκληθεί στα καλλιεργούμενα φυτά. Παράλληλα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους επηρεάζουν σημαντικά την κινητικότητα των μετάλλων σε αυτό. Σημαντικό ρόλο για την εξαγωγή σωστών συμπερασμάτων στην περίπτωση προσδιορισμού της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε εδάφη, παίζει η κατάλληλη, τοπικά και χρονικά, δειγματοληψία (Thompson and Maquire, 1993).

Προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων

Κατά κανόνα οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μετάλλων προϋποθέτουν τη διάλυση των στερεών δειγμάτων (υγρή τεφροποίηση, wet ashing ή όξινη πέψη acid digestion). Στην ανάλυση τόσο των ιζημάτων, όσο και των εδαφών, αλλά και γενικά των περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι δύσκολο να βρεθούν πρότυπα υλικά, τα οποία είναι απαραίτητα για τον έλεγχο της ανάκτησης των αναλυτικών μεθόδων (Xu *et al.*, 1992 ; Subramanian and Iyengar, 1995).

Η καταστροφή των δειγμάτων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή γιατί είναι δυνατό να παρατηρηθούν απώλειες. Υπάρχουν πολλές τεχνικές καταστροφής οι οποίες συνήθως βασίζονται στην επίδραση ισχυρών οξέων (Ouyang *et al.*, 1994; Sedykh *et al.*, 1994). Στη συνέχεια γίνεται προσδιορισμός των μετάλλων με την κατάλληλη μέθοδο (κατά κανόνα με την AAS). Η κατεργασία με την οποία εκχυλίζονται όλες τις μορφές των μετάλλων είναι γνωστή ως **όξινη πέψη** (acid digestion). Κατά κανόνα, χρησιμοποιείται το νιτρικό οξύ, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με HCl, H₂SO₄, HClO₄ και HF (Βουλγαρόπουλος, Ζαχαριάδης και Στράτης, 1999). Όταν το νιτρικό οξύ δεν επαρκεί για την πλήρη πέψη των αιωρούμενων στερεών, προστίθεται κατά περίπτωση:

- **H₂SO₄**: στο μίγμα που προκύπτει μετά την πρώτη κατεργασία με το HNO₃. Η παρουσία του διευκολύνει την οξείδωση της οργανικής ύλης.
- **HClO₄** : στο μίγμα που προκύπτει μετά την πρώτη κατεργασία με το HNO₃. Η παρουσία του διευκολύνει τη δύσκολα οξειδούμενη οργανική ύλη.
- **HF**: μαζί με το HClO₄ χρησιμοποιείται για την πλήρη διαλυτοποίηση πυριτικών συστατικών.

Δείγματα με μεγάλο ποσοστό οργανικής ύλης διαλυτοποιούνται από τα παραπάνω οξέα σε ειδικά δοχεία υψηλής πίεσης ή αποτεφρώνονται σε πλάσμα οξυγόνου.

1.4.3. Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στις διάφορες χημικές φάσεις (κλάσματα)

Η περιβαλλοντική αξιολόγηση της παρουσίας στα ιζήματα, αιωρούμενα στερεά και εδάφη ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα όταν είναι γνωστή και η κατανομή τους στις διάφορες φάσεις των δειγμάτων (Kafritsas *et al.*, 1989; Ma *et al.*, 1994; Salim *et al.*, 1996; Naidu and Harter, 1998).

Οι κυριότερες χημικές φάσεις (κλάσματα) μετάλλων που παρατηρούνται στα ιζήματα αιωρούμενα στερεά και εδάφη είναι οι εξής: **Φάση ιονανταλλαγής και προσρόφησης**: Περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με μηχανισμούς ιονανταλλαγής και προσρόφησης. Τα μέταλλα αυτά παραλαμβάνονται με αντιδραστήρια που περιέχουν κατιόντα, τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν τις θέσεις ιονανταλλαγής (Ure *et al.*, 1993) (κατά κανόνα με διαλύματα MgCl₂-CH₃COONH₄). **Φάση ανθρακικών**: Περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στα ανθρακικά άλατα. Παραλαμβάνονται με διάλυμα CH₃COOH-CH₃COONa. **Φάση οξειδίων, κυρίως Fe-Mn**: Περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα σε ένυδρα οξείδια κυρίως Fe-Mn, αλλά και σε μερικές

περιπτώσεις Al (Slavek and Pickering, 1987). Παραλαμβάνονται με διαλύματα που περιέχουν οξέα και αναγωγικά αντιδραστήρια (πχ διάλυμα $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}+\text{CH}_3\text{COOH}$).

Φάση οργανικής ύλης: Περιλαμβάνει τα μέταλλα τα οποία είναι δεσμευμένα στην οργανική ύλη. Στη φάση αυτή περιλαμβάνονται και τα μέταλλα των θειούχων ενώσεων. Παραλαμβάνονται με διαλύματα που περιέχουν οξέα και οξειδωτικά μέσα. πχ H_2O_2 και HNO_3 . **Φάση κρυσταλλικού πλέγματος:** Περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των πρωτογενών και δευτερογενών πυριτικών ορυκτών και σε αδιάλυτα θειούχα ορυκτά (Morley and Gadd, 1995). Παραλαμβάνονται με μίγματα ισχυρών οξέων.

Πολλές φορές χρειάζεται να είναι γνωστή η ένωση, το σύμπλοκο ιόν, η οξειδωτική κατάσταση και κυρίως η φυσικοχημική μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο (*speciation*). Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές προκατεργασίας περιβαλλοντικών κυρίως δειγμάτων, οι οποίες στηρίζονται στην εκχύλιση και παραλλαγή της φυσικοχημικής μορφής του μετάλλου, με τη χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων (Tills and Alloway, 1983; Gregson and Alloway, 1984; Berggren, 1989; Chakraborti *et al.*, 1989; Van Cleuvenbergen *et al.*, 1990; Lange-Hesse *et al.*, 1991; Craig *et al.*, 1995; Krishnamurti *et al.*, 1995; Baxter and Frech, 1995).

1.4.4. Προσδιορισμός μετάλλων σε φυτά

Ο προσδιορισμός των μετάλλων γίνεται σε διάφορα μέρη των φυτών ρίζες, φύλλα, καρπούς, κ.ά. Τα δείγματα καθαρίζονται από ξένες προσμίξεις σκόνη, χώμα κ.ά. και ξηραίνονται σε πυριαντήριο στους 40°C . Κατόπιν, αλέθονται και η σκόνη διατηρείται σε δοχεία πολυαιθυλενίου, μέχρις ότου αναλυθεί για μέταλλα. Σε περίπτωση που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι όπως η AAS, τότε τα δείγματα της σκόνης των φυτών θα πρέπει, συνήθως, να διαλυθούν. Υπάρχουν, όμως και περιπτώσεις που είναι δυνατό να γίνει ανάλυση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων χωρίς να προηγηθεί διάλυση και καταστροφή του δείγματος (Gucer and Demir, 1987; Hinds and Jackson, 1991; Dolisnek *et al.*, 1991; Dobrowolski and Mierzwa, 1992; Curie-Sklodowolski and Mierzwa, 1993; Kim and Holl, 1993), ή σε μερικές περιπτώσεις, αφού προηγηθεί προσυγκέντρωση (Akatsuka and Atsuka, 1987).

Η διάλυση των φυτών επιτυγχάνεται με τις ίδιες τεχνικές που χρησιμοποιούνται και στα βιολογικά δείγματα. Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στα φυτά και στα βιολογικά δείγματα προϋποθέτει την κατάλληλη διάλυση και καταστροφή τους με τη χρήση ισχυρών οξέων.

1.5. Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και τα ανώτερα φυτά. Ο Raulin το 1869 και το 1870, ανακάλυψε τα ευεργετικά αποτελέσματα της παρουσίας του Zn στην ανάπτυξη του *Aspergillus niger*, αλλά το 1926 οι Sommer και συνεργάτες διατύπωσαν την άποψη ότι ο Zn σε μικρά ποσά είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών και ζώων. Ο Mertz το 1981, υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ανά ημέρα.

Ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών.



Εικόνα 1.1. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Zn στον Περιοδικό Πίνακα.

(www.webelements.com)

1.5.1. Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του Zn: Το 1972 ο Lindsay υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσινίτης (ZnCO₃), ο βιλλεμίτης (Zn₂SiO₄), ο τσινγοσίτης (ZnSO₄), ο φρανκλινίτης (ZnFe₂O₄) και ο οπείτης [(Zn₃(PO₄)₂·4 H₂O)].

Ο Lindsay το 1991, υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι 100 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος στα βασαλτικά πετρώματα. Οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 80-120 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος, ενώ στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από 10-30 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος. Στα εδάφη ο Graham το 1953, ο Sillanpaa το 1982 και οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι η μέση συγκέντρωσή του ψευδαργύρου κυμαίνεται από 10-300 mg Zn kg⁻¹ ξηρού εδάφους, ενώ η συνηθέστερη τιμή είναι η 50 mg Zn kg⁻¹ ξηρού εδάφους.

β. Γεωργικά υλικά: Οι ερευνητές Andersson το 1977 και ο Adriano, το 1986, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μέχρι 1450 mg kg⁻¹, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg⁻¹, ενώ στην

κοπριά από 15 μέχρι 250 mg kg⁻¹. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι υπάρχουν παρασιτοκτόνα τα οποία έχουν μέχρι και 25% κατά βάρος περιεκτικότητα σε Zn και θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της ρύπανσης των γεωργικών εδαφών.

γ. Προσθήκη ψευδαργύρου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού: Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων Zn, οι οποίες συνήθως είναι υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber *et al.*, 1984). Ο Davis το 1980, οι Dowdy και συνεργάτες το 1976 και ο O' Riordan το 1986, υπολόγισαν αντίστοιχα ότι η ποσότητα του Zn στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού είναι 4100, 1500 και 2790 mg Zn kg⁻¹ ξηρής ουσίας.

δ. Ατμοσφαιρική απόθεση: Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (Kabata and Pendias, 1984).

1.5.2. Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος

Η συνολική ποσότητα του Zn στα εδάφη κατανέμεται ανάμεσα στις εξής κατηγορίες:

- Υδατοδιαλυτές μορφές του Zn: είναι το σύνολο των ενώσεων του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις του ψευδαργύρου που συγκρατούνται στα εδαφικά σωματίδια, εξαιτίας των ηλεκτρικών φορτίων.
- Συμπλοκοποιημένες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις στις οποίες ο ψευδάργυρος δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Περιλαμβάνονται και οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- Μορφές του Zn που είναι δεσμευμένες στα ορυκτά της αργίλου και σε αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.
- Μορφές του Zn που βρίσκονται δεσμευμένες σε μητρικά πετρώματα.

Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές.

Η κατανομή της συγκέντρωσης του Zn ανάμεσα στις παραπάνω κατηγορίες καθορίζεται από τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει ο Zn και είναι οι εξής: Καταβύθιση και διάλυση - Συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία - Προσρόφηση και εκρόφηση.

Η διαδικασία που πρόκειται να επικρατήσει, ελέγχεται από τους εξής παράγοντες: από την συγκέντρωση των ιόντων Zn²⁺ καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεάς

φάσης του εδάφους, από την συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν οργανοψευδαργυρικές ενώσεις, από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του Zn^{2+} (Hinz and Selim, 1994).

Πλήθος επιστημόνων έχουν ασχοληθεί με τις αντιδράσεις προσρόφησης ανάμεσα στον Zn και τα συστατικά του εδάφους, όπως οι Lindsay, το 1972; Farrah, and Pickering, 1977; Peneva, 1976; Kuo and Mikkelsen, 1979; Bruemmer *et al.*, 1988. Γενικά επικρατούν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί στην προσρόφηση του Zn: Ένας σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ένας σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών.

Οι McBride και Blasiac το 1979 υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του ιόντος Zn^{2+} είναι δυνατό να ελαττωθεί σε $pH < 7$ από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από τα όξινα ελαφριάς σύστασης εδάφη. Σε υψηλότερες τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στον σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων. Οι Zygin και συνεργάτες το 1976, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38% του συνολικού ποσού του Zn), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του φτάνουν το 1 μέχρι 20% και σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις ποσοστό 1,5 μέχρι 2,3% του συνολικού ποσοστού.

Οι ερευνητές Kabata και Pendias το 1992, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, παρουσιάζεται από τον αλλουσίτη και τον αλλοφανή, ενώ η μικρότερη από τον μοντμοριλλονίτη. Οι μορφές του Zn που είναι δυνατό να προσροφηθούν είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn. Συχνά επίσης ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του $Zn(OH)_2$. Σύμφωνα με τους Misra και Tiwaris, το 1966, είναι δυνατό να σχηματίζονται ανθρακικά άλατα του Zn.

Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει τον ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς. Τα χουμικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, αλλά τα φουλβικά οξέα είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ουσίες του χούμου και τον Zn έχουν μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών: Mortensen, 1963; Geering and Hodgson, 1969; Verloo, 1979; Norvell, 1991; Stevenson and Ardakani, 1991. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φουλβικά οξέα παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς

το μεταλλικό κατιόν, η οποία φαίνεται από τις σταθερές σταθερότητας που έχουν τα σύμπλοκα του μετάλλου με τα οξέα αυτά. Η τιμή των σταθερών σταθερότητας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο Verloo το 1979, έδειξε ότι η K παρουσιάζει δύο μέγιστες τιμές, μία σε pH=6 και μία σε pH=9. Αυτό είναι δυνατό να οφείλεται στη διάσταση των λειτουργικών καρβοξυλιακών και υδροξυλικών ομάδων στο μόριο των φουλβικών οξέων.

1.5.3. Μέθοδοι Προσδιορισμού του Ψευδαργύρου στο έδαφος

- Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl, HNO₃, HF.
- Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).
- Ολική ποσότητα Zn στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε μίγμα οξέων : HCl, HNO₃ και HClO₄. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας του ψευδαργύρου που είναι διαθέσιμη προς τα φυτά, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς από πολλούς ερευνητές διάφορα εκχυλιστικά μέσα (Abreu *et al.*, 2002):

- 0,5N CH₃COONH₄ + 0,02M EDTA, pH =4,65 (Larkanen and Ervio, 1971)
- 0,005M DTPA + 0,01M CaCl₂ + 0,1M TEA, pH=7,3 (Lindsay and Norvell, 1969)
- 1M NH₄HCO₃ + 0,005M DTPA, pH=7,6 (Soltanpour and Schwab, 1977)
- 0,1M HCl (Viets *et al.*, 1954; Nelson *et al.*, 1959)
- 2N MgCl₂ (Stewart and Berger, 1959)
- (NH₄)₂CO₃ + EDTA (Trierweiler and Lindsay, 1969)
- 0,1M NaNO₃ (Hani and Gupta, 1983)
- 0,05M CaCl₂ (Saurbeck and Styperek, 1985)
- 0,5M HNO₃ (Cottenie *et al.*, 1982)
- 0,5N CH₃COONa + DTPA, pH =4,8 (Wolf, 1982)

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται πιο συχνά για την παραλαβή του διαθέσιμου κλάσματος του Zn είναι η μέθοδος στην οποία χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο διάλυμα 0,005M DTPA + 0,01M CaCl₂ + 0,1M TEA, σε pH=7,3.

1.5.4. Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό

α. Ο ψευδάργυρος στη θρέψη των φυτών

Τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι δυνατό να παρατηρηθούν στις εξής κατηγορίες εδαφών:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και ισχυρά ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, γιατί το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Zn αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στο έδαφος.
- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο προς τα φυτά ελαττώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους εξαιτίας της αύξησης της προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.
- Χαμηλές θερμοκρασίες γενικά ελαττώνουν την πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.
- Υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στο έδαφος ελαττώνουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Ανάμεσα στα στοιχεία ψευδάργυρο και φωσφόρο αναπτύσσονται έντονα ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση του ψευδαργύρου με το φωσφόρο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα. (Olsen, 1972; Smilde *et al.*, 1974).

Ανταγωνιστικά φαινόμενα αναπτύσσονται επίσης ανάμεσα στο ψευδάργυρο και στα στοιχεία σίδηρο, χαλκό, άζωτο και ασβέστιο. Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών προκαλεί ελάττωση της πρόσληψης του ψευδαργύρου από τα φυτά.

Φυτά δείκτες για τις τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι τα οπωροφόρα δέντρα και κυρίως οι λεμονιές και οι ροδακινιές.

Τα εδάφη εκείνα στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν **τοξικότητες** ψευδαργύρου, είναι τα παρακάτω:

- Όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας.
- Εδάφη τα οποία είναι ρυπασμένα από ψευδάργυρο που χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις.
- Εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από διάβρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο.

Τα περισσότερα είδη φυτών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου. Τα κυριότερα συμπτώματα της τοξικότητας των φυτών από τον ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά φαινόμενα, κυρίως στα νεαρά φύλλα και η καταστολή της ανάπτυξης των φυτών.

Τα βιοχημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο φυτό όταν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλές είναι παρόμοια με αυτά που πραγματοποιούνται και στην περίπτωση του χαλκού. Ωστόσο, ο ψευδάργυρος θεωρείται ένα από τα λιγότερο φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπό του. Τα συνήθη όρια φυτοτοξικότητας σε μεγάλο αριθμό φυτών κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg Zn kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Macnicol and Beckett, 1985).

β. Πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα φυτά είναι συνάρτηση των επιπέδων του στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και στο θρεπτικό διάλυμα στο οποίο είναι δυνατό να αναπτύσσονται τα φυτά. Οι ερευνητές Moore το 1972 και Loneragan το 1975, κατέληξαν σε αντίθετα συμπεράσματα σχετικά με το αν η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά είναι μεταβολική ή μη μεταβολική διαδικασία.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει δεσμούς στο εσωτερικό των φυτών με χαμηλού μοριακού βάρους πρωτείνες (Weinberg, 1977; Halvorsen and Lindsay, 1977). Ο ρυθμός με τον οποίο ο Zn προσλαμβάνεται από τα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού, αλλά και το είδος του εδάφους (Ibekwe *et al.*, 1998).

Η κινητικότητα του Zn είναι μεγάλη στα φυτά, μόνο στις περιπτώσεις που το έδαφος ή το εδαφικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε Zn. Στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του Zn είναι μικρή, ανάλογα ελαττώνεται και η μετακίνησή του προς τα διάφορα όργανα του φυτού.

Στις ρίζες η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από τις κορυφές των φυτών. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Zn στο έδαφος, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα ώριμα φύλλα, ενώ σε περιπτώσεις εδαφών που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με Zn παρατηρείται μετακίνηση από τα πιο ώριμα στα νεότερα φύλλα.

Ο βιοχημικός ρόλος του ψευδαργύρου στα φυτά είναι σημαντικός, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενζύμων: δευδρογονασών, πρωτεϊνασών και πεπτιδασών. Η βασική λειτουργία του στα φυτά είναι ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών, αλλά και στο σχηματισμό των ριβοσωμάτων και του RNA (Prince *et al.*, 1972).

1.6. Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα.

Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνεται σε όξινο περιβάλλον, θειικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή.



Εικόνα 1. 2. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Cu στον Περιοδικό Πίνακα.
(www.webelements.com)

1.6.1. Προέλευση του χαλκού στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του χαλκού: Οι Aubert και Pinta το 1977 υποστήριξαν ότι στους βασάλτες, γρανίτες και πυρόξενους, η μέση περιεκτικότητα σε Cu είναι αντίστοιχα 90,15 και 15 mg Cu kg⁻¹ πετρώματος. Τα ηφαιστειογενή πετρώματα και οι ασβεστόλιθοι περιέχουν από 5 έως 20 mg Cu kg⁻¹ πετρώματος. Στο φλοιό της γης παρατηρείται μέση τιμή 37 mg Cu kg⁻¹ πετρώματος, στη λιθόσφαιρα 70 και στα εδάφη 25 mg Cu kg⁻¹ πετρώματος. Η περιεκτικότητα σε χαλκό των βασαλτικών πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα γρανιτικά πετρώματα, ενώ στα ανθρακικά πετρώματα είναι ακόμη χαμηλότερη (Krauskopf, 1972). Στα πυριτικά ορυκτά καθώς και στα ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και σίδηρο, ο χαλκός μπορεί να αντικαταστήσει τα στοιχεία μαγνήσιο, σίδηρο, ψευδάργυρο, νικέλιο και μαγνήσιο με τη διαδικασία της ισόμορφης αντικατάστασης.

β. Γεωργικά υλικά: Η χρησιμοποίηση του χαλκού για την αύξηση της παραγωγής αναφέρθηκε αρχικά το 1916 από τον Grossenbacher και το 1917 από τον Floyd οι οποίοι παρουσίασαν τα ευεργετικά αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση του πενταένυδρου θειικού χαλκού στη γεωργία. Τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία σπάνια έχουν περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 100 mg Cu kg⁻¹ λιπάσματος και γιαυτό η συνεισφορά τους στη ρύπανση του εδάφους από χαλκό θεωρείται σχετικά μικρή. Αντίθετα η χρήση μυκητοκτόνων, συμβάλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό, καθώς υπολογίζεται ότι περίπου 7 x10⁷ kg Cu προστίθενται κάθε χρόνο στο έδαφος με τη μορφή του μίγματος Bordeaux, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πλήθος καλλιεργειών.

γ. Προσθήκη χαλκού από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού: Στοιχεία για σύνθετα δείγματα φυτών που προέρχονταν από κατεργασία βιολογικού καθαρισμού στο

Burlington, στο Οντάριο του Καναδά παρουσιάζουν μια μέση συγκέντρωση σε χαλκό της τάξης των $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ πρώτης ύλης, $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ προϊόντος της πρωτοβάθμιας κατεργασίας και $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ του τελικού προϊόντος (Netzer and Beszedits, 1981).

δ. Ατμοσφαιρική απόθεση: Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων, αλλά οφείλεται κυρίως στη βιοσυσσώρευση του και σε έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Στην Αγγλία έχει υπολογιστεί ότι η ετήσια ποσότητα χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη κυμαίνεται από 100 μέχρι $480 \text{ g Cu εκτάριο}^{-1}$. Αν υπολογιστεί ότι η απομάκρυνση του χαλκού με τις καλλιέργειες κυμαίνεται από 50 μέχρι $100 \text{ g Cu εκτάριο}^{-1}$, γίνεται κατανοητό ότι η ποσότητα του χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη δεν επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες φυτών και ζώων σε χαλκό (Sarrocks and Alloway, 1987).

1.6.2. Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος

Η συνολική ποσότητα του χαλκού στο έδαφος είναι κατανεμημένη σε έξι κατηγορίες: Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκά του στο εδαφικό διάλυμα, ανταλλάξιμος χαλκός, σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία, προσροφημένος χαλκός στα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου, προσροφημένος χαλκός στα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων, χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχτηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει (Cavalero and McBride, 1978; McGrath and Cegarra, 1992). Ωστόσο μετρήσεις σε εδάφη και ιζήματα έδειξαν ότι η μορφή του χαλκού που επικρατεί είναι αυτή που είναι δεσμευμένη με την οργανική ουσία, ακολουθεί η ποσότητά του που είναι δεσμευμένη από τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου και τέλος, η ποσότητα του χαλκού που είναι συγκρατημένη στα ορυκτά της αργίλου (Adediran and Kramer, 1987).

Σε επιφανειακά εδάφη, η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από $0,01$ μέχρι $0,6 \text{ }\mu\text{M}$. Επίπεδα συγκέντρωσης που κυμαίνονται από $1,5$ μέχρι $4,5 \text{ mg Cu L}^{-1}$ εδαφικού διαλύματος προκαλούν προβλήματα και είναι δυνατό να καταστρέψουν τις ρίζες φυτών που αναπτύσσονται εκεί (Baker, 1974). Αν και ο χαλκός είναι ένα από τα λιγότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα, παρόλα αυτά βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 3 μέχρι $135 \text{ }\mu\text{g Cu L}^{-1}$ εδαφικού διαλύματος

(McLaren and Crawford, 1973; McBride, 1981; James and Barrow, 1981; Kitagishi and Yamane, 1981).

Η διαλυτότητα τόσο των κατιονικών όσο και των ανιονικών μορφών του χαλκού ελαττώνεται σε τιμές pH από 7 μέχρι 8. Έχει παρατηρηθεί ότι τα προϊόντα υδρόλυσης του χαλκού, δηλαδή τα κατιόντα CuOH^+ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ παρουσιάζονται σε pH μικρότερο της τιμής 7, ενώ σε τιμή pH μεγαλύτερη του 8 υπερτερούν τα ανιονικά υδροξυ-σύμπλοκα του χαλκού: $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Οι Sanders και Bloomfield το 1980, υποστήριξαν ότι η διαλυτότητα του ανθρακικού χαλκού είναι ανεξάρτητη από την τιμή του pH. Το είδος αυτό της προσρόφησης που ελέγχεται από το pH του εδάφους εμφανίζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου τα ορυκτά του εδάφους παρουσιάζουν μεταβλητό φορτίο (James and Barrow, 1981). Οι Bodek και συνεργάτες, το 1988, υποστήριξαν ότι δύο είναι οι μορφές με τις οποίες παρουσιάζεται ο χαλκός που προσροφάται στα εδάφη: Cu^{2+} και CuOH^+ . Η μορφή ωστόσο που επικρατεί είναι η CuOH^+ (Harter, 1979).

Η συμπλοκοποίηση του χαλκού από την οργανική ουσία είναι η σπουδαιότερη διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα στο έδαφος. Η διαλυτότητα του χαλκού στο έδαφος καθορίζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του εδάφους (Randle and Harymann, 1995). Οι Stevenson και Fitch, το 1981, υποστήριξαν ότι η μέγιστη ποσότητα του χαλκού που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα είναι περίπου ίση με τον αριθμό των όξινων λειτουργικών ομάδων των οξέων αυτών. Ο Sarek υποστήριξε το 1980, ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης Cu σε οργανικά εδάφη υπολογίζεται από 130 μέχρι 190 meq για κάθε 100g οργανικής ουσίας, ενώ ο Oncharenko και συνεργάτες, το 1975, υπολόγισαν ότι προσροφώνται $3,3\text{g Cu kg}^{-1}$ χουμικού οξέος. Οι Bloom και McBride, το 1979 καθώς και ο Bloomfield το 1981, υποστήριξαν ότι ο τρόπος δέσμευσης του δισθενούς χαλκού από την οργανική ουσία του εδάφους διαφέρει σημαντικά από τον τρόπο δέσμευσης των άλλων δισθενών κατιόντων.

1.6.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του χαλκού στο έδαφος

- Ολική ποσότητα χαλκού στο έδαφος : Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl, HNO₃, HF.
- Ολική ποσότητα χαλκού στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).

- Ολική ποσότητα χαλκού στο έδαφος : Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε μίγμα οξέων : HCl, HNO₃ και HClO₄. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.
- Για τον προσδιορισμό των εκχυλίσιμων ποσοτήτων του χαλκού χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα :
- Το 1943 ο Holmes χρησιμοποίησε πυκνό νιτρικό οξύ.
- Το 1950 οι Steenbjerg και Boken, χρησιμοποίησαν διάλυμα HCl με pH=2.
- Το 1952 ο Reuther και συνεργάτες χρησιμοποίησαν πυκνό H₂SO₄, με πυκνό HNO₃.
- Το 1959 οι Blevins και Massey χρησιμοποίησαν ως εκχυλιστικά μέσα διάλυμα EDTA και διάλυμα διθειζόνης αντίστοιχα.
- Το 1978 οι Lindsay και Norvell κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ποσότητες του χαλκού που εκχυλίζονται με το διάλυμα DTPA σχετίζονται ικανοποιητικά με την ποσότητα του μετάλλου που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στη τιμή 7,3.
- Ποσοστό του χαλκού που είναι υδατοδιαλυτός και περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα: χρησιμοποιείται διάλυμα CaCl₂ 0,005M και 0,01M

Όταν χρησιμοποιούνται αραιά υδατικά διαλύματα αλάτων, όπως 0,01M CaCl₂, ως εκχυλιστικά μέσα, τότε τόσο ο υδατοδιαλυτός χαλκός, όσο και ο ανταλλάξιμος χαλκός λαμβάνονται ως το ίδιο κλάσμα (Sorrocks and Alloway, 1987).

1.6.4. Ο χαλκός στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Ο χαλκός στη θρέψη των φυτών: Οι ερευνητές Sorrocks και Alloway, το 1987, υπολόγισαν ότι τροφοπενίες χαλκού παρουσιάζονται συχνότερα σε οργανικά εδάφη (Histosols), κατόπιν σε podzols (Spodosols), τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά άμμου και δεν έχουν την ικανότητα να συγκρατούν ικανοποιητικές ποσότητες νερού και θρεπτικών στοιχείων. Επίσης, σημαντικές ελλείψεις χαλκού παρατηρούνται σε εδάφη νατριωμένα, στα οποία η τιμή του pH είναι ιδιαίτερα υψηλή (pH>8), το ποσοστό διασποράς της αργίλου είναι ιδιαίτερα υψηλό και έχουν πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας. Ακόμη σε Katsanozems (Ustolls) τα οποία βρίσκονται σε ημίξηρες στέπες και τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ουσίας, υψηλό ποσοστό βάσεων και υψηλές τιμές pH, παρουσιάζεται σημαντική τάση για δέσμευση των στοιχείων χαλκού, ψευδαργύρου, σιδήρου και μαγγανίου. Σημαντικές ελλείψεις χαλκού παρατηρούνται σε εδάφη τα οποία έχουν υποστεί υπερ-λίπανση με αζωτούχα

λιπάσματα. Τα περισσότερα είδη φυτών η συγκέντρωση των 2 ppm Cu είναι καθοριστική για την ανάπτυξή τους.

Τοξικότητες χαλκού, παρατηρούνται σε εδάφη τα οποία περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά ορυκτά και μεταλλεύματα του χαλκού και σε εδάφη που έχουν καλλιέργειες που έχουν ψεκαστεί για πολλά χρόνια με χαλκούχα σκευάσματα και κυρίως με το μίγμα Bordeaux, προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορες ασθένειες.

β. Πρόσληψη του χαλκού από τα φυτά

Η συγκέντρωση του χαλκού στους φυτικούς ιστούς είναι συνάρτηση των επιπέδων του μετάλλου στο θρεπτικό διάλυμα ή στο εδαφικό διάλυμα (Schmidt *et al.*, 1976; Cavallaro and McBride, 1978). Τα περισσότερα φυτικά είδη συγκεντρώνουν πολλαπλάσιες ποσότητες χαλκού από αυτές που περιέχονται στο έδαφος.

Οι βιοχημικές λειτουργίες του χαλκού μέσα στο φυτό παρουσιάζονται παρακάτω :

- στους ιστούς της ρίζας παρουσιάζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκου με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και με πρωτεΐνες.
- Παίρνει μέρος στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της αναγωγής του αζώτου, της σύνθεσης των υδρογονανθράκων, του σχηματισμού του τοιχώματος των κυττάρων και στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών.
- Επηρεάζει τη μετακίνηση του νερού στα ξυλώδη αγγεία και συνεπώς καθορίζει τη διαθεσιμότητα του νερού στο φυτό.
- Καθορίζει την παραγωγή των νουκλεϊνικών οξέων (DNA & RNA). Συγκεκριμένα η έλλειψή του αναστέλλει την αναπαραγωγή των φυτών, καθώς ελαττώνεται σημαντικά η σποροπαραγωγή.
- Εμπλέκεται στους μηχανισμούς άμυνας των φυτών προς τις ασθένειες. Φυτά τα οποία είχαν πλεονάζοντα αποθέματα χαλκού, παρουσιάστηκαν ευαίσθητα σε μεγάλο αριθμό ασθενειών, ενώ η έλλειψή του σε αρκετές περιπτώσεις έδειξε ενίσχυση της αντίστασης των φυτών προς τις ασθένειες αυτές.

Ο Tiffin το 1972 καθώς και ο Loneragan το 1981, διατύπωσαν την άποψη ότι ο χαλκός συγκρατείται ισχυρά στους ιστούς της ρίζας, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η μετακίνησή του προς το βλαστό του φυτού. Ο Loneragan το 1981 και το 1987 ανέφερε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του χαλκού, παρατηρείται στους σπόρους των σιτηρών και κυμαίνεται από 2 μέχρι 18 mg Cu kg⁻¹ ξηρής ουσίας.

1.7. Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο είναι ένα στοιχείο πολύ σημαντικό για το βιομηχανικό πολιτισμό, αλλά και πολύ βασικό για τη ζωή, τόσο στους μικροοργανισμούς, όσο και στα ανώτερα φυτά και τα ζώα. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από το Mn είναι μικρότερα σε σχέση με τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα.

Το 1863 έγινε γνωστό από τον Raulin ότι το Mn είναι ένα βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη του *fungus Rhizopus* (*Ascorphora*) *nigricans*. Ο ρόλος του Mn ως ιχνοστοιχείο στα ανώτερα φυτά εξακριβώθηκε από τον McHargue, το 1923 σε πειράματα που πραγματοποίησε σε σόγια και τομάτα και αργότερα από τους Samuel και Piper (Samuel and Piper, 1928).



Εικόνα 1. 3. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Mn στον Περιοδικό Πίνακα.
(www.webelements.com)

1.7.1. Προέλευση του μαγγανίου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου: Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>1000 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος) παρουσιάζονται στα βασικά ηφαιστειακά πετρώματα, όπως στο βασάλτη (Gilkes and McKenzie, 1988). Στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από 400 μέχρι 600 mg Mn kg⁻¹ πετρώματος (Mitchell, 1964; Aubert and Pinta, 1977; Gilkes and McKenzie, 1988). Τα ιόντα Mn²⁺, Mn³⁺ και Mn⁴⁺ συναντώνται στα ορυκτά σε ενώσεις με οξυγόνο, πυρίτιο και ανθρακικά άλατα. Σαν παράδειγμα αναφέρονται τα ορυκτά: πυρολουσίτης MnO₂, ροδοχρωσίτης MnCO₃ και ροδονίτης MnSiO₃ (Krauskopf, 1972). Τα ιόντα του Mn στα οξείδια είναι δυνατό να υποστούν οξειδωση ή αναγωγή χωρίς να αλλάξουν θέση. Όταν όμως μεταβληθεί ο αριθμός οξειδωσης ενός κριτικού αριθμού ιόντων, τότε η δομή του οξειδίου γίνεται ασταθής, οπότε το οξείδιο είναι δυνατό να μετασχηματιστεί σε μια μορφή περισσότερο σταθερή (Wadsley and Walkley, 1951; Feitnecht *et al.*, 1974; Kleber *et al.*, 1998).

β. Προσθήκη μαγγανίου από τη χρήση λιπασμάτων: Η προσθήκη Mn στο έδαφος γίνεται συνήθως με τη μορφή του MnSO₄ ή του MnO ή με λιπάσματα τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία (Walter, 1988). Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος κυμαίνονται από 10 μέχρι και 100 kg Mn ha⁻¹.

1.7.2. Χημική συμπεριφορά του μαγγανίου στο έδαφος

Ο McKenzie το 1977 και το 1980, καθώς και ο Bartlett το 1986, παρουσίασαν συνοπτικά τη χημική συμπεριφορά του Mn στο έδαφος. Υποστήριξαν ότι το Mn συνήθως απαντάται στα εδάφη με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων τα οποία, στις περισσότερες περιπτώσεις, έχουν τη μορφή περιβλήματος στα εδαφικά σωματίδια ή παρουσιάζονται ως μεμονωμένα συσσωματώματα με ποικίλες διαστάσεις. Πολλές φορές στα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου βρίσκονται δεσμευμένα άλλα μεταλλικά στοιχεία (Bottcher, 1997). Τα συσσωματώματα του Mn παρουσιάζουν ομοκεντρικές στρώσεις και συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες σιδήρου ή και άλλων μετάλλων.

Το 1975 ο Norrish υποστήριξε ότι ο λιθιοφορίτης (Al,Li) MnO₂(OH)₂ συνήθως απαντάται σε εδάφη όξινα και ουδέτερα, ενώ ο βιρνεδσίτης (Na_{0,7}Ca_{0,3}Mn₇O₁₄ · 2,8 H₂O) απαντάται κυρίως σε αλκαλικά εδάφη. Ιδιαίτερα σταθερά οξείδια κάτω από οξειδωτικές συνθήκες είναι ο πυρολουσίτης (β MnO₂), ο μαγγανίτης (γ MnOOH) και ο χαουσμανίτης (Mn₃O₄). Η μέση περιεκτικότητα του Mn στα εδάφη κυμαίνεται από 270 mg Mn kg⁻¹ ξηρού εδάφους στα podzols, μέχρι 525 mg Mn kg⁻¹ ξηρού εδάφους στα cambisols. Στο εδαφικό διάλυμα το μαγγάνιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 25 μέχρι 8000 μg Mn L⁻¹ εδαφικού διαλύματος. Σε όξινα και ουδέτερα εδάφη η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 1 μέχρι 100 μmol Mn L⁻¹ εδαφικού διαλύματος (Hodgson *et al.*, 1965). Ο Bartlett το 1986, περιέγραψε τον οξειδοαναγωγικό ρόλο του μαγγανίου στο έδαφος. Συνόψισε το σύνολο των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων του μαγγανίου σε 4 κατηγορίες:

- Αναγωγή του Mn³⁺ προς Mn²⁺ από τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου, του τρισθενούς χρωμίου, το στοιχειακό θείο, τις φαινόλες καθώς και από άλλες οργανικές ενώσεις οι οποίες εύκολα μπορούν να οξειδωθούν.
- Τα ιόντα Mn²⁺ είτε προσροφούνται από το MnO₂, είτε οξειδώνονται προς Mn³⁺ και Mn⁴⁺. Η οξείδωση του Mn²⁺ προς Mn⁴⁺ γίνεται αυθόρμητα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή από ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου.
- Η αντίστροφη διαδικασία παρουσία οργανικών ή φωσφορικών υποκαταστατών οδηγεί σε Mn³⁺.
- Τα ιόντα του Mn³⁺ βρίσκονται σε ασταθή οξειδοαναγωγική κατάσταση και γρήγορα μεταβαίνουν σε περισσότερο σταθερές καταστάσεις, λειτουργώντας ως δότες ή ως δέκτες ηλεκτρονίων.

Η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, σε καλά αεριζόμενα εδάφη, ελέγχεται από τη συγκέντρωση των ιόντων H⁺ και την ποσότητα των ηλεκτρονίων που υπάρχουν διαθέσιμα

στο εδαφικό διάλυμα. Σε εδάφη πλημμυρισμένα η αναγωγή του μαγγανίου πραγματοποιείται τόσο με τρόπο χημικό, όσο και βιοχημικό (Ponnamperuma, 1984).

Σε αλκαλικά εδάφη η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού μαγγανίου δεν ξεπερνά τα 10 mg Mn L⁻¹ εδαφικού διαλύματος. Ο Marschner το 1988, υποστήριξε ότι οι αλλαγές στη διαλυτότητα του μαγγανίου είναι πολύ πιο έντονες στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Το pH του εδάφους στην περιοχή της ριζόσφαιρας, είναι δυνατό να είναι μέχρι και δύο μονάδες χαμηλότερο (Smiley, 1986; Marschner *et al.*, 1986). Οι Godo και Reisenauer το 1980, βρήκαν σημαντικές ποσότητες Mn²⁺ που εκχυλίζεται με διάλυμα 0,01M CaCl₂ από εδάφη γύρω από τη ριζόσφαιρα σε pH <5,5. Ο Hodgson και συνεργάτες το 1965, υποστήριξαν ότι η ποσότητα του υδατοδιαλυτού μαγγανίου που βρίσκεται στα εδάφη συχνά σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες. Το 1977 ο Cheshire και συνεργάτες υποστήριξαν ότι το μαγγάνιο στο επιφανειακό στρώμα δημιουργεί σύμπλοκα με τα φυολβικά οξέα, αλλά τα ιόντα του μαγγανίου που συμμετέχουν παρουσιάζουν μεγάλη τάση για διάσπαση. Η μικροβιακή δραστηριότητα που αναπτύσσεται στο έδαφος ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την οξειδωση ή την αναγωγή των ενώσεων του μαγγανίου, αλλά και για τη δημιουργία των συγκριμάτων του μαγγανίου (Letunova *et al.*, 1976; Wada *et al.*, 1978; Aristovskaya and Zykina, 1979).

1.7.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του μαγγανίου στο έδαφος

Ο προσδιορισμός της ολικής ποσότητας του μαγγανίου στο έδαφος γίνεται με χρήση μίγματος ισχυρών οξέων (HCl, HNO₃). Στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες πρέπει να συμπεριληφθεί και το ποσό του μαγγανίου που είναι προσροφημένο στα πυριτικά άλατα, τότε χρησιμοποιείται και HF, ενώ όταν η οργανική ουσία ξεπερνά το 20%, τότε για την καταστροφή της χρησιμοποιείται παράλληλα και πυκνό HClO₄.

- Προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού μαγγανίου (Sherman *et al.*, 1942; Adams, 1965).
- Προσδιορισμός του ανταλλάξιμου μαγγανίου (Adams, 1965).
- Προσδιορισμός εκχυλίσιμης ποσότητας μαγγανίου, με χρήση διπλού οξέος (HCl+HNO₃) (Cox, 1968).
- Προσδιορισμός διαθέσιμης ποσότητας μαγγανίου, μη χρήση διαλύματος DTPA. (Follet and Lindsay, 1971).
- Προσδιορισμός εύκολα αναγόμενου μαγγανίου (Sherman *et al.*, 1942; Adams, 1965).

1.7.4. Το μαγγάνιο στο σύστημα έδαφος - φυτό

α. Το μαγγάνιο στη θρέψη των φυτών: Τα εδάφη εκείνα στα οποία είναι δυνατό τα καλλιεργούμενα φυτά να παρουσιάσουν τροφопενίες μαγγανίου, είναι τα εξής:

- Εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας, τα οποία βρίσκονται πάνω από αλκαλικό υπέδαφος.
- Οργανικά εδάφη τα οποία δεν έχουν επαρκές ποσοστό υγρασίας.
- Εδάφη αλλουβιακά, τα οποία προκύπτουν από ασβεστούχα υλικά (άργιλο ή ιλύ).
- Ασβεστούχα εδάφη με μεγάλο ποσοστό άμμου.
- Εδάφη τα οποία για μεγάλο χρονικό διάστημα έχουν δεχτεί κοπριά και ασβέστωση.
- Εδάφη όξινα και αμμώδη, τα οποία έχουν πολύ μικρό ποσοστό σε ορυκτά του μαγγανίου.

Τα φυτά εκείνα τα οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για τις τροφοπενίες του μαγγανίου είναι η μηλιά, η κερασιά, η κίτριά και τα ζαχαρότευτλα (Chapman *et al.*, 1939; Chapman *et al.*, 1940; Wallace, 1951).

Οι κατηγορίες των εδαφών όπου είναι δυνατό να παρατηρηθούν τοξικά συμπτώματα Μn στα φυτά είναι τα εξής:

- Εδάφη ισχυρά όξινα (pH<5,5) (Snider, 1943; Fried and Peech, 1946).
- Εδάφη στα οποία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες (Bradfield *et al.*, 1934).

β. Πρόσληψη του μαγγανίου από τα φυτά: Η πρόσληψη του μαγγανίου από τα φυτά ελέγχεται από μεταβολικές διαδικασίες. Όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου στο έδαφος βρίσκεται σε τοξικά επίπεδα, τότε προσλαμβάνεται ταχύτατα από τα φυτά και διοχετεύεται προς τα νεώτερα μέρη του φυτού. Όταν η διαθέσιμη ποσότητα του μαγγανίου βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, τότε παρατηρείται συσσώρευση του στα πιο ώριμα φύλλα και ελάχιστη μετακίνησή του προς τα νεώτερα, όπου είναι δυνατό να παρατηρηθούν προβλήματα τροφοπενίας. Γενικά, η ποσότητα του μαγγανίου στα φύλλα, είναι ανάλογη της διαθέσιμης ποσότητας στα εδάφη, παρουσιάζει ελάττωση με την αύξηση της τιμής του pH του εδάφους και αύξηση με την αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Ο Shkolnik, το 1974, ο Boardmann, το 1975, και οι Mengel και Kirkby, το 1978, υποστήριξαν ότι τα ιόντα Mn^{2+} αποτελούν βασικό συστατικό δύο ενζύμων: της αργινάσης και της φωσφοτρανσαμινάσης. Το μαγγάνιο εμφανίζεται να συμμετέχει στο φωτοσυνθετικό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς και στην πρόσληψη οξυγόνου από τα φυτά. Οι χλωροπλάστες είναι τα πιο ευαίσθητα οργανίδια του κυττάρου στην έλλειψη του Μn, γιατί το Μn αποτελεί δομικό συστατικό τους (Boardman, 1975). Υψηλές ποσότητες μαγγανίου επηρεάζουν τη δραστηριότητα ορισμένων αμινοξέων, ενζύμων και ορμονών (αυξίνες και γιββεριλίνες). Η αντοχή των φυτών σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης του μαγγανίου ελέγχεται από διαφορές μεταξύ των γενοτύπων των φυτών.

1.8. Σίδηρος

Ο σίδηρος βρίσκεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες στη γη και γι' αυτό δε θεωρείται ως ιχνοστοιχείο τόσο στα μητρικά πετρώματα, όσο και στα εδάφη. Ο σίδηρος είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη τόσο των ζώων όσο και των φυτών, γιατί συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό βιοχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στους οργανισμούς.



Εικόνα 1. 4. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Fe στον Περιοδικό Πίνακα.
(www.webelements.com)

1.8.1. Προέλευση του σιδήρου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του σιδήρου: Η προέλευση του σιδήρου στα εδάφη είναι κατά κύριο λόγο γεωχημική, δηλαδή οφείλεται στην αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων. Ο σίδηρος είναι ένα από τα βασικά συστατικά της λιθόσφαιρας, όπου κατέχει ποσοστό 5%. Συγκεντρώνεται κυρίως στα ηφαιστειογενή πετρώματα. Η γεωχημεία του σιδήρου είναι πολύπλοκη και καθορίζεται από την εύκολη εναλλαγή των αριθμών οξειδωσης του σιδήρου ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες. Η χημική συμπεριφορά του σιδήρου είναι στενά συνδεδεμένη με τον κύκλο των στοιχείων O, S και C. Οι αντιδράσεις του σιδήρου στις διαδικασίες διάβρωσης εξαρτώνται από τη σχέση που συνδέει την τιμή του pH και το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδάφους, καθώς και από τον αριθμό οξείδωσης που έχει ο σίδηρος στις ενώσεις του. Στα εδάφη υπάρχουν ορυκτά του σιδήρου τα οποία χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των εδαφών, αλλά και των εδαφικών οριζόντων. Τα ορυκτά του σιδήρου που απαντώνται στα εδάφη είναι τα εξής:

Αιματίτης ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$): απαντάται σε εδάφη ξηρά και ημίξηρα και προέρχεται απευθείας από το μητρικό υλικό. **Μαγκεμίτης ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$):** σχηματίζεται σε ισχυρά διαβρωμένα εδάφη τροπικών περιοχών και συχνά βρίσκεται μαζί με τον αιματίτη, το μαγνητίτη και τον γκαιτίτη.

Σιδηρο υδρίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$): είναι ένα κοινό, αλλά όχι και τόσο σταθερό ορυκτό του σιδήρου. Σε θερμές περιοχές μετασχηματίζεται σε αιματίτη, ενώ σε υγρές σε γκαιτίτη.

Μαγνητίτης (Fe_3O_4): προέρχεται απευθείας από το μητρικό υλικό. Στα εδάφη συχνά απαντάται μαζί με το μαγκεμίτη. **Γκαιτίτης (αFeOOH):** είναι το συνηθέστερο ορυκτό του σιδήρου σε εδάφη περιοχών με μεγάλες κλιματικές διαφοροποιήσεις, από ήπιο μέχρι τροπικό. Ο κρυσταλλικός τύπος καθώς και η χημική σύσταση του γκαιτίτη είναι δυνατό να διαφέρουν, ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η κρυσταλλοποίηση. **Λεπιδοκροσίτης (γFeOOH):** Απαντάται σε εδάφη τα οποία δεν

στραγγίζουν καλά και σε εδάφη υγρών περιοχών. Ο σχηματισμός του ορυκτού αυτού ευνοείται από τις χαμηλές τιμές του pH του εδάφους, τις χαμηλές θερμοκρασίες και την απουσία ιόντων Fe^{3+} (αναγωγικές συνθήκες). **Ιμμενίτης ($FeTiO_3$)**: το ορυκτό αυτό του εδάφους δεν απαντάται συχνά στα εδάφη. Δε διαβρώνεται εύκολα και προέρχεται από ηφαιστειακά μητρικά πετρώματα. Ο **Πυρίτης (FeS_2)**, ο **Θειούχος Σίδηρος (FeS)** και ο **Ζαροσίτης ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)** απαντώνται σε εδάφη που έχουν υψηλά ποσοστά θείου.

1.8.2. Χημική συμπεριφορά του σιδήρου στο έδαφος

Οξειδωτικές καταστάσεις και υψηλές τιμές pH οδηγούν σε καταβύθιση του σιδήρου, ενώ αναγωγικές συνθήκες και χαμηλές τιμές pH οδηγούν σε διάλυση των ενώσεων του σιδήρου. Τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου που απελευθερώνονται είναι δυνατό ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο θα βρεθούν είτε να σχηματίσουν οξειδία ή υδροξειδία και να καταβυθιστούν, είτε να αντικαταστήσουν τα ιόντα Mg^{2+} ή τα Al^{3+} σε άλλα ορυκτά, είτε τέλος, να σχηματίσουν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Συνήθως, ο σίδηρος στα εδάφη απαντάται με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων σε μικρούς αυτόνομους σχηματισμούς (συσσωματώματα) ή καλύπτει τις επιφάνειες άλλων ορυκτών. Σε εδαφικούς ορίζοντες πλούσιους σε οργανική ουσία ο σίδηρος εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκων ενώσεων.

Τόσο οι οργανικές, όσο και οι ανόργανες ενώσεις του σιδήρου συχνά αλλάζουν μορφή ανάλογα με τις εδαφικές συνθήκες που επικρατούν (Webster *et al.*, 1994). Υπάρχει γενικά τάση οι ενώσεις αυτές να μεταπίπτουν σε οξειδία τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερότερες ενώσεις. Τα οξειδία αυτά του σιδήρου είναι δυνατό να είναι άμορφα, ή και ημι κρυσταλλικά, ανάλογα με τις συνθήκες σχηματισμού τους (Weinberg, 1977; Aristovskaya and Zykina, 1979; Trudinger and Swaine, 1979). Τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου έχουν μεγάλη ένταση χρώματος καθορίζοντας το χρώμα των εδαφών όπου συναντώνται. Η ένταση του χρώματος χρησιμοποιείται στην ταξινόμηση των εδαφών (Jenne, 1977; McKenzie, 1977; Schwertmann and Taylor, 1977; Hem, 1978; McKenzie, 1978).

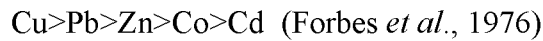
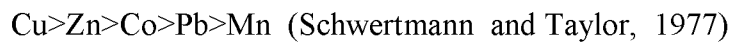
Τα οξειδία του σιδήρου αλλά και του μαγγανίου, έχουν την ικανότητα να προσροφούν μεγάλες ποσότητες άλλων στοιχείων και κυρίως ιχνοστοιχείων. Οι ερευνητές Norrish το 1975 και Hiller και συνεργάτες το 1988, προσδιόρισαν πολλά ιχνοστοιχεία προσροφημένα σε οξειδία του σιδήρου στο έδαφος, χρησιμοποιώντας ειδικό αυτόματο αναλυτή. Ο Brummer και συνεργάτες το 1988, μελέτησαν την κινητική των αντιδράσεων προσρόφησης των ιχνοστοιχείων από το γκαιίτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Προσρόφηση των μεταλλικών στοιχείων στις εξωτερικές επιφάνειες των οξειδίων.

- Διάχυση των μετάλλων στη στερεή φάση των οξειδίων.
- Σχηματισμό δεσμών και συγκράτηση των μετάλλων στο εσωτερικό των οξειδίων.

Η προσρόφηση των ανιόντων ελέγχεται από το μεταβλητό φορτίο των οξειδίων του σιδήρου. Υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη τάση για προσρόφηση των φωσφορικών, σεληνιακών και μολυβδαινικών ιόντων στις επιφάνειες των οξειδίων. Η προσρόφηση των παραπάνω ιόντων αυξάνεται όταν ελαττώνεται η τιμή του pH του εδάφους (Quirk and Posner, 1975; Barrow and Whelan, 1998). Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεγαλύτερα ποσά μετάλλων προσροφώνται από τα οξείδια του σιδήρου σε τιμές pH μεταξύ 4 και 5 (Schwertmann and Taylor, 1977).

Η προσρόφηση ορισμένων μετάλλων όπως του Cd, Ni και Cu αυξάνεται παρουσία χουμικών οξέων (Laxen, 1985). Στο γκαϊτίτη η σειρά προσρόφησης των μετάλλων είναι η εξής:



Τα οξείδια τόσο του σιδήρου, όσο και του μαγγανίου συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} και Ag^+ .

Η διαλυτότητα του σιδήρου στο έδαφος ελέγχεται από πλήθος αντιδράσεων, αλλά οι αντιδράσεις που φαίνεται ότι επικρατούν είναι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησης. Ο Lindsay, το 1979, ανέφερε ότι η κινητικότητα του σιδήρου στα εδάφη ελέγχεται σε σημαντικό βαθμό από τη διαλυτότητα των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} από τα άμορφα ένυδρα οξείδια του σιδήρου. Οι διαλυτές ανόργανες μορφές του σιδήρου είναι οι εξής: Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeOH^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. Σε καλά αεριζόμενα εδάφη η ποσότητα του δισθενούς σιδήρου και αυξάνεται όταν ελαττώνεται η τιμή του pH του εδάφους. Σε συνήθεις τιμές pH η συγκέντρωση του Fe^{2+} στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται από 30 μέχρι $550 \mu\text{g Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ εδαφικού διαλύματος, ενώ σε πολύ όξινα εδάφη είναι δυνατό να φτάσει τα $2000 \mu\text{g Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ εδαφικού διαλύματος. Η ποσότητα του υδατοδιαλυτού Fe^{2+} φτάνει στην κατώτατη τιμή της όταν το pH του εδάφους είναι στην αλκαλική περιοχή. Τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα έχουν την τάση να σχηματίζουν ευκίνητες οργανικές ενώσεις και σύμπλοκα. Στις οργανικές αυτές ενώσεις οφείλεται η έκπλυση του σιδήρου στο εδαφικό προφίλ και παράλληλα στηρίζεται η τροφοδοσία των φυτών με σίδηρο.

1.8.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του σιδήρου στο έδαφος

- Ολική ποσότητα σιδήρου στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl, HNO₃, HF ή HF, H₂SO₄, HNO₃ και HClO₄.

- Ολική ποσότητα σιδήρου στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του σιδήρου που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).

Για τον προσδιορισμό των εκχυλίσιμων ποσοτήτων του σιδήρου χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα :

- Το 1965, ο Olson, χρησιμοποίησε διάλυμα οξικού αμμωνίου, 5N.
- Το 1958, ο Jackson, χρησιμοποίησε διάλυμα H₂SO₄ 6N και 1N.
- Το 1978 οι Lindsay and Norvell χρησιμοποίησαν διάλυμα DTPA

1.8.4. Ο σίδηρος στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Ο σίδηρος στη θρέψη των φυτών: Οι κατηγορίες των εδαφών στις οποίες είναι δυνατό να παρουσιαστούν τροφοπενίες Fe στα καλλιεργούμενα φυτά, είναι οι εξής: Εδάφη αλκαλικά, εδάφη τα οποία δεν ποτίζονται ικανοποιητικά και εδάφη στα οποία είναι αυξημένη η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου, του μαγγανίου, του φωσφόρου και των HCO₃⁻. Το βασικότερο οπτικό σύμπτωμα που παρουσιάζουν τα φυτά λόγω της έλλειψης Fe είναι η ελάττωση της ποσότητας της χλωροφύλλης στα πράσινα μέρη τους. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *χλώρωση* (Haas, 1942; Wallihan, 1955). Φυτά *δείκτες* για την τροφοπενία του Fe είναι το μπρόκολο (Wallace, 1951 και 1952), τα δημητριακά, τα όσπρια και τα εσπεριδοειδή.

β. Πρόσληψη του σιδήρου από τα φυτά: Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει την πρόσληψη Fe από τα φυτά είναι η ικανότητα των ριζών να ανάγουν τα ιόντα του Fe³⁺ σε Fe²⁺ (Chaney *et al.*, 1972). Μέσα στο φυτό ο Fe δε μετακινείται ιδιαίτερα γρήγορα και γι'αυτό ιδιαίτερα προβλήματα τοξικότητας παρουσιάζονται στα πιο νέα μέρη των φυτών (Scheffer *et al.*, 1979). Ο βιοχημικός ρόλος του σιδήρου στα φυτά συνοπτικά παρουσιάζεται ως εξής (Prince *et al.*, 1972; Boardman, 1975; Nicholas, 1975; Markert, 1987):

- Ο σίδηρος απαντάται στις πρωτεΐνες και συγκεντρώνεται κυρίως στους χλωροπλάστες.
- Οι οργανικές σύμπλοκες ενώσεις του σιδήρου εμπλέκονται στο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης.
- Οι σιδηροπρωτεΐνες ελέγχουν την αναγωγή των νιτρικών και των θεικών ιόντων.
- Ο σίδηρος εμπλέκεται στο μεταβολισμό των νουκλεϊνικών οξέων.
- Τα ιόντα του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου έχουν δομικό ρόλο στα κύτταρα, αλλά συμμετέχουν και σε μεγάλο αριθμό πρωτεϊνών που δρουν καταλυτικά.

1.9. Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα ΠΒ του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή.



Εικόνα 1.5. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Cd στον Περιοδικό Πίνακα.

(www.webelements.com)

Οι οργανισμοί FAO & WHO υποδεικνύουν ότι η μέγιστη επιτρεπτή εισερχόμενη ποσότητα καδμίου είναι από 400 μέχρι 500 $\mu\text{g Cd}$ ανά εβδομάδα, δηλ. 70 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Fassett, 1980). Έχει υπολογιστεί ότι η ποσότητα του καδμίου που εισάγεται από την καθημερινή διαίτα κυμαίνεται από 25 μέχρι 75 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Page *et al.*, 1981). Οι καπνιστές καθημερινά δέχονται επιπλέον από 20 μέχρι 35 $\mu\text{g Cd}$. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο άρχισε να αυξάνεται τις πρόσφατες δεκαετίες, λόγω της πρόσφατης χρησιμοποίησής του, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο υδράργυρος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αιώνες (Hutton, 1987).

1.9.1. Προέλευση του καδμίου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του καδμίου: Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι γύρω στα 0,1 mg Cd kg (Heinrichs *et al.*, 1980; Bowen, 1979). Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες και οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται να έχουν ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Epstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3 mg Cd kg^{-1} πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1 mg Cd kg^{-1} πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11 mg Cd kg^{-1} πετρώματος.

β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση: Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m^{-3} ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m^{-3} για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m^{-3} για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m^{-3} για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m^{-3} σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen, 1979; Hutton, 1982; Tiller, 1989).

γ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από γεωργικά υλικά: Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

Στον πίνακα 1.2. αναφέρονται οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

Πίνακας 1.2. Συγκεντρώσεις καδμίου σε φωσφορικά λιπάσματα

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωσης mg Cd kg ⁻¹ λιπάσματος	Βιβλιογραφική αναφορά
Ποικίλη	0,1-170	Kabata-Pendias, 1992.
Ποικίλη	3,3-40	Jones <i>et al.</i> , 1987
Νησιά του Ειρηνικού	18-91	Williams and David, 1973.
Δυτικές Η.Π.Α.	<200	Jones <i>et al.</i> , 1987
Φλώριδα	<20	Jones <i>et al.</i> , 1987
Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg⁻¹ P)		
Marocco	137	Hutton, 1982
Η.Π.Α.	80	Hutton, 1982
Togo	367	Hutton, 1982
Σενεγάλη	584	Hutton, 1982
Ρωσία	1,8	Hutton, 1982
Τυνησία/Αλγερία	137	Hutton, 1982
Ισραήλ/Ιορδανία	82	Hutton, 1982

δ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17 μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983; Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

1.9.2. Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο εδάφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd²⁺ (Holm *et al.*, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, Cd(OH)₄²⁻), αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata and Pendias, 1992). Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosols και είναι 0,78 και η χαμηλότερη στα podzols και είναι 0,37 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Με τη χρήση ειδικών

μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd^{2+} , $CdSO_4$ και $CdCl_4^{2-}$, ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4$ και $CdHCO_3^+$ (Sposito and Page, 1984).

Δύο είναι οι σπουδαιότερες διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος: Η απορρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και η καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller και συνεργάτες, το 1979 καθώς και Soon το 1981, υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με την καταβύθιση. Όταν η τιμή του pH του εδάφους ξεπεράσει την τιμή 7,5 το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως $CdCO_3$ ή και ως $Cd_3(PO_4)_2$. Ο John το 1972, ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο. Οι Abd-Elfattah και Wada το 1981, υποστήριξαν ότι τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen, το 1974, των Forbes και συνεργατών, το 1976, των Street και συνεργατών, το 1977.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1982; Gerritse and Van Driel, 1984): από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Οι Farrah και Pickering, το 1977, έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8. Οι Garcia-Miragaya και Page, το 1976, οι Zachara και Smith, το 1994, καθώς και οι Cowan και συνεργάτες, το 1992, ανέφεραν ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7, εδάφη τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου, είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου, σε σχέση με τα εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου του τύπου 2:1 και μεγάλες τιμές CEC. Με την αύξηση της τιμής του εδαφικού pH η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες: αυξάνεται η υδρόλυση, αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και αυξάνονται τα αρνητικά φορτία του εδάφους τα οποία εξαρτώνται από το pH. Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και

ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών. Οι Farrah και Pickering, το 1977, υποστήριξαν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Duffy *et al.*, 1988) αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell *et al.*, 1983; Livens, 1991). Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε αυτά. Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ σταθερά, όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton *et al.*, 1996). Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξείδια του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά.

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου. Ο Christensen, το 1984, υποστήριξε ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 10 (π.χ. από 10^{-2} M γίνεται 10^{-3} M) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67%. Οι ερευνητές Cowan και συνεργάτες, το 1991, παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφησή τους στα οξείδια του σιδήρου. Ο Christensen το 1984, υποστήριξε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου, λόγω του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησής του. Ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων. Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφησή του από την στερεή φάση (Smolders and McLaughlin, 1996; Buchter *et al.*, 1996). Ελάττωση επομένως της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό. Παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος, όταν υπάρχουν χλωριούχα, κατά την παρακάτω σειρά: Hg>Cd>Pb>Zn (Evans *et al.*, 1991). Η ελάττωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα. Έτσι, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway και συνεργάτες, το 1988, οι Papadopoulos και Rowell, το 1988, καθώς και οι Temminghoff και συνεργάτες, το 1995, έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες CaCO_3 , ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το CaCO_3 . Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($<1\mu\text{mol Cd g}^{-1}$ calcite). Η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι ουσιαστικά χημειορόφηση και πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του calcite (Papadopoulos. and Rowell, 1988).

Ισόθερμες του καδμίου. Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα εδαφικά κολλοειδή ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται γρήγορα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά (Christensen, 1984). Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθερμών προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου (Selim *et al.*, 1992; McLaren *et al.*, 1998). Το 1986, οι Neal και Sposito παρουσίασαν τα αποτελέσματα της επίδρασης της οργανικής ουσίας που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, στη προσρόφηση του καδμίου από τα εδάφη, στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλή. Το 1995, ο Shuman εξέτασε την επίδραση του νιτρίλο-τρι οξικού οξέος στις ισοθερμες προσρόφησης του καδμίου. Σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας έγινε μελέτη της προσρόφησης του καδμίου από τους ερευνητές Παπαδόπουλο και Δημήτρου-Ιωάννου, το 1993. Το 1998, οι Παυλάτου-Βε και συνεργάτες, μελέτησαν την επίδραση της φωσφογύψου καθώς και διαφόρων αλάτων στη προσρόφηση βαρέων μετάλλων από εδάφη και συγκεκριμένα στη προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού. Οι ποσότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται είναι σε ποσοστό 10 μέχρι 50% ανταλλάξιμες, ενώ του μολύβδου σε πολύ μικρότερο ποσοστό (1 μέχρι 5 %).

1.9.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του καδμίου στο έδαφος

- Ολική ποσότητα του καδμίου στο έδαφος : Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl , HNO_3 , HF .
- Ολική ποσότητα του καδμίου στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του Cd που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του

εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων : HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).

- Ολική ποσότητα του καδμίου στο έδαφος : Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος μίγμα οξέων : HCl, HNO₃ και HClO₄. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό των εκχυλίσιμων ποσοτήτων του καδμίου χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα:

- Το 1943 ο Holmes, χρησιμοποίησε πυκνό νιτρικό οξύ.
- Το 1950 οι Steenbjerg & Boken, χρησιμοποίησαν διάλυμα HCl με pH=2.
- Πέψη με διάλυμα HF 48%
- Πέψη με διάλυμα HClO₄ 60%
- Χρήση πυκνού HNO₃.
- Χρήση πυκνού H₂SO₄.
- Χρήση DTA.
- Μέθοδος αραιού HCl (διάλυμα HCl 01M) (Nelson *et al.*, 1959).
- Μέθοδος διπλών οξέων (0,5N HCl και 0,025N H₂SO₄) (Perkins, 1970).
- Το 1978 οι Lindsay και Norvell χρησιμοποίησαν διάλυμα DTPA.
- Οι Bollag και Czaban, το 1989, εξέτασαν τις επιπτώσεις από την ύπαρξη μικροοργανισμών στην εκχύλιση του καδμίου από εδαφικά δείγματα με τη χρήση διαλύματος DTPA παρουσία διαλύματος NaOH.

1.9.4. Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Το κάδμιο στη θρέψη των φυτών: Το κάδμιο αποτελεί ένα αθροιστικό δηλητήριο για τα ζώα και τον άνθρωπο και για αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητά του σε φυτά και σε φυτικές τροφές. Σε περιοχές ρυπασμένες, το κάδμιο είναι διαθέσιμο στα φυτά, τόσο από το έδαφος, όσο και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin *et al.*, 1999). Το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσουν τα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης (Cunningham *et al.*, 1975; Baszynski *et al.*, 1980). Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton *et al.*, 1986). Οι Kloke και συνεργάτες το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου

στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Τα συμπτώματα εκείνα τα οποία παρουσιάζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι τα εξής: καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων-καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων.

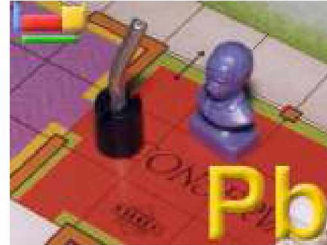
β. Πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά: Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε pH από 4,5 μέχρι 5,5. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων (Chaney and Hornick, 1977; Babich and Stotzky, 1978). Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται κατά 0,14 Volt, η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι. *Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες όμως που η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή.* Το πιο σημαντικό βιοχημικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουλφιδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων (Lande-Hesse *et al.*, 1994). Επίσης, το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες. Ο Dabin και συνεργάτες το 1978 και ο Braude και συνεργάτες, το 1980, ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα των φυτών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην αναπαραγωγή. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων. Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker, το 1985, απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε μονοξειδίο του αζώτου.

1.10. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος δεν αποτελεί απαραίτητο, αλλά ούτε και ωφέλιμο στοιχείο για τα ζώα και τα φυτά.

Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος είναι ένα επικίνδυνο δηλητήριο για τον άνθρωπο και κυρίως για τα νεαρά άτομα, τα οποία αποτελούν ιδιαίτερα ευαίσθητη ομάδα. Οι Wixson και Davies, το 1994, υποστήριξαν ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στην συγκέντρωση του μολύβδου που βρέθηκε στο αίμα ανήλικων παιδιών, με την συγκέντρωση του μολύβδου που υπάρχει στο έδαφος στο οποίο παίζουν.



Εικόνα 1.6. Σύμβολο, απεικόνιση και θέση του Pb στον Περιοδικό Πίνακα.

(www.webelements.com)

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μη ρυπασμένα εδάφη σε συγκεντρώσεις $<20\text{mg Pb kg}^{-1}$ εδάφους, αλλά έχουν αναφερθεί πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής στο περιβάλλον συγκρινόμενος με άλλους ρύπους. Έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα.

1.10.1. Προέλευση του μολύβδου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του μολύβδου: Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του μολύβδου στα κρυσταλλικά πετρώματα είναι 16 mg Pb kg^{-1} πετρώματος. Ο Nriagu το 1978, υπολόγισε ότι η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στο γαύρο είναι $1,9\text{ mg Pb kg}^{-1}$ ορυκτού, στον ανδεδίτη $8,3\text{ mg Pb kg}^{-1}$ ορυκτού και στο γρανίτη $22,7\text{ mg Pb kg}^{-1}$ ορυκτού. Τα στοιχεία αυτά φανερώνουν την τάση του μολύβδου να συγκεντρώνεται σε ορυκτά τα οποία περιέχουν πυρίτιο. Ο μόλυβδος, επίσης, παρουσιάζει αυξημένη τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο. Για το λόγο αυτό συγκεντρώνεται σε τμήματα των ορυκτών όπου επικρατεί το θείο. Το πιο διαδεδομένο άλλωστε, ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης (PbS). Σε μεγάλες επίσης, συγκεντρώσεις παρουσιάζεται ο μόλυβδος σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως είναι οι σχιστόλιθοι. Οι σχιστόλιθοι είναι πλούσιοι σε οργανική ουσία και σε σουλφίδια (Meyers *et al.*, 1992) και παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μολύβδου $>23\text{ mg Pb kg}^{-1}$ πετρώματος. Σε επιφανειακά εδάφη (0-15cm) στην Αγγλία και στην Ουαλία (Davies, 1983), βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα σε μόλυβδο κυμαίνεται από 15 μέχρι 106 mg Pb kg^{-1} εδάφους με γεωμετρικό μέσο 42 mg Pb kg^{-1} εδάφους.

Ο μόλυβδος απαντάται κυρίως ως ιόν με τη μορφή του Pb^{2+} , αλλά και ως Pb^{4+} . Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης τα σουλφίδια του μολύβδου, σιγά-σιγά οξειδώνονται και σχηματίζουν ανθρακικά άλατα. Επίσης, είναι δυνατό τα ιόντα του μολύβδου να ενσωματωθούν σε ορυκτά της αργίλου, σε οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, καθώς και στην οργανική ουσία του εδάφους.

β. Προσθήκη μολύβδου από ατμοσφαιρική απόθεση: Οι Sposito και Page, το 1984, ανέφεραν ότι οι αέριες αποθέσεις του μολύβδου από τον αέρα στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους ανέρχονται σε 0,4g Pb ανά εκτάριο το χρόνο στο Νότιο Πόλο, σε 7,2g Pb ανά εκτάριο το χρόνο στο βορειοδυτικό Καναδά και σε 6,3 g Pb ανά εκτάριο το χρόνο στο βόρειο Michigan στις Η.Π.Α. Οι ερευνητές Hilbebrand, το 1974, Olson και Skogerboe το 1975, Harmesen, το 1977 και οι Zimdahl και Hassett το 1977, υποστήριξαν ότι οι σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης του μολύβδου είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης. Οι μορφές με τις οποίες ο μόλυβδος βρίσκεται στο περιβάλλον είναι οι εξής: PbS, PbO, PbSO₄ και PbO. PbSO₄.

Επίσης, ο μόλυβδος βρίσκεται στις εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως: PbBr₂, PbBrCl, Pb(OH)Br και (PbO)₂PbBr₂. Η εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μολύβδου είναι δυνατό επίσης να παρατηρηθεί. Ωστόσο όμως, τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξειδία, ανθρακικά και θειούχα άλατα του μολύβδου. Οι διαδικασίες μεθυλίωσης του μολύβδου οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά, είτε βιολογικά, είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης γιατί εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις του μολύβδου, όπως είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τατρααιθυλιούχος μόλυβδος. Οι ενώσεις αυτές για δεκαετίες αποτελούσαν τις σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης των εδαφών που βρίσκονταν κοντά σε δρόμους με τροχοφόρα. Οι ερευνητές Cannon και Bowels, το 1962, απέδειξαν ότι γρασίδι ακόμη και σε απόσταση 152m από δρόμο ταχείας κυκλοφορίας στο Denver, Colorado, ήταν ρυπασμένο με μόλυβδο. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξε και ο Chow, το 1969, σε εδαφικά δείγματα και σε δείγματα από γρασίδι, από τη Maryland χρησιμοποιώντας ισότοπα του μολύβδου.

γ. Προσθήκη μολύβδου από γεωργικές δραστηριότητες: Οι ερευνητές Frank και συνεργάτες, το 1976 και οι Merry και συνεργάτες το 1983, υποστήριξαν ότι ο αρσενικικός μόλυβδος χρησιμοποιήθηκε στα οπωροφόρα δέντρα, με αποτέλεσμα τα εδάφη να έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου. Η χρήση των σπρέι αυτών τα τελευταία χρόνια ελαττώθηκε λόγω της χρησιμοποίησης των οργανικών παρασιτοκτόνων.

δ. Προσθήκη μολύβδου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού: Κατά τις κατεργασίες που πραγματοποιούνται στο βιολογικό καθαρισμό, τα βιομηχανικά απόβλητα συσσωρεύονται στον ίδιο χώρο με τους μεταλλικούς ρύπους, με αποτέλεσμα αυτοί να

δεσμεύονται από την οργανική ύλη με τη μορφή συμπλόκων ενώσεων. Ο Sommers το 1977, ανέφερε ότι η συγκέντρωση του μολύβδου σε δείγματα λάσπης βιολογικού καθαρισμού από οκτώ πολιτείες των Η.Π.Α. κυμαίνονταν από 545 μέχρι 7431 mg Pb kg⁻¹ ξηρού υλικού.

1.10.2. Χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος

Ο μολύβδος συσσωρεύεται κυρίως στον επιφανειακό ορίζοντα των εδαφών. Ο Launamma, το 1956, παρατήρησε το φαινόμενο αυτό σε μελέτη εδαφικών δειγμάτων από επιλεγμένες περιοχές της Φιλανδίας. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των ερευνητών Wrigth και των συνεργατών του, το 1955, σε πειράματα που πραγματοποίησαν στον Καναδά. Το γεγονός ότι ο μολύβδος συσσωρεύεται στον επιφανειακό ορίζοντα συνδέεται με το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο βάθος υπάρχει οργανική ουσία η οποία και δεσμεύει το μέταλλο δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα (Swaine, 1962; Berrow and Mitchell, 1980; Merry *et al.*, 1983; Friedland *et al.*, 1984; Pinheiro *et al.*, 1994). Με βάση τις παραπάνω εργασίες ο μολύβδος εμφανίζεται σχεδόν ακίνητος, οπότε και δεν είναι δυνατό να μεταφερθεί σε χαμηλότερους εδαφικούς ορίζοντες με έκπλυση. Οι Korte και συνεργάτες, το 1976, πραγματοποίησαν έκπλυση 11 εδαφικών δειγμάτων με διάλυμα το οποίο περιείχε επισημασμένο μολύβδο. Σε όλες τις περιπτώσεις ο μολύβδος παρουσιάστηκε ακίνητος, εκτός από μία περίπτωση εδαφικού δείγματος Ultisol, με μηχανική σύσταση πηλοαμμώδη και πολύ χαμηλή τιμή της CEC (<2 cmol_c kg⁻¹ εδάφους).

Οι Santillan-Medrano και Jurinak, το 1975, υποστήριξαν ότι σε μη αλκαλικά εδάφη η διαλυτότητα του μολύβδου ρυθμίζεται από τις ενώσεις Pb(OH)₂, Pb₃(PO₄)₂, Pb₅(PO₄)₂OH, ενώ σε αλκαλικά εδάφη από το σχηματισμό της ένωσης PbCO₃. Κατά την εκπομπή καυσαερίων από οχήματα τα οποία χρησιμοποιούν βενζίνη με πρόσθετα μολύβδου, παράγονται οι ενώσεις PbBr₂, PbBrCl, Pb(OH)Br, (PbO)₂PbBr₂ και (PbBrO)₂PbBrCl (Terhaar και Boyard, 1971). Το 1984, οι Khan και Frankland, σε ρυπασμένα εδάφη προσδιόρισαν τις ενώσεις PbCl₂ και PbO. Επιπλέον υποστήριξαν ότι μέσα σε μία ώρα οι ενώσεις του μολύβδου που είναι υδατοδιαλυτές μπορούν να μετατραπούν σε μορφές λιγότερο διαλυτές (εκχυλίσιμες με διάλυμα EDTA).

Οι σημαντικότεροι εδαφικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κινητικότητα ή την συγκράτηση του μολύβδου από τη στερεή φάση του εδάφους, είναι το pH και η CEC. Η επίδραση της οργανικής ουσίας στην συγκράτηση του μολύβδου είναι σημαντικότερη σε σχέση με την καταβύθισή του ως ανθρακικό άλας ή την προσρόφησή του από τα ένυδρα οξείδια (Ainsworth *et al.*, 1994). Οι Farrah και Pickering, το 1977, συζήτησαν για τους πιθανούς μηχανισμούς προσρόφησης του μολύβδου από τον μοντοριλλονίτη με διαδικασίες ιονανταλλαγής, ενώ από τον καολινίτη και τον ιλίτη ο μολύβδος προσροφάται

ανταγωνιστικά. Ο Garcia-Miragaya, το 1984, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε εδάφη τα οποία βρίσκονταν δίπλα σε δρόμους ποσοστό μικρότερο του 0,7% του μολύβδου ήταν σε ανταλλάξιμη μορφή, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό, ήταν δεσμευμένο με την οργανική ουσία του εδάφους. Το 1975, οι Hildebrand και Blum ανέφεραν ότι σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του μολύβδου στο έδαφος παίζουν τα χουμικά και φουλβικά οξέα και ιδιαίτερα οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Το 1972, η Kabata προσδιόρισε συγκέντρωση μολύβδου στο εδαφικό διάλυμα ίση με 10^{-7} M, μετά από φυγοκέντριση. Το 1975, οι Bradford και συνεργάτες σε 68 εδαφικά δείγματα στην Καλλιφόρνια των Η.Π.Α. προσδιόρισαν συγκέντρωση μολύβδου ίση με 10^{-9} M. Η συσσώρευση του μολύβδου στην επιφάνεια των εδαφών έχει μεγάλη οικολογική σημασία, γιατί ο μόλυβδος επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα στα εδάφη. Ο Tyler το 1975, οι Hughes και συνεργάτες, το 1980 και ο Woytowicz το 1980, απέδειξαν ότι αυξημένα επίπεδα μολύβδου στο έδαφος είναι δυνατό να περιορίσουν την ενζυμική δράση των μικροοργανισμών.

1.10.3. Μέθοδοι προσδιορισμού του μολύβδου στο έδαφος

- Ολική ποσότητα του μολύβδου στο έδαφος : Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων: HCl, HNO₃, HF.
- Ολική ποσότητα του μολύβδου στο έδαφος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του μολύβδου που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα): Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης. Χρησιμοποιείται μίγμα οξέων: HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό νερό).
- Ολική ποσότητα του μολύβδου στο έδαφος: Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος με μίγμα οξέων: HCl, HNO₃ και HClO₄. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό των εκχυλίσμων ποσοτήτων του μολύβδου χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα :

- 2,5% οξικό οξύ (Alloway and Davies, 1971)
- Διαλύματα HNO₃ από 0,01N μέχρι 1N. Ανάμιξη με CH₃COONH₄ 1N (John, 1972).
- Διάλυμα EDTA 0,005M (pH=7), BaCl₂ 0,5M, 2,5% κ.ο. οξικού οξέος (Jones, 1973).
- Διάλυμα CaCl₂ 0,1M; Διάλυμα οξικού αμμωνίου 1M (McLean, 1982).
- Διάλυμα HCl 0,1N; EDTA 0,1N; MgCl₂ 2N
- Διάλυμα οξικού αμμωνίου 1M; Διάλυμα EDTA 0,02M

1.10.4. Ο μόλυβδος στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Ο μόλυβδος στη θρέψη των φυτών: Αν και ο μόλυβδος έχει ανιχνευθεί σε πλήθος φυτών δε φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό τους. Τα 1972 οι Broger και συνεργάτες, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μόλυβδος είναι ιδιαίτερα τοξικός στα φυτά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 6 mg Pb kg^{-1} ξηρής ουσίας. Έχει καθοριστεί από πολλούς ερευνητές ένα αρκετά μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων του μολύβδου που είναι τοξικός για τα φυτά ($30\text{-}300 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ξηρής ουσίας) (Bergmann and Cumakov, 1977; Davis *et al.*, 1978). Τοξικά συμπτώματα που εμφανίζονται στα φυτά λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του μολύβδου, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν. Τα χαρακτηριστικά συμπτώματα είναι: σκούρο πράσινο χρώμα στα φύλλα, μάρανση των παλαιότερων φύλλων, παρεμπόδιση στην ανάπτυξη του φυλλώματος και καφέ κοντές ρίζες.

β. Πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά: Ο Zimdahl, το 1975 και ο Hughes και συνεργάτες, το 1980, υποστήριξαν ότι η απορρόφηση του μολύβδου από τις ρίζες είναι παθητική διαδικασία. Ο Isermann, το 1977, υποστήριξε ότι παρόλο που ένα ποσοστό της ποσότητας του μολύβδου που αποτίθεται στα φύλλα είναι δυνατό να απομακρύνεται με ξέπλυμα, ένα μέρος του συγκρατείται από τα κύτταρα των φύλλων. Το 1983, οι Diehl και συνεργάτες, ανακάλυψαν ότι οι τετραακυλιωμένες ενώσεις του μολύβδου εύκολα μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτές ενώσεις οι οποίες μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά. Οι Wilson και Cline, το 1966, μελέτησαν την προσρόφηση του ισοτόπου ^{210}Pb σε καλλιέργεια Burley και απέδειξαν ότι μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό ίσο με 0,003 μέχρι 0,005% του ολικού μολύβδου που βρίσκεται στο έδαφος προσλαμβάνεται από τα φυτά. Ο Zimdahl, το 1975, απέδειξε ότι ποσοστό ίσο με 3% του μολύβδου που βρίσκεται στις ρίζες μετακινείται προς το βλαστό.

Αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου στα φυτά είναι δυνατό να παρεμποδίσουν διαδικασίες όπως τη μίτωση, τη φωτοσύνθεση και την πρόσληψη νερού από το ριζικό σύστημα του φυτού. Η παρεμπόδιση τόσο της φωτοσύνθεσης, όσο και της αναπνοής οφείλονται στην παρεμπόδιση διεξαγωγής των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Αρκετά φυτικά είδη είναι δυνατό να αναπτύξουν μηχανισμούς άμυνας απέναντι σε αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου. Το 1978, οι Lane και συνεργάτες, υποστήριξαν ότι ο μόλυβδος είναι δυνατό να συνδεθεί στενά με την κυτταροπλασματική μεμβράνη των φυτικών κυττάρων. Με τον τρόπο αυτό τα είδη που είναι ανθεκτικά στις συγκεντρώσεις μολύβδου, μπορούν να δεσμεύσουν και να αδρανοποιήσουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου.

1.11. Καπνός

1.11.1. Γενικά για την καλλιέργεια του καπνού

Ο καπνός κατάγεται από την Αμερική. Οι ναύτες του Κολόμβου σε μια συγκέντρωση ιθαγενών πρωτο αντίκρυσαν το φυτό του καπνού και είδαν τα φύλλα του να χρησιμοποιούνται για κάπνισμα. Οι Ισπανοί άρχισαν να καλλιεργούν τον καπνό στην Αϊτή, το 1531, από σπόρο που πήραν από το Μεξικό. Το 1580 ο καπνός καλλιεργήθηκε στην Κούβα και κατόπιν στη Βραζιλία. Το 1519 τα φύλλα του καπνού μεταφέρθηκαν στην Ευρώπη. Το 1560 στη Γαλλία, Πορτογαλία και Ισπανία, μεταφέρθηκε ο σπόρος του καπνού και άρχισε η καλλιέργειά του.



Εικόνα 1.7. Ιθαγενείς που χρησιμοποιούν τα φύλλα του καπνού για κάπνισμα
(www.coresta.org)

Στην Ελλάδα, ο καπνός πρωτοήρθε (περιοχή Θεσσαλονίκης) το 1589. Επίσημα στοιχεία για τον καπνό υπάρχουν από το 1860. Ο καπνός αποτελεί βασικό γεωργικό προϊόν, με κοινωνική και οικονομική σημασία και ιστορικές ρίζες στην παράδοση του τόπου (Βασιλειάδης, 1996). Καλλιεργείται σε έκταση περίπου 750.000 στρεμμάτων, με συνολική παραγωγή 120.000-160.000 τόνων το χρόνο.

Τα καλλιεργούμενα καπνά παγκοσμίως κατατάσσονται σε κλάσεις και τύπους, με βάση διάφορα κριτήρια. Τα κυριότερα από τα κριτήρια αυτά είναι: ο τρόπος με τον οποίο αποξηραίνονται τα καπνά, η βιομηχανική χρήση τους και η περιοχή στην οποία παράγονται. Με βάση τη μέθοδο αποξήρανσής τους, ταξινομούνται σε κλάσεις και τύπους (Γαλόπουλος, 1996): **Κλάση:** Ομάδα καπνών με τα ίδια γνωρίσματα που οφείλονται στην ποικιλία, στις εδαφοκλιματικές συνθήκες και στις μεθόδους καλλιέργειας, συλλογής και αποξήρανσης. **Τύπος:** Ομάδα καπνών μέσα στην κλάση που έχουν ίδια χαρακτηριστικά (χημικά, φυσικά κ.ά.), ποιότητα, χρώμα και μορφολογία.

Πίνακας 1.3. Κατάταξη των καλλιεργούμενων καπνών σε κλάσεις και τύπους με βάση τη μέθοδο αποξήρανσής τους (Γαλόπουλος, 1996)

Κλάση	Τύπος	Χρήση
1) Ηλιοαποξηραινόμενα (Sun-cured) Καπνά που αποξηραίνονται στον ήλιο	Ανατολικά Virginia	Τσιγάρα Καπνός πίπας
2) Θερμοαποξηραινόμενα (Flue-Cured)	Virginia	Τσιγάρα

Καπνά που αποξηραίνονται σε ειδικούς κλιβάνους με θερμότητα.	Amarello	Καπνός πίπας
3) Αεροξηραίνόμενα (Air-Cured)	Burley	Τσιγάρα
Καπνά που αποξηραίνονται στον αέρα και κάτω από σκιά.	Maryland	Πούρα
4) Fire-Cured	Virginia	Καπνός πίπας
Καπνά που αποξηραίνονται με φωτιά		Μασήματος, πρέζας
5) Cigar-Wrapper	Καπνά	
Καπνά που αποξηραίνονται στον αέρα	περιτυλίγματος	Πούρα
	πούρων	
6) Cigar-Filler	Καπνά	Πούρα
Καπνά που αποξηραίνονται στον αέρα	γεμίσματος	Πούρα
	πούρων	

Από τους παραπάνω τύπους καπνού σήμερα στη χώρα μας καλλιεργούνται οι τύποι Ανατολικά, Virginia που ξηραίνονται με θερμότητα και Burley. Η συμμετοχή στην παραγωγή κατά τύπο είναι κατά μέσο όρο: Ανατολικά καπνά 65%, Virginia 25% και Burley 10%.

1.11.2. Κλίμα – Έδαφος - Λίπανση του καπνού

Ο καπνός, αν και είναι φυτό που κατάγεται από τροπικά κλίματα, σήμερα καλλιεργείται σε ποικιλία εδαφοκλιματικών συνθηκών (Τσοτσόλης, 1996).

Από την άποψη του κλίματος οι καλλιεργούμενοι τύποι καπνού στην Ελλάδα, προτιμούν θερμοκρασίες από 15 μέχρι 35 ° C, με άριστη θερμοκρασία για την ανάπτυξη τους 26-27 ° C. Ο καπνός επίσης είναι ανθεκτικός στη ξηρασία. Για να επιτευχθεί, όμως, καλή ποιότητα, πρέπει να υπάρχει ικανοποιητικό ποσοστό υγρασίας, την οποία χρειάζονται περισσότερο τα καπνά Virginia και Burley και λιγότερο τα Ανατολικά.

Κανένας τύπος καπνού δεν πρέπει να καλλιεργείται σε ακραίες περιπτώσεις αμμωδών ή συνεκτικών εδαφών, όπως και σε εδάφη αλατούχα ή αλκαλιωμένα. Τα Ανατολικά καπνά αξιοποιούν καλύτερα εδάφη χαμηλής γονιμότητας έως άγονα, τα οποία βρίσκονται σε λοφώδεις και ημιορεινές περιοχές με ποικίλη μηχανική σύσταση. Τα καπνά Virginia αναπτύσσονται καλύτερα σε εδάφη αρδευόμενα, που στραγγίζουν καλά και είναι φτωχά σε άζωτο και οργανική ουσία. Τα καπνά Burley προτιμούν εδάφη συνεκτικά, αρδευόμενα, γόνιμα, πλούσια σε οργανική ουσία, τα οποία στραγγίζουν καλά.

1.11.3. Περιγραφικά χαρακτηριστικά του καπνού.

Ανατολικά καπνά (Γαλόπουλος, 1996). Τα Ανατολικά καπνά αποτελούν την παλαιότερη και κυριότερη μορφή καπνοκαλλιέργειας στην Ελλάδα. Καλλιεργούνται σε όλη σχεδόν την ηπειρωτική Ελλάδα και αξιοποιούν κατά τον καλύτερο τρόπο το εδαφοκλιματικό περιβάλλον. Χρησιμοποιούνται όπως τα Virginia και τα Burley για την παρασκευή τσιγάρων. Ως Ανατολικά καπνά χαρακτηρίζονται μικρόφυλλες ποικιλίες οι οποίες καλλιεργούνται σε συνθήκες ξηροθερμικού κλίματος και φτωχού ως μέτριας γονιμότητας εδάφους. Τα φύλλα τους αποξηραίνονται στον ήλιο και αποκτούν κίτρινο έως ερυθρωπό ή σκούρο χρωματισμό.

Τα καπνικά χαρακτηριστικά τους είναι ευγενή. Κατατάσσονται σε τρεις εμπορικές κατηγορίες: αρωματικά, γεύσεως και ουδέτερα.

Καπνά Αρωματικά: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ευγενή αρωματικά καπνά της Ελλάδας, όπως: *Μπασμάς Ξάνθης, Μπασμάς Μακεδονίας και Ζίχνα.*

Μπασμάς Ξάνθης: Ποικιλία ψηλόσωμη, μικρόφυλλη, άμισχη και πρώιμη στην ωρίμανση. Έχει φύλλα ελλειπτικά, μέσου πλάτους προς πλατιά, λεπτά, με περιφέρεια κυματοειδή και έλασμα πτυχωτό, με βάση ευρεία, κορυφή σχεδόν στρογγυλή, με λεπτό ιστό, λεπτή κεντρική νεύρωση και πολλές δευτερεύουσες νευρώσεις. Έχει ταξιανθία μικρή και σχεδόν σφαιρική. Είναι ποικιλία ανθεκτική στην ξηρασία και συνιστάται για εδάφη φτωχά και ορεινά. Δίνει ξηρό προϊόν άριστης ποιότητας, με έντονο ευγενές άρωμα. Καλλιεργείται στη Θράκη, στη Δυτική και Κεντρική Μακεδονία και σε μικρότερη έκταση στη Θεσσαλία, σε συνολική έκταση 139.900 στρεμμάτων περίπου και με ετήσια παραγωγή 15.260 τόνους περίπου.

Καπνά Γεύσεως ή Βασικά: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα εκλεκτά καπνά γεύσεως της Ελλάδας, όπως: *Κατερίνη και παρεμφερείς ποικιλίες (Σαμψούς και Μπασή-Μπαγλή) και τα ηλιοαποξηραίνόμενα (Τσεπέλια Αγρινίου, Μαύρα Θεσσαλίας, Μαύρα Υπάτης και Μαύρα Άργους).*

Καπνά Ουδέτερα ή Γεμίματος: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν: *Κλασσικά Καμπά-Κουλάκ και παρεμφερή (Κλασσικά Καμπά-Κουλάκ Μακεδονίας, Καραζόβας, Κοντούλα, Μαύρα Ελασσόνας, Μυρωδάτα Αγρινίου και τα Ζιχνομυρωδάτα) και τα ηλιοαποξηραίνόμενα (Μυρωδάτα Σμύρνης, Τραπεζούς, η Φ/1, τα Θεσσαλίας Κ63, τα Μη Κλασσικά Καμπά Κουλάκ Μακεδονίας και τα Δυτικής Μακεδονίας Κ63).*

Ελασσόνα: Είναι ποικιλία ψηλόσωμη, μετριόφυλλη, άμισχη και πυκνόφυλλη. Όψιμη στην εξέλιξη, άριστη στην ανάπτυξη και ευπαθής στο ωίδιο του καπνού. Έχει φύλλα ελλειπτικά, μέσου πλάτους, λεπτά, με επιφάνεια λεία, έλασμα πτυχωτό, κορυφή σχεδόν στρογγυλή, λεπτή κεντρική νεύρωση και λεπτό ιστό. Η ταξιανθία είναι διακλαδιζόμενη. Δίνει ξηρό προϊόν ουδέτερο, καλής ποιότητας, ανοιχτόχρωμο, λεπτόφυλλο, γνωστό και ως Μαύρα Ελασσόνας. Καλλιεργείται σε εδάφη μέσης ως ελαφριάς σύστασης, μέτριας ως καλής γονιμότητας. Καλλιεργείται στους νομούς Λάρισας (περιοχή Ελασσόνας κυρίως), Τρικάλων, Καρδίτσας και Μαγνησίας (περιοχή Αλμυρού). Επίσης, στους νομούς Γρεβενών, Κοζάνης και Καστοριάς. Η έκταση στην οποία καλλιεργείται ανέρχεται σε 38.200 στρέμματα περίπου με ετήσια παραγωγή 8.220 τόνους περίπου.

Καπνά Virginia (Λόλας, 1996). Τα καπνά Virginia αντιπροσωπεύουν σήμερα το 50% της παγκόσμιας παραγωγής καπνού και αποτελούν το σπουδαιότερο καπνό της

καπνοβιομηχανίας σε όλο τον κόσμο. Αποτελούν το σύνολο του μίγματος (blend) του αγγλικού τύπου τσιγάρων, το 48% του αμερικανικού και τη βάση του μίγματος για τα περισσότερα είδη τσιγάρων.

Στην Ελλάδα τα καπνά Virginia είναι δεύτερα σε σπουδαιότητα (μετά τα Ανατολικά). Καλλιεργούνται στη Στερεά Ελλάδα, στη Θεσσαλία, στη Μακεδονία, στη Θράκη, στην Πελοπόννησο και στην Ήπειρο. Αποξηραίνονται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (5-7 ημέρες), σε ειδικά ξηραντήρια. Οι ποικιλίες καπνών Virginia χαρακτηρίζονται από φυτά μεγάλωσωμα, παχύκορμα και παχύσωμα, με σχήμα κωνικό. Έχουν 20-26 φύλλα μεγάλα, μήκους περίπου 55cm, πλάτους 25-30cm, με βάση στενή και άμισχη και κορυφή οξεία. Η ταξιανθία είναι ογκώδης, αραή, εξέρχει από τα κορυφόφυλλα και έχει άνθη μεγάλα, επιμήκη και ροδόχροα. Ευδοκιμούν σε εδάφη αμμώδη, πηλοαμμώδη ή αμμοπηλώδη, που στραγγίζουν καλά, είναι μέτριας γονιμότητας και φτωχά σε οργανική ουσία.

Τα καπνά Virginia περιλαμβάνουν τις εξής ποικιλίες: *VE 9, NK 3, NC 82, KN 1, VE 2, MCNAIR 373, C 371, Virginia Γίγας*.

Καπνά Burley (Γαλόπουλος, 1996). Τα καπνά Burley σήμερα στη χώρα μας αντιπροσωπεύουν περίπου το 10% της ελληνικής παραγωγής καπνού. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή τσιγάρων. Αποξηραίνονται στον αέρα σε ξηραντήρια ειδικής κατασκευής με ρυθμιζόμενα ανοίγματα, που παρέχουν τη δυνατότητα εξασφάλισης κατάλληλων συνθηκών υγρασίας και αερισμού και διατίθενται στο εμπόριο πριν υποστούν φυσική ζύμωση. Καλλιεργούνται στη Μακεδονία, στο νομό Πέλλας (περιοχή Γιαννιτσών), στο νομό Ημαθίας, στο νομό Δράμας και Καβάλας (περιοχή Τεναγών Φιλίππων). Ακόμη, καλλιεργούνται στη Θεσσαλία, στο νομό Καρδίτσας. Καλλιεργούνται σε έκταση 36.800 στρεμμάτων περίπου και με απόδοση 12.400 τόνων.

Οι ποικιλίες καπνών Burley, χαρακτηρίζονται από φυτά μεγάλωσωμα (ύψους 1,8 μέχρι 2 μέτρων), παχύκορμα και παχύσωμα, σχήματος κωνικού. Έχουν 20-25 μεγάλα φύλλα, λογχοειδή, μήκους μεγαλύτερου των 50cm και πλάτους 20-30cm, με βάση άμισχη, μάλλον στενή, περιφέρεια λεία ή πτυχωτή και κορυφή οξεία. Το χρώμα των νευρώσεων των φύλλων και του στελέχους είναι λευκοκίτρινο (χαρακτηριστικό γνώρισμα). Η ταξιανθία είναι μετρίου μεγέθους, εξέρχει από τα κορυφόφυλλα και έχει άνθη μετρίου μεγέθους, επιμήκη, με κάλυκα λευκοκίτρινο και στεφάνη ρόδινη. Καλλιεργούνται σε εδάφη γόνιμα, πλούσια σε οργανική ουσία, ιλοπηλώδη ή αργίλλοαμμώδη που στραγγίζουν καλά. Έχουν μεγάλες απαιτήσεις σε νερό και λίπανση. Τα καπνά Burley περιλαμβάνουν τις εξής ποικιλίες: *B 12 E* και *B-S2*.

1.11.4. Τα βαρέα μέταλλα στον καπνό: Ο καπνός είναι φυτό το οποίο μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές σχετικά με την περιεκτικότητά του σε στοιχεία. Πολλά από τα στοιχεία είναι απαραίτητα για την ομαλή ανάπτυξή του (ιχνοστοιχεία). Παρόλα αυτά ο συγκεκριμένος ρόλος καθενός από αυτά ακόμη δεν είναι πλήρως κατανοητός. Τα φυτά του καπνού καλλιεργούνται σε ποικίλες περιοχές του κόσμου, κάτω από διαφορετικές κλιματικές, εδαφολογικές και καλλιεργητικές συνθήκες.

Με τη χρησιμοποίηση αναλυτικής τεχνικής με νετρονική ενεργοποίηση, ανιχνεύθηκε πλήθος στοιχείων στον καπνό: Al, As, Ba, Be, B, Br, Cd, Cs, Cl, Cr, Co, Cu, F, Au, I, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Pt, Po, Ra, Se, Si, Ag, Na, Sr, S, Te, Sn, Ti, V, Zn (Isakander *et al.*, 1986; Gondola and Kadar, 1995).

α. Ο χαλκός στον καπνό: Το 1961 οι Collings και συνεργάτες προσδιόρισαν την συγκέντρωση του χαλκού σε θερμοαποξηραίνόμενα καπνά και βρήκαν ότι κυμαίνεται από 14,9 μέχρι 21,1 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Η χρήση του θειικού χαλκού, τόσο στο έδαφος, όσο και με ψεκασμό στο φύλλο, προκάλεσε αύξηση του «σώματος» του φύλλου και ελάττωσε τον κίνδυνο καψίματος σε εποχές έντονης ξηρασίας και σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας (Russell and Manns, 1934). η προσθήκη θειικού χαλκού βοήθησε στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος του καπνού (Manns *et al.*, 1936). Ωστόσο, όμως υπερβολικά μεγάλες ποσότητες θειικού χαλκού, προκάλεσαν αναστολή της ανάπτυξης του φυτού. Το 1953, οι Brown και Steinberg έδειξαν ότι η προσθήκη θειικού χαλκού, προκάλεσε αύξηση στην ποσότητα της νικοτίνης. Παράλληλα, όμως προκλήθηκε ελάττωση της οξειδάσης του ασκορβικού οξέος, που βρίσκεται στα φύλλα του καπνού.

Το 1980 ο Wen μελέτησε την κίνηση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα και τη δυνατότητα πρόσληψής του από τον καπνό. Εξετάστηκαν εδάφη με διαφορετική κοκκομετρική σύσταση, τα οποία κατεργάστηκαν με διαλύματα συγκέντρωσης 0,25, 50, 100 και 200 mg L⁻¹ Cu. Ο χαλκός συσσωρεύτηκε στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους (0-20cm) σε συγκεντρώσεις 400-500 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους, ενώ σε βάθος μεγαλύτερο των 20cm η συγκέντρωση του χαλκού παρουσιάστηκε μικρότερη των 50 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Τόσο η οριζόντια, όσο και η κατακόρυφη κίνηση του χαλκού διέφερε ανάλογα με την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους και το χρόνο. Γενικά ο χαλκός φάνηκε ακίνητος και προς τις δύο κατευθύνσεις (Le Riche and Weir, 1963; Miner *et al.*, 1997).

Παρόλο που η προσθήκη του χαλκού έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην ανάπτυξη και στην ποιότητα του καπνού, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων χαλκού στην καλλιέργεια του καπνού δεν ενδείκνυται, ούτε με τη μορφή μεμονομένων ενώσεων του

χαλκού, αλλά ούτε και με τη μορφή μίγματος με άλλες ενώσεις. Η χρήση του επιβάλλεται μόνο στις περιπτώσεις εκείνες που παρατηρούνται ελλείψεις του στοιχείου αυτού.

β. Ο ψευδάργυρος στον καπνό: Η μέση περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο ορισμένων εμπορικών τύπων καπνού είναι από 51 μέχρι 84 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Ward, 1941). Φυτά καπνού τα οποία προσλαμβάνουν ποσότητες μικρότερες από 0,0005 mg L⁻¹ Zn από το θρεπτικό διάλυμα παρουσιάζουν συμπτώματα τροφопενίας ψευδαργύρου που είναι τα εξής: Κατάπαυση της μεριστοματικής δραστηριότητας, τόσο στα ριζικά τριχίδια, όσο και στο κάμβιο, νέκρωση των ιστών των φύλλων και πρόωρη ωρίμανση των ιστών. Μικρά ογκίδια παρουσιάζονται πίσω από τα αναπτυσσόμενα άκρα των ριζών. Συμπτώματα τοξικότητας ψευδαργύρου στον καπνό δεν παρουσιάζονται κατά το αρχικό στάδιο ανάπτυξης του φυτού (McMurtey, 1952; Carlton, 1954).

Τα συμπτώματα της τοξικότητας του ψευδαργύρου είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν ταχύτατα με προσθήκη ικανοποιητικής ποσότητας ψευδαργύρου στο φυτό. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι με προσθήκη ψευδαργύρου σε φυτά καπνού, μέσα σε δύο μόνο ημέρες, παρατηρήθηκε στα φυτά του καπνού, τόσο αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, όσο και αύξηση της ανάπτυξης (Soon and Bates, 1982). Η οσμωτική πίεση στις κορυφές των φυτών αυξήθηκε από 5 σε 9 atm. Πριν την εμφάνιση όμως τροφопенίας ψευδαργύρου στο φυτό, παρουσιάστηκε ελάττωση στην παραγωγή της αυξίνης. Με προσθήκη ψευδαργύρου στο θρεπτικό διάλυμα η παραγωγή αυξίνης ήταν άμεση. Ο ψευδάργυρος επίσης είναι απαραίτητος για τη σύνθεση του αμινοξέος Τρυπτοφάνη, αλλά και για την ενεργοποίηση της σύνθεσης του καροτενίου (Tsui, 1948). Ο Mothes, το 1964, μελέτησε την επίδραση του ψευδαργύρου στη σύνθεση της νικοτίνης. Οι ερευνητές Deschreider και Van Coillie, το 1952, απέδειξαν ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην προσλαμβανόμενη ποσότητα του ψευδαργύρου και στην ποσότητα της χλωροφύλλης που συντίθεται από τον καπνό.

Με ποσότητες ψευδαργύρου μεγαλύτερες από 100 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας δεν παρατηρήθηκαν προβλήματα τοξικότητας στον καπνό. Ωστόσο σημειώθηκε παρεμπόδιση στο σχηματισμό του ριζικού συστήματος (Banfi και Cremasoli, 1957).

γ. Το μαγγάνιο στον καπνό: Το μαγγάνιο βρίσκεται σε όλες τις ποικιλίες καπνού. Η συγκέντρωσή του κυμαίνεται από 140 μέχρι 700 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Bacot, 1960). Ο καπνός χρειάζεται το μαγγάνιο για την ομαλή ανάπτυξή του, αλλά από την άλλη πλευρά είναι ευαίσθητος σε τοξικότητες.

Τροφопенίες μαγγανίου παρουσιάστηκαν σε θερμο-αποξηρανόμενα καπνά, σε αμμώδη εδάφη τα οποία είχαν υποστεί ασβέστωση με αποτέλεσμα το pH τους να είναι

μεγαλύτερο από 6,2 (Miner *et al.*, 1997). Η προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με τη μορφή σπρέι, δεν προκάλεσε αύξηση της παραγωγής του καπνού, αλλά ούτε και σημαντική μεταβολή στην ποσότητα των αναγόντων σακχάρων ή των ολικών αλκαλοειδών που περιέχονται στον καπνό. Τα συμπτώματα της τροφοπενίας του μαγγανίου καθυστερούν να εκδηλωθούν. Εμφανίζονται σε 4 ή 5 εβδομάδες (McMurtey, 1952). Χλωρωτικά συμπτώματα παρατηρούνται ανάμεσα στα νεύρα του φύλλου, και συνεχίζονται εξωτερικά μέχρι και τη μικρότερη διακλάδωση του νευρικού συστήματος του φύλλου.

Μικρές νεκρωτικές κηλίδες, παρουσιάζονται στα χλωρωτικά φύλλα, με αποτέλεσμα να αποκτούν χρώμα λευκό ή ανοικτό καφέ. Τα χλωρωτικά συμπτώματα είναι δυνατό να αποκατασταθούν, με την προσθήκη μαγγανίου, τόσο απευθείας στο έδαφος, όσο και με τη μορφή σπρέι. Συμπτώματα τοξικότητας μαγγανίου στον καπνό, είναι δυνατό να παρουσιαστούν, όταν η συγκέντρωση του μαγγανίου στο θρεπτικό διάλυμα ξεπεράσει τα 3000 mg L⁻¹. Παρόλα αυτά η παραγωγή του καπνού δεν παρουσίασε ελάττωση, ακόμη και σε συγκεντρώσεις μαγγανίου γύρω στα 5000 mg L⁻¹ (Hiatt and Ragland, 1963).

Το μαγγάνιο κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατό να ρυθμίσει την πρόσληψη του ασβεστίου από τα φυτά (Swanback, 1939). Η ασβέστωση των εδαφών ελαττώνει τη διαλυτότητα του μαγγανίου (Murwin, 1929).

Υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου στον καπνό, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή τέφρας με πολύ πιο σκούρο χρώμα από την κανονική. Το χρώμα αυτό οφείλεται σε συγκεντρώσεις μαγγανίου μεγαλύτερες από 0,04 %. Το πρόβλημα αυτό είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί, αν διατηρηθεί σταθερή η τιμή του pH του εδάφους στην τιμή 5 (Anderson *et al.*, 1936). Όταν ο καπνός αποκτά σκούρο πράσινο χρώμα, είναι ένδειξη ότι έχει υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου, αλλά και σιδήρου. Υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου και σιδήρου, έχουν ως αποτέλεσμα να εμφανιστούν στο φυτό τροφοπενίες ασβεστίου ή/και φωσφόρου (Le Compte, 1941). Παράλληλα, υψηλές ποσότητες μαγγανίου στο φυτό, διευκολύνουν το μεταβολισμό του σιδήρου (McHargue, 1923). Τα συμπτώματα τοξικότητας μαγγανίου εμφανίζονται εντονότερα όταν οι θερμοκρασίες του εδάφους είναι χαμηλές (Lohnis, 1950).

Οι βλάβες που είναι δυνατό να συμβούν σε καπνά που αναπτύσσονται σε εδάφη με μεγάλες συγκεντρώσεις μαγγανίου, ελαττώνονται όσο γρηγορότερα απομακρυνθούν οι αυξημένες συγκεντρώσεις (McCool, 1935). Επίσης, αύξηση της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο θρεπτικό διάλυμα σε ποικιλίες τουρκικών καπνών, προκάλεσε αύξηση της συγκέντρωσης του ασκορβικού οξέος που περιέχεται στα φύλλα του καπνού (Maton,

1947). Μεγάλες ποσότητες μαγγανίου προκαλούν αναστολή της φωτοσύνθεσης, αλλά παράλληλα και αύξηση της δραστικότητας της οξειδάσης των πολυφαινολών.

Οι αλλαγές αυτές, καθώς και τα οπτικά συμπτώματα της τροφοπενίας του μαγγανίου, είναι λιγότερο σοβαρά στα φυτά τα οποία καλλιεργούνται σε περιοχές με χαμηλό σχετικό διάχυτο φως, αν και οι ρυθμοί συσσώρευσης του μαγγανίου στα φύλλα του καπνού παρουσιάζονται να μην επηρεάζονται από το φωτισμό (Nable *et al.*, 1988).

δ. Ο σίδηρος στον καπνό: Τα επίπεδα του σιδήρου στον καπνό διαφέρουν ανάλογα με το είδος του καπνού, το στάδιο ωρίμανσης, το έδαφος και τις κλιματολογικές συνθήκες στις οποίες αναπτύσσεται το φυτό. Τα θερμοαποξηραίνόμενα καπνά των Η.Π.Α. παρουσιάζουν συγκεντρώσεις σιδήρου που φτάνουν τα 1010 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας. (Bacot, 1960). Στα θερμοαποξηραίνόμενα καπνά του Καναδά, ο Ward το 1941, προσδιόρισε ότι η συγκέντρωση του σιδήρου κυμαίνεται από 110 μέχρι 320 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας, στον καπνό Burley από 200 μέχρι 650 και σε καπνά που δεν αποξηραίνονται από 260 μέχρι 1560 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Ανάμεσα στην ποσότητα του σιδήρου που περιέχεται στο φύλλο του καπνού και την ποσότητα της χλωροφύλλης, υπάρχει αναλογική σχέση. Για να αρχίσει να σχηματίζεται η χλωροφύλλη στα φύλλα θα πρέπει η ποσότητα του σιδήρου να περάσει μια ελάχιστη τιμή. Αυτό βέβαια εξαρτάται από την ποικιλία του καπνού, καθώς και τις συνθήκες ανάπτυξής του (Jacobson, 1945).

Υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου στο θρεπτικό διάλυμα ελαττώνουν την πρόσληψη νικελίου από το φυτό, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα τοξικά συμπτώματα από το νικέλιο στον καπνό (Brown and Steinberg, 1953; Day *et al.*, 1963). Η πρόσληψη του νικελίου, καθώς και η έκταση της βλάβης που είναι δυνατό να υποστεί το φυτό του καπνού από τις υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου αυξάνεται, καθώς αυξάνεται ο λόγος νικελίου-σιδήρου στο θρεπτικό διάλυμα. Το νικέλιο από την άλλη πλευρά, ελαττώνει την πρόσληψη σιδήρου από το φυτό, τόσο από τις ρίζες, όσο και από τις κορυφές του φυτού. Οι Vagera και Jilek, το 1985, μελέτησαν τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην ποσότητα του διαθέσιμου σιδήρου στο θρεπτικό διάλυμα και την ποσότητα των πρωτεϊνών που συντίθενται από το φυτό, καθώς και με την ποσότητα της υπεροξειδάσης που συντίθεται από τα φυτικά κύτταρα.

Οι Arnold και συνεργάτες, το 1987, μελέτησαν την ποσότητα του σιδήρου που προσλαμβάνεται από το φυτό, σε σχέση με τις κηλίδες καφέ χρώματος που εμφανίζονται στα φύλλα θερμοαποξηραίνόμενων καπνών που καλλιεργούνται μέσα σε θερμοκήπια. Για την πραγματοποίηση της μελέτης αυτής χρησιμοποιήθηκε ισότοπο του σιδήρου (⁵⁵Fe). Το συγκεκριμένο ισότοπο συγκεντρώνεται κυρίως στην άκρη του φύλλου και όχι στη μέση ή

σε γύρω περιοχές. Οι παραπάνω ερευνητές απέδειξαν ότι συγκεντρώσεις σιδήρου από 35 μέχρι 65 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας αρκούν για την εμφάνιση καφέ κηλίδων στα φύλλα του καπνού σε θερμοκήπια (σε θερμοαποξηραίνόμενα καπνά).

ε. Το κάδμιο στον καπνό: Οι έρευνες για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του καπνού σε κάδμιο ξεκίνησε τις τελευταίες δεκαετίες, όταν μελετήθηκε η δυσμενής επίδραση του στοιχείου αυτού στην υγεία των καπνιστών (Clarke and Brennan, 1989). Οι Adamu και συνεργάτες το 1989, προσδιόρισαν την επίδραση της τιμής του pH του εδάφους, του ποσοστού της αργίλου, της οργανικής ουσίας και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων τόσο στο έδαφος, όσο και στον καπνό. σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων τόσο στο έδαφος, όσο και στον καπνό, με Το 1992, οι Bell και συνεργάτες προσδιόρισαν τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στο καπνό Maryland, σε σχέση πάντα με τα ποσά των αντίστοιχων μετάλλων που περιέχονται στα αντίστοιχα εδάφη. Οι Mulchi και συνεργάτες το 1992, έδειξαν ότι υπάρχει δυνατότητα πρόβλεψης της συγκέντρωσης των μετάλλων στο καπνό, όταν είναι γνωστή η συγκέντρωσή τους στο έδαφος. Οι Clarke και Brennan, το 1983, παρουσίασαν την συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα φύλλα του καπνού μετά από την εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων. Σε καπνά που καλλιεργούνται στην Ελλάδα οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες (Τσοτσόλης και Καραιβάζογλου, 1998; Mitsios *et al.*, 2001; Γκόλια και Μήτσιος, 2002).

Το 1987 οι ερευνητές Hoffmann και συνεργάτες υπολόγισαν ότι η περιεκτικότητα τσιγάρων στις Η.Π.Α. κυμαίνονταν από 0,45 μέχρι 1,58 μg Cd g⁻¹ τσιγάρου. Οι Watanabe και συνεργάτες, το 1987, μελέτησαν την συγκέντρωση του καδμίου σε συνολικά 331 είδη τσιγάρων που κυκλοφορούσαν στην αγορά των Η.Π.Α. Ο αριθμητικός και γεωμετρικός μέσος της συγκέντρωσης του καδμίου ήταν αντίστοιχα: 1,15 μg Cd ανά τσιγάρο και 1,06 μg Cd ανά τσιγάρο ή 1,45 μg Cd ανά g τσιγάρου και 1,31 μg Cd ανά g τσιγάρου. Οι ερευνητές Isermann και συνεργάτες, το 1984, πραγματοποίησαν πειράματα σε γλάστρες. Όταν η συγκέντρωση του καδμίου που εκχυλίζονταν με διάλυμα πυκνού HCl ήταν 40 mg Cd kg⁻¹ εδάφους τότε η ποσότητα του καδμίου στα φύλλα του καπνού κυμαίνονταν από 46,8 μέχρι 69,4 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Ο Tancogne και συνεργάτες, το 1988, απέδειξαν με πειράματα που πραγματοποίησαν επίσης σε γλάστρες, ότι ο καπνός είναι δυνατό να προσλάβει μεγάλες ποσότητες καδμίου, χωρίς έκδηλα συμπτώματα τοξικότητας. Οι ρίζες του φυτού ελέγχουν το ποσό του καδμίου που διοχετεύεται προς το βλαστό και τα φύλλα (Wagner *et al.*, 1988).

Ο Kind το 1988 απέδειξε ότι η ποσότητα του καδμίου που συσσωρεύεται στα κατώτερα φύλλα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που βρίσκεται στα ανώτερα. Σταδιακά ελαττώνεται, όσο αυξάνεται το ύψος στο οποίο βρίσκεται το φύλλο στο βλαστό. Μεταξύ των διαφόρων ποικιλιών του καπνού υπάρχουν διαφορές ως προς την ποσότητα του καδμίου που μπορούν να συσσωρεύσουν. Οι διαφορές αυτές ελέγχονται γενετικά (Schmidt *et al.*, 1985).

Σπόροι από αρκετά είδη καπνού (*Nicotiana*) και τρία *N. tabacum cv* αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα που περιείχε από 3 μέχρι 7,6 $\mu\text{m Cd}$. Υπήρξε μεγάλη διαφορά ως προς την ποσότητα του καδμίου που συσσωρεύτηκε στα φυτά, αλλά και μεγάλη διαφοροποίηση ανάμεσα στα μέρη του φυτού (μεγαλύτερη στις ρίζες και μικρότερη στο βλαστό), ανάμεσα στα διάφορα είδη αλλά όχι και ανάμεσα στα *cv* (Wagner *et al.*, 1988).

Ο Reese το 1985, μελέτησε την επίδραση του καδμίου στον καπνό σε κυτταρικό επίπεδο. Κύτταρα καπνού τα οποία αναπτύχθηκαν σε υδατικό αιώρημα με συγκέντρωση καδμίου 0,178 μm , συσσωρεύσαν συγκεντρώσεις καδμίου σχεδόν διπλάσιες από το διάλυμα. Σε όλες τις περιπτώσεις των πειραμάτων το κάδμιο ανέστειλε τη διαδικασία της μίτωσης και ελάττωσε την ολική περιεκτικότητα σε DNA. Παράλληλα, το κάδμιο προκάλεσε αύξηση του όγκου του κυττάρου ανά mg ξηρού βάρους. Επίσης, παρεμποδίστηκε η διαδικασία της αναπνοής με την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου στο διάλυμα.

Το 1985, οι Reese και Roberts, το 1989, οι Krotz και συνεργάτες και το 1991, οι Wang και συνεργάτες μελέτησαν τα αποτελέσματα της επίδρασης του καδμίου στην πρόσληψη οξυγόνου από τα κύτταρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει σύνδεση του καδμίου με το μεταβολισμό των υδατανθράκων στα φυτικά κύτταρα. Το κάδμιο παρεμποδίζει την αναπνοή, δημιουργώντας σε αρχικό στάδιο σύμπλοκα με τις απαραίτητες για το κύτταρο δευδρογονάσες.

στ. Ο μόλυβδος στον καπνό: Η ποσότητα του μολύβδου που περιέχεται στα καπνά που αναμιγνύονται σε χαρμάνι, κυμαίνεται από 0 μέχρι 200 mg Pb kg^{-1} ξηρής ουσίας (Murty *et al.*, 1986).

Η τοξικότητα του μολύβδου στον καπνό, κατά την κατεργασία του εδάφους με αρσενικό μόλυβδο, εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους. Έντονα συμπτώματα τοξικότητας εμφανίζονται σε εδάφη αμμώδη σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με φυτά τα οποία καλλιεργούνται σε εδάφη αργιλώδη, ή σε εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία ή με μεγάλη συγκέντρωση σιδήρου (Johnson, 1943).

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκήπια έδειξαν ότι με προσθήκη 10g Pb kg^{-1} εδάφους, με τη μορφή άλατος του μολύβδου, προκάλεσαν ελάττωση στην παραγωγή φύλλων. Ποικιλίες με υψηλή παραγωγή φύλλων, όπως η Havana και η Samsun, εμφανίστηκαν ως λιγότερο ανθεκτικές, ενώ η ποικιλία Brasilia ήταν πολύ λιγότερο ανθεκτική. Σε όλες τις περιπτώσεις προσθήκης μολύβδου στο έδαφος, η συγκέντρωση του μολύβδου στα φύλλα φάνηκε να είναι υψηλότερη κατά την πρώτη συγκομιδή από τις τρεις που πραγματοποιήθηκαν. Η σχέση ανάμεσα στο λογάριθμο της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος και στο λογάριθμο της συγκέντρωσης του μολύβδου στα φύλλα του καπνού εμφανίστηκε εκθετική (Veresoglou *et al.*, 1987).

Ο μόλυβδος προσλαμβάνεται από τα φυτά κυρίως από τις ρίζες τους. Μεγάλες είναι οι ποσότητες όπως που εναποτίθενται στο φύλλωμα των φυτών του καπνού. Προκειμένου να εμφανιστούν συμπτώματα τοξικότητας μολύβδου στον καπνό, θα πρέπει η συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος να είναι μεγαλύτερη από 1000 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους.

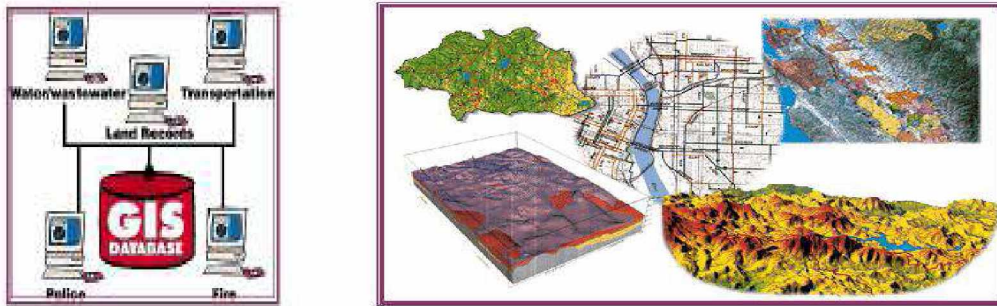
Σημαντικές παράμετροι οι οποίες επιδρούν στην πρόσληψη μολύβδου από τον καπνό, είναι: οι εδαφοκλιματικές συνθήκες στις οποίες αναπτύσσεται το φυτό, καθώς και η ποικιλία και το στάδιο ανάπτυξής του. Με αύξηση της ποσότητας του μολύβδου που είναι διαθέσιμη στο έδαφος αυξάνεται και η πρόσληψή του από τον καπνό. Η ποσότητα του μολύβδου που προσλαμβάνεται από το φυτό ελαττώνεται με την αύξηση του φωσφόρου στο έδαφος, την αύξηση της οργανικής ουσίας, καθώς και την αύξηση του pH του εδάφους. Συγκεντρώσεις μολύβδου της τάξης του 1 mg kg^{-1} ξηρής ουσίας, σχετίζονται με βιολογικά φαινόμενα του καπνού, όπως είναι η φωτοσύνθεση και η αναπνοή, με μηχανισμούς, όμως, οι οποίοι δεν έχουν ακόμη γίνει κατανοητοί.

Το γεγονός ότι μεγάλες ποσότητες μολύβδου μπορούν να προσληφθούν από τις ρίζες του καπνού, χωρίς να προκαλέσουν εμφανή προβλήματα στο φυτό, οφείλεται στο ότι ο μόλυβδος είναι δυνατό να εγκλωβιστεί στα κυτταρικά τοιχώματα χωρίς να είναι δυνατή η μετακίνησή του (Zimdahl, 1976). Η παρουσία του μολύβδου στο έδαφος δεν επηρεάζει σημαντικά τα φυτά, αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι η προσθήκη αρσενικικού μολύβδου στο έδαφος ελαττώνει τη βλαστική ικανότητα αρκετών καλλιεργειών (Fleming, 1943). Η προσθήκη νιτρικού μολύβδου κατά την εφαρμογή της ως πηγή αζώτου, έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με τη χρήση νιτρικού νατρίου. Η επίδρασή του στο φυτό ήταν η παραγωγή καπνού με λίγο πιο φαρδιά φύλλα και πιο σκούρο πράσινο χρώμα, σε σχέση με τη χρήση του νιτρικού νατρίου. Διαφορές στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος του καπνού δεν παρατηρήθηκαν (Berry, 1924).

1.12. Γεωγραφικά Πληροφοριακά Συστήματα (ΓΠΣ)

Geographical Information Systems (GIS)

1.12.1. Τι είναι τα ΓΠΣ-GIS: Ένα Εδαφικό Πληροφοριακό Σύστημα (Land Information System) (Burrough, 1986, Davidson *et al.*, 1994) είναι ένα σύστημα εργαλείων –προγραμμάτων, το οποίο επιτρέπει τη συλλογή, αποθήκευση, ενημέρωση, διαχείριση, εκτύπωση και αξιολόγηση γεωγραφικών, εδαφικών ή άλλων δεδομένων.



Εικόνα 1.8. Περιγραφή των Γ. Π. Σ. (www.esri.com)

Είναι ένα συνεχώς αναπτυσσόμενο επιστημονικό αντικείμενο το οποίο βρίσκεται στην τομή πολλών επιστημών, όπως γεωγραφίας, τοπογραφίας, Η/Υ, φωτογραμμετρίας, τηλεπισκόπισης, στατιστικής, γεωστατιστικής κλπ. Το 1980 εμφανίστηκε η πληροφοριακή τεχνολογία η οποία έδωσε φθηνά ηλεκτρονικά εργαλεία για αποθήκευση, επεξεργασία, ενημέρωση και παρουσίαση των εδαφικών δεδομένων.

Τα στοιχεία ενός Γεωγραφικού Συστήματος Πληροφοριών (GIS) είναι τα εξής:

- Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής (Computer Hardware)
- Τα λειτουργικά συστήματα (Sets of Application Software Modules)
- Σύστημα Οργάνωσης (Proper Organisation Context)

Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για :

- Εισαγωγή και αποθήκευση πληροφορίας
- Ανάπτυξη σχέσεων μεταξύ των πληροφοριών
- Αλλαγή, διαχείριση και ανταλλαγή χωρικών δεδομένων
- Επεξεργασία, ανάκτηση και παρουσίαση βάσης δεδομένων
- Ανάλυση, συνδυασμό και πρόβλεψη γεωγραφικών πληροφοριών

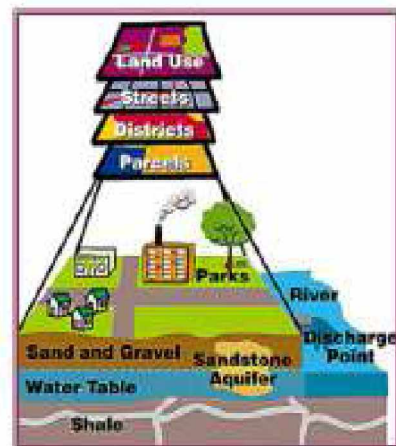
Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών αποτελούνται από αρκετά πολύπλοκα λογισμικά προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών και αποτελούνται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- Ένα σύστημα εισαγωγής πληροφοριών και χωρικών δεδομένων το οποίο εισάγει και καταχωρεί όλες τις χωρικές και μη πληροφορίες, που προέρχονται από ήδη

υπάρχοντες χάρτες και άλλες πηγές, αλλά και από τα διάφορα συστήματα Τηλεπισκόπησης, κ. α.

- Ένα σύστημα αποθήκευσης και οργάνωσης βάσης δεδομένων, καθώς και ένα σύστημα επεξεργασίας, ανάλυσης και ανάκτησης δεδομένων, τα οποία επεξεργάζονται, αναλύουν και οργανώνουν τα χωρικά και άλλα δεδομένα σε τέτοια μορφή που δίνεται η δυνατότητα για γρήγορη και λεπτομερή ανανέωση των δεδομένων και επιδιορθώσεις λαθών που έχουν πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού της βάσης των δεδομένων.
- Ένα σύστημα αναφοράς και εμφάνισης των δεδομένων το οποίο είναι ικανό να δείχνει μέρος ή ολόκληρη τη βάση δεδομένων καθώς και να διαχειρίζεται τη βάση και τα εξαγόμενα αποτελέσματα από χωρικά μοντέλα και άλλα, σε μορφή χάρτη ή πινάκων. Η δημιουργία των χαρτών αυτών ονομάζεται « ψηφιακή χαρτογραφία».

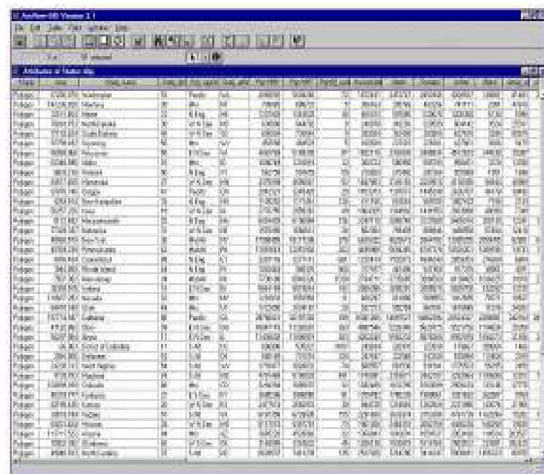
Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών έχουν τη δυνατότητα να οργανώσουν και να επεξεργαστούν ψηφιακά χαρτογραφικά δεδομένα που είναι αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων. Το περιβάλλον απεικονίζεται με ψηφιακά δεδομένα που ορίζουν θέσεις στο χώρο και αποτελούνται από λίστες χαρακτηριστικών. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορούν να μετατραπούν σε γραφικά σύμβολα και να παρουσιαστούν σε χάρτη μαζί με άλλα δεδομένα.



Εικόνα 1.9. Απεικόνιση ψηφιακών χαρτογραφικών δεδομένων (www.esri.com)

Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών δίνουν τη δυνατότητα ανάκτησης τέτοιων δεδομένων με μια απλή μετακίνηση του κέρσορα σε ένα σύμβολο στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ενεργοποιώντας τη συγκεκριμένη εντολή. Τα στοιχεία των δεδομένων βρίσκονται αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων.

Με τον όρο «Βάση Δεδομένων» γίνεται αναφορά σε μια συλλογή σχετικών δεδομένων αποθηκευμένων σε λογισμικά αρχεία και συλλογικά επεξεργαζομένων, συνήθως με τη μορφή πινάκων. Η Γεωγραφική Βάση Δεδομένων περιέχει πληροφορίες σχετικά με το ανάγλυφο της επιφάνειας της Γης και τα χαρακτηριστικά και αντικείμενα που το απαρτίζουν.



Εικόνα 1.10. Γεωγραφική βάση δεδομένων (www.esri.com)

Η πληροφορία αυτή έχει τις εξής τρεις μορφές: 1) τη χωρική ή γεωγραφική, 2) τη κωδικοποιημένη και αυτή με τη μορφή εικόνας (image data). Η χωρική πληροφορία περιέχει τις περιοχές και τα σχήματα των χαρακτηριστικών των χαρτών. Η κωδικοποιημένη πληροφορία, συλλέγεται και παρουσιάζεται για συγκεκριμένες περιοχές με τη βοήθεια των Γ. Σ. Π. σε χάρτες. Τα δεδομένα που βρίσκονται με τη μορφή εικόνων είναι πληροφορίες που έχουν συλλεγεί από αεροσκάφη και δορυφορικές πλατφόρμες και πληροφορίες που έχουν μετασχηματιστεί σε ψηφιακή μορφή.

Οι κυριότερες μέθοδοι αποθήκευσης πληροφοριών στους χάρτες είναι δύο. Τα Γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών που αποθηκεύουν χαρακτηριστικά χαρτών σε **vector** μορφή χρησιμοποιούν σημεία, γραμμές και πολύγωνα με μεγάλη ακρίβεια. Προτιμώνται σε αγροτικές μελέτες με διακριτά όρια επιφανειών.

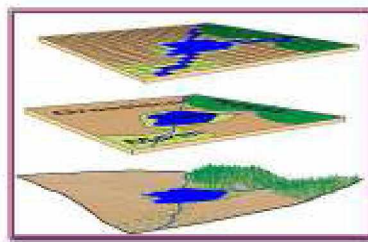
Τα **raster** Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών, αποθηκεύουν χαρακτηριστικά από αναλογικούς



Εικόνα 1.11. Vector μορφή Γ.Σ.Π. (www.esri.com)

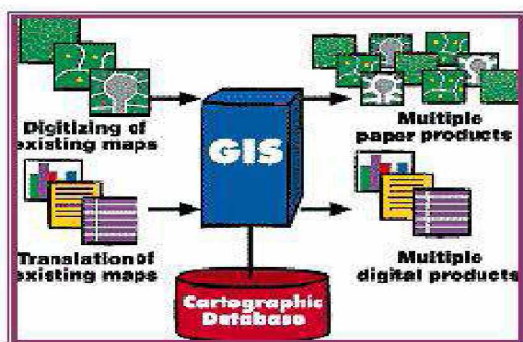
χάρτες σε raster ή grid μορφή διαχωρίζοντας την επιφάνεια μελέτης σε σύνολο κυψελίδων. Η μορφή αυτή

των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών χρησιμοποιείται κυρίως σε περιπτώσεις ψηφιακής μοντελοποίησης, στατιστικής και γεωστατιστικής, ανάλυσης, προσομοίωσης μοντέλων και εφαρμόζεται στη διαχείριση φυσικών πόρων.



Εικόνα 1.12. Raster μορφή Γ.Σ.Π.
(www.esri.com)

1.12.2. Πλεονεκτήματα και δυνατότητες ενός Γεωγραφικού Συστήματος Πληροφοριών: Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα σύμφωνα με τους Burrough, 1986 και Πετράκη, 1998.



Εικόνα 1.13. Δυνατότητες και εφαρμογές των Γ.Σ.Π. (www.esri.com)

- Είναι δυνατό να καταγράψουν και να αποθηκεύσουν μεγάλο όγκο πληροφοριών.
- Γίνεται φθηνή, σύντομη και ευέλικτη διαχείριση γεωγραφικών πληροφοριών.
- Σχεδιάζονται μονοθεματικοί ή πολυθεματικοί χάρτες φθηνά και γρήγορα
- Επιτρέπουν την άμεση μελέτη διαφόρων σεναρίων χρήσεων γης
- Διευκολύνουν τη στατιστική επεξεργασία ψηφιακών δεδομένων, ενώ παράλληλα τα δεδομένα επεξεργάζονται και με τη γεωστατιστική ανάλυση.
- Διευκολύνουν τη χρήση γεωστατιστικών μοντέλων τρισδιάστατης πρόβλεψης
- Εκτυπώνουν και μετατρέπουν χάρτες σε διάφορες κλίμακες γρήγορα
- Ελαχιστοποιούν τα λάθη εκτύπωσης των χαρτών
- Υπάρχει δυνατότητα ενημέρωσης δεδομένων στο χώρο και στο χρόνο.
- Έχουν πάρα πολλές εφαρμογές.

1.13. Βασικές αρχές της Γεωστατιστικής Ανάλυσης

Στη Γεωστατιστική Ανάλυση χρησιμοποιούνται τα σημεία δειγματοληψίας για τη δημιουργία μιας συνεχούς επιφάνειας. Στα σημεία δειγματοληψίας λαμβάνονται οι μετρήσεις μιας ιδιότητας ή ενός φαινομένου. Με τη Γεωστατιστική Ανάλυση παράγεται μια συνεχής επιφάνεια (χάρτης) από τις τιμές της παραμέτρου που έχουν μετρηθεί στα σημεία δειγματοληψίας. Η δημιουργία μιας συνεχούς επιφάνειας παραλλακτικότητας με τη χρήση της Γεωστατιστικής Ανάλυσης χαρακτηρίζεται ως εσωεκτίμηση (interpolation). Σε κάθε σημείο πλέον, της επιφάνειας που προκύπτει, είναι δυνατό να προβλεφθεί τιμή για την ίδια παράμετρο, μετά από χρήση του κατάλληλου προτύπου (model).

Η Γεωστατιστική Ανάλυση παρέχει δύο κατηγορίες τεχνικών εσωεκτίμησης (interpolation): την προκαθοριστική ή αιτιοκρατική (deterministic) και τη γεωστατιστική μέθοδο. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στην ομοιότητα των ιδιοτήτων δυό ή περισσότερων σημείων δειγματοληψίας που γειτνιάζουν. Οι ντετερμινιστικές μέθοδοι βασίζονται σε μαθηματικές σχέσεις, ενώ οι γεωστατιστικές μέθοδοι βασίζονται τόσο σε μαθηματικές σχέσεις, όσο και σε στατιστικές σχέσεις και αρχές.

Η Γεωστατιστική Ανάλυση για να δημιουργήσει προϋποθέσεις ικανοποιητικών μεθόδων interpolation, παρέχει δυνατότητες χρησιμοποίησης πολλών εργαλείων, κυρίως στατιστικών. Με τη χρήση των εργαλείων αυτών υπάρχει η δυνατότητα καλύτερης κατανόησης των δεδομένων και κατά συνέπεια καλύτερης απεικόνισης.

1.13.1 Προκαθοριστικές ή Αιτιοκρατικές Μέθοδοι Γεωστατιστικής Ανάλυσης

Στις περισσότερες εφαρμογές των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών απαιτείται η δημιουργία μιας συνεχούς επιφάνειας η οποία απεικονίζει τις τιμές μιας ιδιότητας ή μεταβλητής που έχει προσδιοριστεί ή ενός φαινομένου. Η συνηθέστερη απεικόνιση περιλαμβάνει την κατασκευή ψηφιακών επιφανειών με χρήση μοντέλων, τα οποία να είναι σε θέση να αποδώσουν με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια τις τιμές που έχουν προσδιοριστεί, αλλά και να προβλέψουν τις τιμές των μεταβλητών σε κάθε σημείο της επιφάνειας που κατασκευάστηκε. Στην κατηγορία των ντετερμινιστικών μεθόδων της Γεωστατιστικής Ανάλυσης ανήκουν οι εξής τεχνικές:

- *Inverse Distance Weighting (IDW) interpolation technique*: Είναι μια σχετικά γρήγορη και εύχρηστη τεχνική κατασκευής συνεχούς επιφάνειας. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι σχετικά απλή και βασίζεται στην παραδοχή ότι σε μια ομάδα ή σμήνος σημείων δειγματοληψίας, τα γειτονικά σημεία έχουν και παρόμοιες τιμές στις προσδιοριζόμενες ιδιότητές τους. Έτσι, η πρόβλεψη βασίζεται περισσότερο σε

γειτονικά σημεία και λιγότερο σε σημεία που απέχουν αρκετά από το συγκεκριμένο σημείο δειγματοληψίας.

Δηλαδή, υπάρχει μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ της απόστασης των



Εικόνα 1.14. Πρόβλεψη με βάση την τεχνική Inverse Distance Weighting (IDW)
(ARC GIS 8.1.)

σημείων από το συγκεκριμένο σημείο πρόβλεψης και της “βαρύτητας” της τιμής της παραμέτρου που μελετάται.

Είναι φυσικό, να υπάρχουν πολλές περιπτώσεις που η χρήση της τεχνικής αυτής να οδηγεί σε πιθανά σφάλματα πρόβλεψης των τιμών μιας μεταβλητής. Για να είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια η παραπάνω τεχνική θα πρέπει να υπάρχει ένας ικανοποιητικός αριθμός σημείων δειγματοληψίας, να μην απέχουν σημαντικά μεταξύ τους και η περιοχή που μελετάται να μην παρουσιάζει έντονη παραλλακτικότητα ή ανάγλυφο.

- *Global Polynomial Interpolation technique*: Η τεχνική αυτή είναι σχετικά γρήγορη και εύχρηστη. Βασίζεται στην παραδοχή ότι όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατανέμονται όχι σε οριζόντιο, αλλά σε κεκλιμένο επίπεδο. Από τα σημεία αυτά θεωρούμε ότι άλλα βρίσκονται σε “όρη” και άλλα σε “κοιλιάδες”. Για να είναι δυνατή η πρόβλεψη των τιμών των μελετούμενων ιδιοτήτων, τα σημεία δειγματοληψίας λαμβάνονται κατά ομάδες, ανάλογα με την απόσταση μεταξύ τους. Γίνεται, επομένως, αντιληπτό ότι με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό

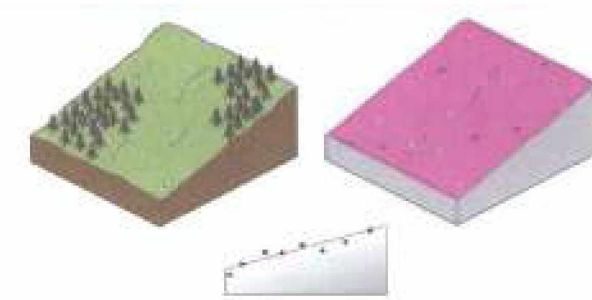
σε πολλές περιπτώσεις να γίνει υπερεκτίμηση ή και υποεκτίμηση της τιμής της μεταβλητής ανάλογα με την αρχική υπόθεση της κατανομής.



Εικόνα 1.15. Πρόβλεψη με βάση την τεχνική Global Polynomial Interpolation
(ARC GIS 8.1.)

Για να ελαχιστοποιηθούν οι περιπτώσεις λάθους, χρησιμοποιείται η εξίσωση της ευθείας που προσαρμόζεται έτσι ώστε να

διέρχεται από όσο το δυνατό περισσότερα σημεία δειγματοληψίας. Η ευθεία αυτή χαρακτηρίζεται ως “ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων”.

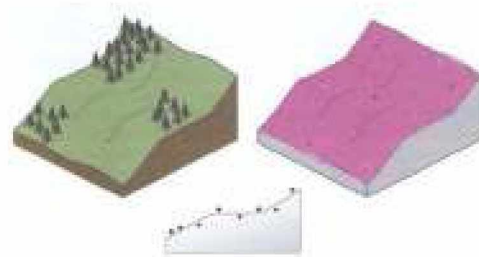


Εικόνα 1.16. Προσαρμογή προτύπων με βάση την τεχνική Global Polynomial Interpolation (ARC GIS 8.1.)

Το άθροισμα των τετραγώνων της απόστασης κάθε σημείου από την ευθεία αποδίδει το λάθος της πρόβλεψης.

- *Local Polynomial Interpolation technique:* Η τεχνική αυτή ενδέχεται να οδηγήσει σε σφάλματα όταν ο αριθμός των σημείων δειγματοληψίας δεν είναι επαρκής ή όταν η παραλλακτικότητα ή το ανάγλυφο της περιοχής δειγματοληψίας είναι μεγάλη.

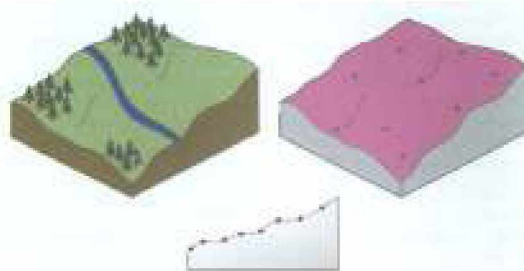
Στην τεχνική αυτή η περιοχή μελέτης χωρίζεται σε υπο-περιοχές. Για κάθε μια υπο-περιοχή υπολογίζεται η εξίσωση μιας ευθείας η οποία διέρχεται, με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια, από το σύνολο των σημείων δειγματοληψίας. Η κλίση της κάθε ευθείας αποδίδει και το ποσοστό λάθους της πρόβλεψης.



Εικόνα 1.17. Πρόβλεψη με βάση την τεχνική Local Polynomial Interpolation (ARC GIS 8.1.)

- *Radial Basis Functions technique:* Με την τεχνική αυτή είναι δυνατό να κατασκευαστεί μια συνεχής επιφάνεια λαμβάνοντας υπόψη σε μεγάλο βαθμό το τοπογραφικό ανάγλυφο. Η επιφάνεια παρουσιάζει μεγάλη «ευελιξία» και είναι δυνατό με τη χρήση των κατάλληλων μαθηματικών σχέσεων, να συμπεριληφθούν όλα ή τα περισσότερα από τα σημεία δειγματοληψίας.

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η τεχνική αυτή είναι ότι η συνεχής επιφάνεια που δημιουργείται είναι δυνατό να «τεντωθεί» και να «λυγίσει», έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το ποσοστό λάθους της πρόβλεψης.



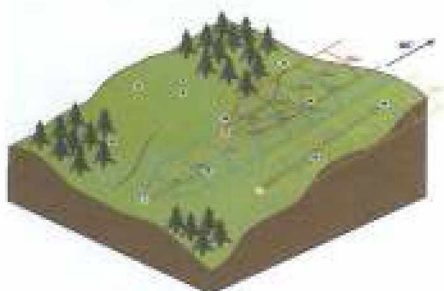
Εικόνα 1.18. Πρόβλεψη με βάση την τεχνική Radial Basis Functions (ARC GIS 8.1.)

1.13.2. Γεωστατιστικές Μέθοδοι Γεωστατιστικής Ανάλυσης.

Η δεύτερη κατηγορία μεθόδων της Γεωστατιστικής Ανάλυσης βασίζεται σε βασικές αρχές της στατιστικής επιστήμης. Σε όλες τις τεχνικές της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται συσχετίσεις μεταξύ των τιμών των μεταβλητών στα σημεία δειγματοληψίας (autocorrelation). Με τη χρήση των στατιστικών μεθόδων είναι δυνατό να γίνουν προβλέψεις σε όλα τα σημεία της επιφάνειας που κατασκευάζεται, αλλά παράλληλα, είναι δυνατό να γίνει και εκτίμηση της βεβαιότητας ή της ακρίβειας της πρόβλεψης. Η κατηγορία αυτή των μεθόδων της Γεωστατιστικής ανάλυσης περιλαμβάνει τις εξής τεχνικές:

- *Kriging*: Η τεχνική αυτή είναι σχετικά ταχεία, αλλά σε αρκετές περιπτώσεις είναι δυνατό να περιλαμβάνει πολλά στάδια. Είναι ευέλικτη και ανάλογα με το ποσοστό του πιθανού σφάλματος της πρόβλεψης μπορεί να προσαρμοστεί και να βελτιωθεί. Επειδή βασίζεται στη χρησιμοποίηση στατιστικών συναρτήσεων είναι δυνατό να οδηγήσει στην κατασκευή χαρτών πρόβλεψης, χαρτών τυπικού σταθερού σφάλματος, χαρτών πιθανότητας σφάλματος, χαρτών απεικόνισης προβληματικών περιοχών (threshold mapping), κ.α. Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με τη χρήση στοχαστικών προτύπων. Για την ελαχιστοποίηση του ποσοστού του σταθερού σφάλματος, τα δεδομένα πρέπει να ακολουθούν κανονική κατανομή. Η τεχνική Kriging παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τις τεχνικές Local Polynomial Interpolation και Inverse Distance Weighting (IDW) interpolation, αλλά παρουσιάζει περισσότερες δυνατότητες από τις τεχνικές αυτές, γιατί, ο αριθμός των προτύπων που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν είναι μεγαλύτερος. Επίσης, είναι δυνατό να υπάρξουν πολυάριθμοι στατιστικοί και μαθηματικοί συνδυασμοί, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη πρόβλεψη. Για να δημιουργηθεί ένας χάρτης με τη χρήση της τεχνικής Kriging απαιτείται μια σειρά σταδίων:

α) Υπολογισμός του εμπειρικού ημιβαριογράμματος (Γράφημα της ημιπαραλλακτικότητας): Με το ημιβαριόγραμμα γίνεται έλεγχος της ομοιότητας ή διαφοράς μεταξύ των τιμών μιας παραμέτρου δυο ή περισσότερων γειτονικών σημείων.

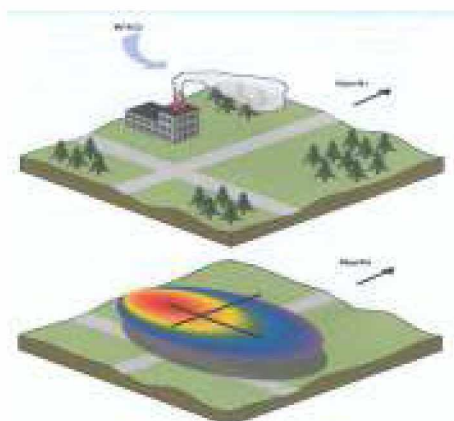


Εικόνα 1.19. Υπολογισμός του εμπειρικού ημιβαριογράμματος (ARC GIS 8.1.)

Για τον υπολογισμό του εμπειρικού ημιβαριογράμματος ή του γραφήματος της ημιπαραλλακτικότητας της μεταβλητής που μελετάται λαμβάνονται συνήθως υπόψη τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Η απόσταση των σημείων μεταξύ τους, η απόσταση των υπο-περιοχών που

δημιουργούνται μέσα στην ίδια περιοχή δειγματοληψίας, ο προσανατολισμός της περιοχής δειγματοληψίας, η κλίση, το υψόμετρο, κ.α.



Εικόνα 1.20. Υπολογισμός κλίσης και προσανατολισμού στο εμπειρικό ημιβαριόγραμμα (ARC GIS 8.1.)

β) Προσαρμογή του προτύπου: Για να προσδιοριστεί ο τύπος του προτύπου που προσαρμόζεται καλύτερα στις τιμές της μεταβλητής που μελετάται, χρειάζεται να βρεθεί η εξίσωση εκείνη η οποία διέρχεται από το σύνολο των σημείων δειγματοληψίας.

Οι τιμές της παραμέτρου οι οποίες προσδιορίστηκαν εμπειρικά, εισάγονται στις μαθηματικές εξισώσεις του προτύπου και επιλέγεται εκείνο το οποίο οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη εξετάζοντας πάντα τη φυσική σημασία των προβλέψεων.

Γίνεται εσωτερική επαλήθευση των τιμών που προβλέπονται από τη λύση των μαθηματικών εξισώσεων (cross validation) και επιλέγονται εκείνες οι εξισώσεις οι οποίες οδηγούν σε αντιπροσωπευτικότερη πρόβλεψη.