



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

**Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής
και Αγροτικού Περιβάλλοντος**

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Φυτο-εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα

ΠΡΑΠΑΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

Βόλος, 2017

Φυτο-εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα
ΠΡΑΠΙΑΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

Αντωνιάδης Βασίλειος	Επίκουρος Καθηγητής Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Π.Θ. Επιβλέπων Καθηγητής.
Δημήρκου Ανθούλα	Καθηγήτρια Εδαφολογίας με έμφαση στη Χημεία Εδάφους, Π.Θ. Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής.
Λεβίζου Ευθυμία	Λέκτορας Φυσιολογίας Φυτών, Π.Θ. Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Copyright © ΠΡΑΠΙΑΣ ΑΝΤΩΝΗΣ, 2017.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Βασίλειο Αντωνιάδη για την καθοδήγηση και τη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την κ. Γκόλια Ευαγγελία για την σημαντική της βοήθεια στην ολοκλήρωση των εργαστηριακών αναλύσεων, την κ. Δημήρκου Ανθούλα και κ. Λεβίζου Ευθυμία, καθώς και τις υποψήφιες διδάκτορες Μπρόζου Ευαγγελία και Ζαννή Άννα. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συνεχή τους στήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης και ορισμένα από αυτά αποτελούν θρεπτικά στοιχεία για φυτά σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ σε υψηλές παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις (όπως και στον άνθρωπο), που εξαρτώνται κυρίως από το είδος του φυτού και τη συγκέντρωση του μετάλλου. Ως αιτία της ρύπανσης του εδάφους θεωρούνται οι ανθρώπινες αποθέσεις όπως οι γεωργικές δραστηριότητες, τα αστικά λύματα, η καύση ορυκτών και συνθετικών καυσίμων κ.ά. Στην παρούσα εργασία συλλέξαμε εδαφικά και φυτικά (σιτάρι) δείγματα από την ευρύτερη περιοχή μιας πιθανής πηγής ρύπανσης (εργοστάσιο Χαλυβουργίας Βόλου) και εξετάσαμε τις συγκεντρώσεις και τη διαθεσιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb, Fe, Al, καθώς και τις εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των παραπάνω μετάλλων σε φυτά του ίδιου είδους. Βρήκαμε ότι τα δείγματα εδαφών που συλλέξαμε ήταν μέτρια αλκαλικά, με περιεκτικότητα ικανοποιητική σε CaCO_3 και χαμηλή σε οργανική ουσία. Οι ολικές συγκεντρώσεις του νικελίου (Ni) και του χρωμίου (Cr) παρουσίασαν αρκετά υψηλότερες τιμές από τις αποδεκτές και οι αφομοιώσιμες μορφές των βαρέων μετάλλων παρουσίασαν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Στο βλαστό των φυτών μεγάλες συγκεντρώσεις, άνω των επιτρεπτών, εμφάνισε το χρώμιο (Cr). Ως προς τον παράγοντα ρύπανσης (CF), υψηλές τιμές συγκριτικά με τα άλλα στοιχεία παρουσίασαν το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni), ενώ ως προς το συντελεστή μεταφοράς (TC) υψηλές τιμές παρουσίασε ο ψευδάργυρος (Zn) και ο χαλκός (Cu).

ABSTRACT

Heavy metals are natural ingredients of the earth's crust. Some of them provide nutritional value to plants in small concentrations, whereas, in larger doses negative consequences occur (much like in human beings). These doses depend on the species of the plant and the minerals concentration. The contamination of the ground is a consequence of the human factor, such as agricultural activity, urban waste, burning of fossil and synthetic fuels etc. In this project we collected both soil and plant samples from the area surrounding a possible contamination source (a steel mill factory in Volos), and we examined the concentration and the availability of potential toxic elements (PTEs) Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb, Fe, Al, as also the soil properties that affect the above mentioned metals to plants of the same species. We found that soil samples collected were moderately alkaline, with good content in CaCO₃ and low in organic matter. The total concentrations of nickel (Ni) and chromium (Cr) showed significantly higher values of the accepted and assimilable forms of heavy metals showed relatively low concentrations. In the shoot of plants high concentrations exceeding permissible, showed chromium (Cr). As to the contamination factor (CF) high values compared to the other elements presented chromium (Cr) and nickel (Ni), while in the Transfer Coefficient (TC) zinc (Zn) and copper (Cu).

Εγώ, ο Πράπας Αντώνης, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ' ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

Ο Συγγραφέας

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον Πράπα Αντώνη.

Ο Επιβλέπων Καθηγητής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Ιδιότητες και κατανομή των βαρέων μετάλλων.....	1
1.2. Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος.....	5
1.3. Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.....	8
1.4. Δείκτες βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων.....	12
1.5. Σκοπός της εργασίας.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Υλικά και μέθοδοι.....	14
2.1. Πειραματικός σχεδιασμός.....	14
2.2. Αναλύσεις.....	14
2.2.1. pH.....	14
2.2.2. Οργανική ουσία.....	14
2.2.3. CaCO ₃	15
2.2.4. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης.....	16
2.2.5. Μέτρηση άμορφων οξειδίων Fe, Al, Mn.....	17
2.2.6. Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA.....	18
2.2.7. Ολικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (Aqua Regia).....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	19
3.1. Περιγραφή εδαφικών ιδιοτήτων.....	19
3.2. Συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος (ολικά και DTPA).....	20
3.3. Συγκεντρώσεις μετάλλων στα φυτά.....	21
3.4. Δείκτες ρύπανσης.....	22
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	26
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	46
Ελληνική.....	46
Αγγλική.....	47
Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο.....	50

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1. Συντεταγμένες, υψομετρική τιμή των δειγμάτων και απόσταση από το πιθανό σημείο ρύπανσης (εργοστάσιο χαλυβουργίας)	27
Πίνακας 2.1. Βασικοί φυσικοί, βιολογικοί και χημικοί δείκτες για την εκτίμηση της εδαφικής ποιότητας	28
Πίνακας 2.2. Οικογένειες υπερσυσσωρευτών για βαρέα μέταλλα	29
Πίνακας 3.1. Εδαφολογικές παράμετροι.....	30
Πίνακας 3.2. Συγκεντρώσεις εκχυλίσιμες στο έδαφος (DTPA)	31
Πίνακας 3.3. Συγκεντρώσεις ολικές στο έδαφος	32
Πίνακας 3.4. Συγκέντρωση στο σπόρο (mg/kg).....	33
Πίνακας 3.5. Συγκέντρωση στο στέλεχος (mg/kg)	34
Πίνακας 3.6. Παράγοντας ρύπανσης (CF)	35
Πίνακας 3.7. Συντελεστής μεταφοράς (TC)	36
Πίνακας 4. Εύρος τιμών που παρουσιάζονται για το συντελεστή μεταφοράς (TC).....	37
Πίνακας Π 3.1. Εδαφολογικές παράμετροι.....	41
Πίνακας Π 3.2. Συγκεντρώσεις εκχυλίσιμες στο έδαφος (mg/kg).....	42
Πίνακας Π 3.3. Συγκεντρώσεις ολικές στο έδαφος (mg/kg).....	43
Πίνακας Π 3.6. Παράγοντας ρύπανσης (CF)	44
Πίνακας Π 3.7. Συντελεστής μεταφοράς (TC).....	45

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1. Συσχέτιση μεταξύ απόστασης από τη χαλυβουργική και ολικών συγκεντρώσεων στο έδαφος.....	38
Σχήμα 2. Συσχέτιση μεταξύ απόστασης από τη χαλυβουργική και εκχυλίσιμων με DTPA συγκεντρώσεων στο έδαφος.....	39
Σχήμα 3. Τρίγωνο μηχανικής σύστασης, κατηγοριοποίηση εδαφών.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1. Ιδιότητες και κατανομή των βαρέων μετάλλων

Παρά τη συχνή χρήση του όρου "βαρέα μέταλλα", δεν υπάρχει συγκεκριμένος ορισμός για την πλήρη περιγραφή του. Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου και πυκνότητα μεγαλύτερη από 5.0 g/cm^3 ή ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20, που είναι το ατομικό βάρος του ασβεστίου. Ο ορισμός αυτός αφορά κυρίως τα μέταλλα μετάβασης, ορισμένα μεταλλοειδή, λανθανίδες, ακτινίδες, και συσχετίστηκε με την οικολογία και την οικοτοξικολογία. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με βάση τον ατομικό αριθμό, την τοξικότητα ή άλλους παράγοντες. Ωστόσο η χρήση του όρου έχει επικεντρωθεί στα μεταλλικά στοιχεία τα οποία έχουν αντίκτυπο στα φυτά, στα ζώα ή στον άνθρωπο και που όταν εκχέονται στο φυσικό περιβάλλον σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, εμφανίζουν τις αρνητικές τους επιδράσεις. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην περιβαλλοντική επιστήμη παρουσιάζουν ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο άργυρος (Ag).

Ο βαθμός τοξικότητας τους εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και συνεργική δράση άλλων μετάλλων, το είδος του οργανισμού και τη μορφή με την οποία είναι διαθέσιμα στο περιβάλλον.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο επιφανειακό έδαφος σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις σαν συστατικά ανόργανων ή οργανικών ενώσεων και σαν προσροφημένα ιόντα στα κolloειδή του. Κάποια από αυτά είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τα φυτά, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος και το μολυβδαίνιο και έχουν ευεργετική επίδραση για τα φυτά σε χαμηλές συγκεντρώσεις, βελτιώνοντας την ανάπτυξη, την εξέλιξη και τις λειτουργίες τους. Ο σίδηρος και το αργίλιο είναι τα στοιχεία που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στη λιθόσφαιρα ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν ιχνοστοιχεία. Διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στο έδαφος, γεγονός το οποίο οδηγεί σε αλλαγές στη φυσιολογία των φυτών, μειώσεις στην ανάπτυξη τους, ακόμη και πλήρη νέκρωση του φυτού.

Μερικές από τις άμεσες τοξικές επιδράσεις που προκαλούνται από την υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν αναστολή των κυτταροπλασματικών ενζύμων, βλάβη των κυτταρικών δομών όπως και παρεμπόδιση ενζυμικών δραστηριοτήτων, χρήσιμων για το μεταβολισμό των φυτών. Έχουν επίσης αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη και τις δραστηριότητες των μικροοργανισμών του εδάφους που μπορεί επίσης να επηρεάσει έμμεσα την ανάπτυξη των φυτών. Για παράδειγμα, η μείωση του αριθμού των ωφέλιμων μικροοργανισμών του εδάφους λόγω της υψηλής συγκέντρωσης μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης που οδηγεί σε μείωση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους. Η επίδραση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στην ανάπτυξη των φυτών ποικίλει ανάλογα με το είδος του μετάλλου. Για μέταλλα όπως Pb, Cd, Hg που δεν έχουν κανένα ευεργετικό ρόλο στην ανάπτυξη των φυτών, παρουσιάζονται δυσμενείς επιπτώσεις στην ανάπτυξη των φυτών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων.

Τα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και τις λειτουργίες των φυτών και προσλαμβάνονται από το έδαφος ή την ατμόσφαιρα αποτελούνται από τα μακροστοιχεία (N, P, K, O, H, C, Mg, Ca, S) και από τα ιχνοστοιχεία (Cu, Mn, Zn, Fe, Cl, B, Mo). Εκτός από τα παραπάνω απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, είναι δυνατόν να προσληφθούν από τα φυτά και άλλα μη απαραίτητα ανόργανα συστατικά όπως ορισμένοι κοινοί ανόργανοι (Pb, Cd, As, κ.λπ.) ή οργανικοί ρύποι.

Ενώ τα βαρέα μέταλλα σε μικρές συγκεντρώσεις είναι αναγκαία για την ανάπτυξη και τις λειτουργίες των φυτών, σε υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου.

Συγκεκριμένα: (Καρτσωνάκη, 2004)

Αργίλιο (Al). Το αργίλιο μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση της απόδοσης σε όξινα εδάφη με pH<7. Υψηλές συγκεντρώσεις οδηγούν σε περιορισμένη ανάπτυξη των ριζών, τα άκρα των οποίων και οι πλάγιες διακλαδώσεις γίνονται χονδρές και αποκτούν χρώμα καφέ.

Κάδμιο (Cd). Το κάδμιο προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα παντζάρια, στα ζαχαρότευτλα, στα φασόλια, όταν περιέχεται στο νερό άρδευσης ή σε θρεπτικά διαλύματα σε συγκεντρώσεις 0,1 mg/l. Συσσωρεύεται στα φυτά και στα εδάφη σε συγκεντρώσεις επικίνδυνες για τον άνθρωπο.

Κοβάλτιο (Co). Το κοβάλτιο σε συγκεντρώσεις 0,1 mg/l σε θρεπτικά διαλύματα προκαλεί τοξικά συμπτώματα στην τομάτα. Αντίθετα σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη παραμένει αδρανές.

Χαλκός (Cu). Ο χαλκός προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα φυτά όταν οι συγκεντρώσεις του στο νερό άρδευσης κυμαίνονται από 0,1 mg/l σε 1,0 mg/l, δημιουργώντας μικρά και χλωρωτικά φύλλα με πρόωρη πτώση αλλά και αναστολή της ανάπτυξης της ρίζας.

Σίδηρος (Fe). Σε μεγάλες ποσότητες ο σίδηρος προκαλεί την εμφάνιση κηλίδων χρώματος χάλκινου. Όταν τα φυτά αναπτύσσονται σε καλά αεριζόμενα εδάφη, ο σίδηρος δεν προκαλεί φαινόμενα τοξικότητας.

Μόλυβδος (Pb). Όταν παρατηρηθούν υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη, τότε παρατηρείται παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φυτικών κυττάρων, μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας και της εξατμισοδιαπνοής, μαρασμός και κοκκίνισμα των μεγάλων φύλλων και νέκρωση ή μαύρισμα των ριζών.

Μαγγάνιο (Mn). Το μαγγάνιο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως στα όξινα εδάφη, προκαλώντας μαρασμό και καφέ κηλίδες στην επιφάνεια των φύλλων.

Νικέλιο (Ni). Σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη το νικέλιο δεν προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Αντίθετα, όταν στο νερό άρδευσης υπάρχουν συγκεντρώσεις 0,5–1 mg/l, παρατηρούνται τοξικότητες.

Ψευδάργυρος (Zn). Ο ψευδάργυρος προκαλεί τοξικότητα στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σε εδάφη με pH>6,0 δεν προκαλεί τοξικά συμπτώματα, όπως επίσης δεν έχουν παρατηρηθεί τοξικότητες σε ελαφριάς σύστασης εδάφη και σε οργανικά εδάφη.

Ορισμένα φυτά είναι σε θέση να ανεχθούν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον τους μέσω 3 μηχανισμών: (Chibuike, Obiora, 2014)

- 1) Του αποκλεισμού: περιορισμός της μεταφοράς του μετάλλου και διατήρηση μιας σταθερής συγκέντρωσης μετάλλου στο βλαστό.
- 2) Της ένταξης: συγκεντρώσεις μετάλλων στο βλαστό που απωθούν εκείνα που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- 3) Της βιοσυσσώρευσης: συσσώρευση μετάλλων στο βλαστό και τις ρίζες των φυτών τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος.

Τα βαρέα μέταλλα, μέσω κυρίως της βιοσυσώρευσης και της μακροχρόνιας κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων, καταλήγουν στον άνθρωπο που βρίσκεται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, αυξάνοντας έτσι τα φυσιολογικά επίπεδα που βρίσκονται στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, ούτε όμως και αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι επιπτώσεις τους, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου αλλά και τον τρόπο εισόδου τους στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι αρκετά επικίνδυνες καθώς μπορεί να προκαλέσουν νεφρικές/ηπατικές βλάβες, καρδιαγγειακές παθήσεις, παράλυση νευρικού συστήματος, καρκινογένεση, επιβλαβείς επιδράσεις στην ενζυμική, ορμονική και αναπαραγωγική δραστηριότητα κ.α.

Τα βαρέα μέταλλα μέσω διαφόρων φυσικών γεωχημικών κύκλων αλλά και ανθρωπογενών επεμβάσεων ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Οι ανθρωπογενείς αποθέσεις βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον παρουσίασαν μεγάλη άνοδο με την αύξηση της παραγωγής και χρήσης χημικών ουσιών, οι βασικότερες από τις οποίες είναι: (Alloway, 1995)

- Γεωργικές δραστηριότητες: λιπάσματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, φθορά μεταλλικών αντικειμένων κ.α.
- Αστικά λύματα: κατανάλωση διαφόρων χημικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, καύση απορριμμάτων κ.α.
- Καύση ορυκτών και συνθετικών καυσίμων: έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βαρέων μετάλλων όπου μέσω της βροχής καταλήγουν στο έδαφος.
- Βιομηχανικές δραστηριότητες: εξόρυξη μετάλλων, πετρελαίου, βιομηχανίες μετάλλων, χημικών, ηλεκτρολογικών, παραγωγής χρωμάτων, κ.α.
- Στρατιωτικές δραστηριότητες (δοκιμές όπλων, ελαττωματικός εξοπλισμός, πυρομαχικά, χρήση καυσίμων).

Οι φυσικές πηγές βαρέων μετάλλων προέρχονται κυρίως από τη διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα: (Bradl, 2005)

- ♦ Μαγματικά πετρώματα, δημιουργήθηκαν από μάγμα, που στερεοποιήθηκε στο εσωτερικό ή καλύφθηκε από άλλα πετρώματα του εξωτερικού φλοιού της γης.
- ♦ Ιζηματογενή πετρώματα, σχηματίζονται από υλικό που προκύπτει από την καταστροφή άλλων πετρωμάτων στην επιφάνεια της γης.
- ♦ Μεταμορφωσιγενή πετρώματα, προέρχονται από την καθολική ή τη μερική μεταμόρφωση προϋπαρχόντων ιζηματογενών ή εκρηξιγενών πετρωμάτων.
- ♦ Ηφαιστειακή δραστηριότητα.

1.2. Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα βαρέα μέταλλα μέσω των φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων καταλήγουν στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις τους στο έδαφος τροποποιούνται μέσω εδαφογενών και βιογεωχημικών διαδικασιών. Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων που καταλήγει στα φυτά συγκεντρώνεται στις ρίζες και σε πολύ μικρότερο ποσοστό στο υπέργειο τμήμα του φυτού όπως τους βλαστούς και τους καρπούς. Αυτή η συσσώρευση στα διαφορετικά τμήματα των φυτών πιθανολογείται πως έχει σχέση με το ρυθμό και τη διάρκεια διαπνοής. Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την ποσότητα των μετάλλων που θα απορροφηθούν από ένα φυτό είναι:

- Η ποσότητα του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα.
- Το είδος και η μορφή 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.
- Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Επίσης άλλοι παράγοντες είναι: το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία, το στάδιο ανάπτυξης του φυτού, η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος 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. Τα φυτά απορροφούν επίσης σημαντικές ποσότητες μερικών στοιχείων μέσω των φύλλων τους γεγονός που συντελεί στη ρύπανση αυτών από τα στοιχεία Mn, Zn και Cu. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται και στη γεωργία για την παροχή των φυτών με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή τους ιχνοστοιχεία όπως το Mn και ο Cu (Χρυσού, 2007).

Η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος εξαρτάται από: (Adriano, 1986)

- Το pH του εδάφους. Γενικά, η αύξηση του pH του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.
- Την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K).
- Την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.
- Την ποσότητα και ο τύπος της αργύλου.
- Τα οξείδια του σιδήρου.
- Τις συνθήκες οξειδωσης και αναγωγής.
- Τον ανταγωνισμό μεταξύ στοιχείων: όταν έχουμε δύο μέταλλα που ανταγωνίζονται στο εδαφικό περιβάλλον, π.χ. για την κατάληψη ανταλλάξιμων θέσεων στις στερεές επιφάνειες, αν το ένα κυριαρχήσει τότε το άλλο θα αυξήσει την διαθεσιμότητά του κατά πολύ.

ενώ τη συμπεριφορά τους στο έδαφος επηρεάζουν: (Kabata, 1995)

- Η ετερογενής κατανομή των ενώσεων στο έδαφος.
- Εποχιακές και εδαφικές μεταβολές σε σημαντικές μεταβλητές όπως το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh).
- Διαφόρων ειδών αντιδράσεις όπως: αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, οργανομεταλλικές αντιδράσεις, βιομετατροπές.
- Μεταφορά μεταξύ φάσεων: αντιδράσεις προσρόφησης, διάχυση-απορρόφηση σε στερεά φάση, διάχυση σε φάση διαλύματος, σχηματισμός στερεάς φάσης, συγκαθίζηση, πήξη.
- Βιοπρόσληψη και βιοσυσσώρευση.

Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Μόλυβδος (Pb): Ο μόλυβδος βρίσκεται συνήθως στη μορφή Pb^{2+} , παρουσιάζεται όμως και ως $Pb(OH)^+$, $PbCO_2$, PbO , $Pb(OH)_2$. Έχει την τάση να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους και να δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κolloειδή. Σχετίζεται ισχυρά με υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, μπορεί να βρίσκεται σε φωσφορικά και ανθρακικά σωματίδια και έχει ισχυρή σχέση με την οργανική ουσία. Η μεγάλη εδαφική οξύτητα αυξάνει την κινητικότητα και τη διαλυτότητά του. Οι μέσες συγκεντρώσεις του Pb για επιφανειακά εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζονται στα 25 ppm (Alloway, 1995).

Κάδμιο (Cd): Η μέση συγκέντρωσή του στο στερεό φλοιό της γης είναι μεταξύ 0.1 και 0.5 ppm. 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^+ , ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{+2} , CdCl^+ , CdSO_4 και CdHCO_3^+ . Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από τη δέσμευση και την καταβύθιση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους. Το εδαφικό pH προτείνεται να διατηρείται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, καθώς έτσι μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Η απορρόφηση του καδμίου από τα φυτά αυξάνεται με τη μείωση του εδαφικού pH. Στα όξινα εδάφη, η διαλυτότητα του καδμίου επηρεάζεται από την οργανική ουσία, τα οξείδια και τα υδροξείδια, ενώ σε αλκαλικά εδάφη, καθοριστικό ρόλο για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο εδαφικό διάλυμα έχει η καταβύθιση των ενώσεων του καδμίου (Μιχόπουλος, 2010).

Ψευδάργυρος (Zn): Συναντάται στο έδαφος με τις εξής μορφές ZnO , ZnCl^+ , ZnCO_3 , ZnHCO_3^+ . Η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1-20% και τα σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε ποσοστό 1.5 έως 2.3 % της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος. Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα από τα πιο κινητικά μέταλλα και είναι πιο εύκολα διαθέσιμος στα φυτά με την υδατοδιαλυτή και ανταλλάξιμη μορφή του.

Χαλκός (Cu): Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος σε πολλές μορφές οι οποίες διακρίνονται σε αυτές της στερεάς φάσης και του εδαφικού διαλύματος. Η κατανομή του χαλκού μεταξύ των διαφόρων εδαφικών συστατικών επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από την παρουσία της οργανικής ουσίας του εδάφους και από τα οξείδια του μαγγανίου και του σιδήρου. Η απορρόφηση του χαλκού από τις ρίζες των φυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα επίπεδα της διαλυμένης οργανικής ουσίας, η οποία αποτελεί μεταφορέα των κατιόντων, διευκολύνοντας έτσι τη διάχυση του χαλκού από το έδαφος προς το ριζικό σύστημα.

Νικέλιο (Ni): Η μέση περιεκτικότητα του νικελίου στο έδαφος είναι 15-20 ppm. Το νικέλιο εμφανίζεται στα εδαφικά διαλύματα ως Ni^{2+} , NiOH^+ , NiHCO_3^+ , HNiO_2^- , και $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. Η συμπεριφορά του στο έδαφος εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άργιλο, οργανική ουσία και το pH και οι μορφές του μπορεί να είναι ισχυρά δεσμευμένες έως και πολύ κινητικές.

Χρώμιο (Cr): Η μέση τιμή του χρωμίου στα εδάφη σε παγκόσμιο επίπεδο είναι 49 ppm. Λόγω της εύκολης μετατροπής του χρωμίου από τη μία οξειδωτική κατάσταση στην άλλη, η γεωχημεία του είναι αρκετά περίπλοκη.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο έδαφος σε διάφορες μορφές: (Μήτσιος, 2004)

- Με τη διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο νερό στράγγισης.
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.
- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- Προσλαμβάνονται από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό.
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων.

1.3. Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Σε κάποιες περιπτώσεις, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, είναι επιτακτική η ανάγκη για αποκατάσταση αυτών των εδαφών για οικονομικούς (γεωργία) και οικολογικούς/περιβαλλοντικούς λόγους, επαναφέροντας έτσι τις φυσιολογικές ιδιότητες του εδάφους. Η αποκατάσταση των εδαφών στοχεύει στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος ή τον περιορισμό της τοξικότητάς τους που μπορεί να επιτευχθεί είτε με φυσικές μεθόδους, οι οποίες δεν επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων, είτε με χημικές μεθόδους, τροποποιώντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες με σκοπό τη μείωση των αρνητικών επιδράσεων.

Οι φυσικές μέθοδοι αποτελούνται από τις μεθόδους που η εφαρμογή τους γίνεται επιτόπια (in situ) στοχεύοντας σε μικρή διαταραχή του εδαφικού περιβάλλοντος όπως:

Υαλοποίηση: Χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για το λιώσιμο των εδαφικών υλικών ακινητοποιώντας έτσι και τους ρύπους του εδάφους.

Βιοαερισμός: Διοχετεύεται αέρας στο έδαφος με σκοπό να ενεργοποιήσει τη δράση των μικροβίων για τη βιοαποδόμηση των ρύπων.

Φυτοεξυγίανση: Χρήση των φυσικών λειτουργιών συγκεκριμένων φυτών, που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, με σκοπό την απορρόφηση τους από το έδαφος.

Έκπλυση: Γίνεται διοχέτευση ειδικού υδατικού διαλύματος στο έδαφος με σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων.

Επίσης υπάρχουν και μέθοδοι που απαιτούν εκσκαφή ή/και επεξεργασία του εδάφους (ex situ) το οποίο μεταφέρεται σε άλλη περιοχή και υποβάλλεται σε ειδική επεξεργασία για την απορρύπανση του όπως:

Εδαφική πλύση: Γίνεται μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε ειδικές μονάδες επεξεργασίας για την απομάκρυνση των ρύπων.

Εδαφικός διαχωρισμός: Είναι η διαδικασία με την οποία διαχωρίζουμε τις ρυπασμένες περιοχές του εδάφους και τις απομακρύνουμε. Ο διαχωρισμός μπορεί να είναι βαρυτικός ή μαγνητικός.

Εδαφική εξαγωγή: Γίνεται αφαίρεση ολόκληρου του εδαφικού τμήματος και μεταφέρεται σε ειδικούς χώρους όπου γίνεται η απορρύπανσή του.

Βιοαποκατάσταση: Στηρίζεται στη δράση μικροοργανισμών ή προϊόντων μεταβολισμού για την αποδόμηση οργανικών ουσιών σε ανόργανες, μη ρυπογόνες, ενώσεις.

Για την καταλληλότερη επιλογή της μεθόδου, εκτός από την αποτελεσματικότητά του, θα πρέπει να συνυπολογισθούν διάφοροι παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου, οι γεωλογικές ιδιότητες του εδάφους, η ποσότητα του εδάφους που θέλουμε να αποκαταστήσουμε και το κόστος της εφαρμογής της μεθόδου του.

Ένας τρόπος επαναφοράς των ρυπασμένων εδαφών σε επιθυμητά επίπεδα αποτελεί η χρήση φυτών, τα οποία μέσω μιας σειράς μηχανισμών και διαδικασιών έχουν την ικανότητα να περιορίζουν, να εξάγουν ή να αποδομούν τα βαρέα μέταλλα. Ορισμένα φυτά έχουν την ικανότητα, αφού απορροφήσουν τα βαρέα μέταλλα, μέσω βιοχημικών διαδικασιών να τα μετατρέψουν σε λιγότερο τοξικές μορφές ή ακόμα και να παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα χωρίς να εμφανίζουν σημάδια τοξικότητας σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Η απορρύπανση του εδάφους γίνεται αρχικά με την ανάπτυξη αυτών των φυτών σε ρυπασμένα εδάφη και στη συνέχεια με την κατάλληλη χρονικά εκρίζωσή τους. Οι ρύποι επίσης μπορεί να ακινητοποιηθούν από κάποια φυτά, μέσω καταβύθισης ή ακινητοποίησης εντός της περιοχής του ριζικού

συστήματος ή με μηχανισμούς συσσώρευσης και απορρόφησης στην περιοχή των ριζών. Η φυτοαποκατάσταση εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες που διενεργούνται στα φυτά και οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, μεταβολισμό εντός του φυτού, απελευθέρωση ανόργανων και οργανικών ενώσεων (εκκρίματα) στο έδαφος και φυσικές και βιολογικές επιδράσεις των ριζών του φυτού.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης γενικά μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. **Φυτοαπορρύπανση** (Phytodecontamination).

Περιλαμβάνει μηχανισμούς που μειώνουν σε αποδεκτά επίπεδα τη συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα.

2. **Φυτοσταθεροποίηση** (Phytostabilization).

Περιλαμβάνει μηχανισμούς οι οποίοι έχουν ως στόχο την αδρανοποίηση και απομόνωση του ρυπαντή ώστε να παρεμποδιστεί η μετανάστευσή του από το έδαφος στο υπόγειο νερό ή στην ατμόσφαιρα. Βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες, μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η χουμοποίηση, δέσμευση του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η λιγνιτοποίηση, δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια.

Πλεονεκτήματα

- Παράγονται λιγότερα δευτερογενή απόβλητα από ότι σε άλλες τεχνολογίες
- Η φυτοεξυγίανση εφαρμόζεται επί τόπου και δεν είναι αναγκαία μία εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία.
- Είναι οικονομική επεξεργασία ιδιαίτερα για μεγάλους όγκους χώματος ή νερού, που είναι μολυσμένα με μικρές ποσότητες τοξικών ρυπαντών.
- Επιτυγχάνεται η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών σε πολύ μικρούς όγκους.

Μειονεκτήματα

- Οι ρυθμοί φυτοεξυγίανσης είναι ιδιαίτερα αργοί.
- Η φυτοεξυγίανση φέρνει μόνο αποτελέσματα, όταν το βάθος της μόλυνσης δεν ξεπερνά το 1m στο έδαφος και τα 3m στον υδροφόρο ορίζοντα.

- Υπάρχει η δυνατότητα μετάδοσης των τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή βοσκή των φυτών από ζώα.
 - Οι κλιματικές συνθήκες στην μολυσμένη περιοχή μπορεί να μην επιτρέπουν την καλλιέργεια και ανάπτυξη των κατάλληλων για τη φυτοεξυγίανση φυτών.
 - Το πρόβλημα της εναπόθεσης των ρυπασμένων φυτών μετά τη συγκομιδή τους.
- (Δανηλίδου, 2010)

Σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α., οι ορισμοί για τους διάφορους μηχανισμούς της φυτοεξυγίανσης έχουν ως εξής: (Ζαμπετάκης κ.σ. 2005)

Φυτοεξαγωγή: Αναφέρεται στην πρόσληψη μετάλλων και τη μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Στηρίζεται στη χρήση φυτών που έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους, ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά.

Φυτοδιάσπαση: Περιλαμβάνει διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στη διάσπαση και την αποδόμηση του ρυπαντή. Η διάσπαση του ρυπαντή είναι δυνατόν να πραγματοποιείται είτε εντός του φυτού, μέσω μεταβολικών διεργασιών είτε εξωτερικά στην περιοχή της ρίζας μέσω της παραγωγής ενζύμων.

Φυτοεξαέρωση: Τα μέταλλα και οργανικές ουσίες, που προσλαμβάνονται από τα φυτά, μετατρέπονται σε πτητικές μορφές και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Μέσω αυτού του μηχανισμού επιτυγχάνεται η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων χωρίς να είναι απαραίτητη η συγκομιδή του φυτικού υλικού.

Ριζοδιάσπαση: Αναφέρεται, μέσω της ριζόσφαιρας στη διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος. Οι μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια), διασπών ή μετασχηματίζουν οργανικές ουσίες και τις χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους.

Ριζοδιήθηση: Περιλαμβάνει τη ρόφηση στις φυτικές ρίζες ρυπαντών οι οποίοι βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Τα φυτά αναπτύσσονται σε θερμοκήπια με τη μέθοδο της υδροπονίας.

1.4. Δείκτες βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων

Η βιοδιαθεσιμότητα ενός μίγματος στο έδαφος μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση μικροοργανισμών. Οι δείκτες βιοδιαθεσιμότητας απεικονίζουν/εκφράζουν μετρήσεις που αφορούν τα επίπεδα πληθυσμού των μικροοργανισμών.

Βακτήρια βιοανιχνευτές

Τα βακτήρια βιοανιχνευτές είναι σχεδιασμένα ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες καταστάσεις στρες (πχ τοξικότητα) μέσω της χρήσης γονιδίων αναφοράς. Διαθέσιμα στις μέρες μας είναι βακτήρια βιοανιχνευτές που ανταποκρίνονται στον υδράργυρο ή σε χρωμικά άλατα ή στον ψευδάργυρο.

Βακτήρια που περιέχουν πλασμίδια

Η συχνότητα των βακτηρίων που περιέχουν πλασμίδια έχει αποδειχτεί ότι είναι υψηλότερη σε μολυσμένα εδάφη από ότι σε καλλιεργήσιμα εδάφη και αυξάνεται ακόμη περισσότερο με την προσθήκη βαρέων μετάλλων. Συνεπώς, η μέτρηση του αριθμού των βακτηρίων που περιέχουν πλασμίδια ή του αριθμού των πλασμιδίων στα εδάφη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικός δείκτης των ρύπων και συγκεκριμένα των βαρέων μετάλλων.

Βακτήρια ανθεκτικά σε αντιβιοτικά

Οι αστικές και γεωργικές εκροές, οι οποίες περιέχουν αντιβιοτικά, έχει αποδειχτεί ότι έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των βακτηρίων που είναι ανθεκτικά σε αντιβιοτικά σε παραποτάμια περιβάλλοντα. Κατάλοιπα αντιβιοτικών έχουν ανιχνευτεί στην έξοδο περιοχών με ειδικά φυτά καθαρισμού αποβλήτων (φυτοαποκατάσταση), σε λιπάσματα και γενικότερα σε αγροτικές περιοχές. Η μόλυνση με βαρέα μέταλλα πιθανά να καθορίζει έμμεσα την παρουσία ανθεκτικών βακτηρίων στα αντιβιοτικά, εφόσον έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην ανθεκτικότητα και τη συγκέντρωση υδραργύρου σε παραποτάμια ιζήματα. Επομένως, η παρακολούθηση ανθεκτικών σε αντιβιοτικά βακτηρίων δε θα βοηθήσει μονάχα στην εκτίμηση ενός πιθανού κινδύνου για τη δημόσια υγεία αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και ως δείκτης βιομηχανικής και αστικής μόλυνσης. (Αθουσάκη, 2009)

1.5. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της εργασίας ήταν να εξετάσουμε:

- (α) Κατά πόσο η απόθεση βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη γεωγραφική εγγύτητα με την πιθανή πηγή ρύπανσης.
- (β) Τις εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε φυτά ίδιου είδους.
- (γ) Τις συσχετίσεις μεταξύ εδαφικών ιδιοτήτων και βαρέων μετάλλων στα φυτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και Μέθοδοι

2.1. Πειραματικός σχεδιασμός

Αρχικά, συλλέξαμε 30 δείγματα εδάφους και από το ίδιο σημείο αντίστοιχα 30 δείγματα φυτών (βλαστό και σπόρο) από τυχαίες τοποθεσίες αλλά σε κοντινή απόσταση από την πιθανή πηγή μόλυνσης που εξετάζουμε, που στην περίπτωση μας είναι το εργοστάσιο χαλυβουργίας Βόλου. Η συλλογή έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει μία διαβάθμιση της απόστασης των σημείων δειγματοληψίας από την πιθανή πηγή μόλυνσης που κυμαίνονταν περίπου από 163 m έως 3 km.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η προκατεργασία των φυτικών και εδαφικών δειγμάτων για τις μετέπειτα αναλύσεις. Συγκεκριμένα:

- Πραγματοποιήθηκε ξήρανση των φυτών σε φούρνο στους 70 °C για 2 ημέρες.
- Αφού διαχωρίσαμε τα φυτά σε βλαστούς και σπόρους, ακολουθήσε άλεσμα των δειγμάτων σε μύλο. Κοσκινίσαμε τα αλεσμένα δείγματα σε κόσκινο των 500 μm και τα αποθηκεύσαμε σε χαρτοσακούλες.
- Ζυγίσαμε 0,5 g των παραπάνω δειγμάτων σε κάψες και τις τοποθετήσαμε σε φούρνο στους 250 °C για 2 ώρες και έπειτα στους 450 °C για μία ημέρα. Κάναμε διήθηση των δειγμάτων με 20 mL HCl 20% σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και συμπληρώσαμε νερό μέχρι τη χαραγή. Μεταφέραμε και αποθηκεύσαμε το διάλυμα σε μπουκαλάκια τύπου falcon.
- Κοσκινίσαμε τα εδάφη σε κόσκινο των 2 mm και των 500 μm και τα αποθηκεύσαμε σε χάρτινα κουτιά και σε χαρτοσακούλες αντίστοιχα.

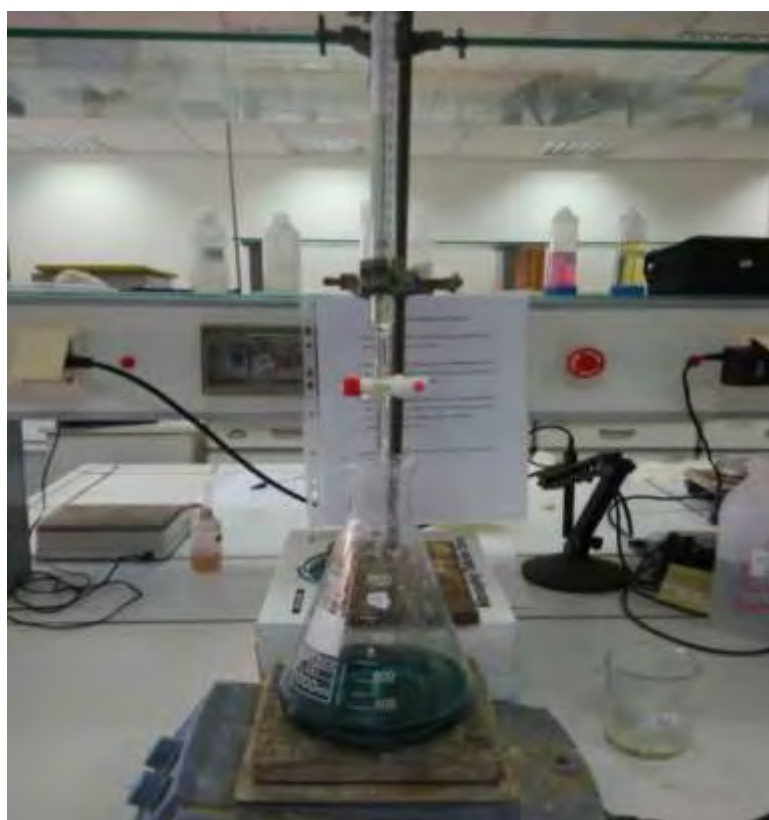
2.2. Αναλύσεις

2.2.1. pH

Σε μπουκαλάκια τύπου falcon τοποθετούμε 10 g εδάφους (ακριβώς καταγεγραμμένα) και 25 ml απιονισμένου νερού. Ακολούθησε ανακίνηση των δειγμάτων για 15 λεπτά και έπειτα τα αφήνουμε σε ηρεμία για 30 λεπτά τουλάχιστον. Η μέτρηση του pH γίνεται εμβαπτίζοντας το ηλεκτρόδιο του πεχάμετρου στο διάλυμα.

2.2.2. Οργανική ουσία

Για τη μέτρηση της οργανικής ουσίας ζυγίζουμε αρχικά περίπου 0,5 g εδάφους (ακριβώς καταγεγραμμένα) σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL και στη συνέχεια προσθέτουμε 10 mL $K_2Cr_2O_7$ και 10 mL πυκνό H_2SO_4 . Αφού αφήσουμε το διάλυμα για 30 λεπτά ώστε να γίνει η οξείδωση, κάνουμε διήθηση με 200 mL απιονισμένου νερού σε κωνική φιάλη των 1000 mL. Αφού ολοκληρωθεί η διήθηση, προσθέτουμε 10 mL πυκνό H_3PO_4 και στη συνέχεια 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης. Κατόπιν ογκομετρούμε το διχρωμικό κάλιο που περίσσεψε από την οξείδωση της οργανικής ουσίας με διάλυμα 0,5 M που περιέχεται στην προχοΐδα. Η ογκομέτρηση ολοκληρώνεται όταν το διάλυμα μετατραπεί σταδιακά από σκούρο καφέ σε βαθύ μπλέ και τελικά σε πράσινο χρώμα (Εικόνα 1). Τέλος, καταγράφουμε τα mL του $FeSO_4$ που καταναλώθηκαν για την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος.



Εικόνα 1. Τελικό στάδιο μέτρησης οργανικής ουσίας.

2.2.3. $CaCO_3$

Αρχικά, για να υπολογίσουμε την ποσότητα του εδάφους που θα χρησιμοποιήσουμε, ελέγχουμε αν το έδαφος είναι αλκαλικό, ουδέτερο ή όξινο και αντίστοιχα χρησιμοποιούμε 10 g, 5 g και 1 g εδάφους και το βάζουμε σε κωνική φιάλη. Έπειτα

τοποθετούμε σε falcon 25 mL HCl 2% μαζί και το βυθίζουμε στην κωνική φιάλη που περιέχει το έδαφος με αποτέλεσμα την έκλυση του CO₂. Η ποσότητα του CO₂ που εκλύεται είναι ανάλογη της ποσότητας του CaCO₃ που περιέχει το έδαφος. Για να μετρήσουμε την ποσότητα του CO₂ που εκλύεται χρησιμοποιούμε το ασβεστόμετρο Bernard (Εικόνα 2), το οποίο παγιδεύει το εκλυόμενο αέριο και συμπιέζει μια βαθμονομημένη στήλη νερού.



Εικόνα 2. Ασβεστόμετρο Bernard.

2.2.4. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης

Ζυγίζουμε 50 g εδάφους (ακριβώς καταγεγραμμένα) σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL. Προσθέτουμε 50 mL διασπορικού διαλύματος και 50 mL απιονισμένου νερού και αφήνουμε τα δείγματα για 1 ημέρα. Στη συνέχεια, τοποθετούμε τα δείγματα σε ηλεκτρικό μίξερ για 15 λεπτά. Μεταφέρουμε τα δείγματα σε ογκομετρικούς σωλήνες 1 L και τους συμπληρώνουμε με νερό (Εικόνα 3). Αφού αναδεύσουμε με ειδική ράβδο, μετράμε τη θερμοκρασία και την πυκνότητα της ιλύος και της αργίλου μετά από 30 δευτερόλεπτα (χρόνος που θεωρούμε ότι η άμμος έχει ήδη καθιζάνει) με το πυκνόμετρο Βουγιούκου. Αφού αφήσουμε το δείγμα σε ηρεμία για 2 ώρες, μετράμε την πυκνότητα της αργίλου και τη θερμοκρασία του.



Εικόνα 3. Μέτρηση κοκκομετρικής σύστασης.

2.2.5. Μέτρηση άμορφων οξειδίων Fe, Al, Mn

Ζυγίζουμε 0,5 g εδάφους (ακριβώς καταγεγραμμένα) και τα τοποθετούμε σε μπουκαλάκια τύπου falcon. Προσθέτουμε στα falcon 20 mL διαλύματος C (αποτελείται από 700 mL οξαλικού αμμωνίου και 535 mL οξαλικού οξέως). Κάνουμε ανακίνηση των δειγμάτων σε σκοτεινό θάλαμο για 4 ώρες. Η μέτρηση των δειγμάτων γίνεται στη συσκευή της ατομικής απορρόφησης (Εικόνα 4).



Εικόνα 4. Συσκευή ατομικής απορρόφησης.

2.2.6. Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA

Τοποθετούμε σε μπουκαλάκια τύπου falcon 20 g εδάφους (ακριβώς καταγεγραμμένα) και προσθέτουμε 40 mL διαλύματος DTPA. Κάνουμε ανακίνηση των δειγμάτων για 2 ώρες και ακολουθεί διήθηση. Μετράμε το εκχύλισμα στη συσκευή της ατομικής απορρόφησης για ιχνοστοιχεία.

2.2.7. Ολικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (Aqua Regia)

Το βασιλικό νερό είναι διάλυμα πυκνών οξέων HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1. Ζυγίζουμε σε ζυγαριά ακριβείας 3 g (ακριβώς καταγεγραμμένα) εδάφους και τα μεταφέρουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Τοποθετούμε τους σωλήνες σε ειδικό block και προσθέτουμε 9 mL HCl και 3 mL HNO₃. Μεταφέρουμε το block σε απαγωγό αερίων και αφήνουμε τα δείγματα για μία ημέρα έτσι ώστε τα οξέα να εισχωρήσουν σε όλους τους πόρους του εδάφους και να διευκολυνθεί η διαλυτοποίηση των ορυκτών του εδάφους. Ακολουθεί πέψη στους 50 °C για μία ώρα και στη συνέχεια στους 140 °C για τρεις ώρες (Εικόνα 5).

Όταν τα δείγματα κρυώσουν, κάνουμε διήθηση με απιονισμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL., συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια τα τοποθετούμε σε μπουκαλάκια falcon όπου και γίνεται η μέτρηση των ιχνοστοιχείων στην ατομική απορρόφηση.



Εικόνα 5. Εκτίμηση των ολικών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό: στάδιο πέψης των δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1. Περιγραφή εδαφικών ιδιοτήτων

Το pH είναι μία ιδιότητα του εδάφους που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την καλλιέργεια. Η τιμή του pH του εδάφους αυξάνει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών που υπάρχουν στο έδαφος και την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων (υψηλότερες τιμές pH μειώνουν την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων). Γνωρίζοντας το pH του εδάφους που πρόκειται να καλλιεργηθεί επιλέγονται και τα αντίστοιχα φυτά που ευδοκιμούν σε αυτό. Επίσης οι ασθένειες που πλήττουν τα φυτά, έχουν την τάση να ευημερούν σε εδάφη με συγκεκριμένες τιμές pH. Τα εδάφη που εξετάσαμε στην περιοχή του εργοστασίου Χαλυβουργίας (ΒΙ.ΠΕ. Βόλου) βρέθηκαν μέτρια αλκαλικά με μέση τιμή pH 8,1, τιμή που θεωρείται ικανοποιητική για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων.

Η περιεκτικότητα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) στο έδαφος επίσης επηρεάζει τη διαθεσιμότητα όπως και την πρόσληψη ορισμένων θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος καθώς η αύξηση της περιεκτικότητάς του στο έδαφος προκαλεί αύξηση της τιμής του pH. Οι τιμές του ανθρακικού ασβεστίου στα εδάφη μας ήταν ικανοποιητικές (μ.ο. 5,15 g/100g), κάτι που αναμενόταν εξαιτίας της αλκαλικότητας που παρουσίασαν. Η οργανική ουσία αποτελείται από όλα τα οργανικά υπολείμματα φυτικής και ζωικής προέλευσης. Αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά του εδάφους καθώς επηρεάζει την ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών συστατικών, τη δομή, τη διηθητική ικανότητα, τη βιοποικιλότητα του εδάφους, το πορώδες, καθώς και τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών. Τα επίπεδα των εδαφών της Ελλάδας ως προς την περιεκτικότητά τους σε οργανική ουσία θεωρούνται χαμηλά, γεγονός που επαληθεύτηκε και στην παρούσα μέτρηση καθώς τα εδάφη που εξετάσαμε ήταν φτωχά σε οργανική ουσία με μέσο όρο το 1,25 (g/100g).

Τα ποσοστά σε άμμο (μ.ο. 34,43 g/100g), ιλύ (μ.ο. 28,71 g/100g) και άργιλο (μ.ο. 36,87) κατατάσσουν τα εδάφη μας σε αργιλοπηλώδη, δηλαδή βαριάς μηχανικής σύστασης (Σχήμα 3). Τα εδάφη αυτά συγκρατούν πολύ νερό και σε πολλές περιπτώσεις η αποστράγγιση και ο αερισμός δεν είναι καλοί. Η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) στα εδάφη που αναλύσαμε ήταν 5,15 (g/100g), κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο λόγω του αλκαλικού χαρακτήρα των εδαφών. Σύμφωνα με

τον Κουκουλάκη (1995), τα εδάφη μας θεωρούνται πλούσια σε ανθρακικό ασβέστιο για τα ελληνικά δεδομένα. Η παρουσία του βοηθά στη δημιουργία καλύτερης δομής του εδάφους καθώς και στην αύξηση της ρυθμιστικής του ικανότητας. Η παρουσία του ωστόσο σε υψηλά επίπεδα (>10%), επηρεάζει σημαντικά τις χημικές και φυσικές ιδιότητες, καθώς και τη γονιμότητα τους.

3.2. Συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος (ολικά και DTPA)

Τα περισσότερα δείγματα που συλλέξαμε και εξετάσαμε στην περιοχή του εργοστασίου Χαλυβουργίας παρουσίασαν τιμές, ως προς τις ολικές συγκεντρώσεις στο έδαφος, χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια που καθορίζονται από τις επίσημες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές από τον ψευδάργυρο (Zn) (70,68 συγκριτικά με το όριο CEC 150 mg/kg), το χαλκό (Cu) (29,98 συγκριτικά με το όριο CEC 50 mg/kg), το κάδμιο (Cd) (0,13 συγκριτικά με το όριο CEC 1 mg/kg) και το μόλυβδο (Pb) (0,13 συγκριτικά με το όριο CEC 1 mg/kg) βρέθηκαν μικρότερες από τα επιτρεπτά όρια σε αντίθεση με τις μέσες τιμές του νικελίου (Ni), (295,65 συγκριτικά με το όριο CEC 30 mg/kg) και του χρωμίου (Cr), (514,55 συγκριτικά με το όριο CEC 30 mg/kg) που οι συγκεντρώσεις τους στο έδαφος ξεπέρασαν τα επιτρεπτά επίπεδα (Πίνακας 3.3). Σε μελέτη που έγινε, σε εδάφη που χαρακτηρίζονται για τις υψηλές συγκεντρώσεις τους σε νικέλιο και χρώμιο, από τους Licina et al (2010), βρέθηκαν παραπλήσιες τιμές για το χρώμιο αλλά μεγαλύτερες για το νικέλιο. Σε παρόμοιες μελέτες που έγιναν σε περιοχή όπου υπάρχει χυτήριο μετάλλων στην Κίνα (Li, 2015a) όπως και στην Κολωνία της Γερμανίας (Shaheen et al. 2015) οι τιμές μας ήταν αρκετά μικρότερες σε όλα τα στοιχεία εκτός από το χρώμιο και το νικέλιο. Σε μελέτη που έγινε σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις στην περιοχή Yunnan της Κίνας (Zu, 2014) οι τιμές του Pb, Cd, Cu, Zn βρέθηκαν όλες μεγαλύτερες από τις δικές μας, ενώ οι τιμές των μετάλλων Cu, Ni, Pb, Cr, Zn, βρέθηκαν μεγαλύτερες από δείγματα εδαφών καλλιέργειας καπνού σε διάφορες περιοχές δυτικά του Μπαγκλαντές (Saha et al. 2015b).

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των αφομοιώσιμων μορφών μετάλλων με τη μέθοδο εκχύλισης με DTPA, των μορφών δηλαδή εκείνων που είναι βιοδιαθέσιμες για τα φυτά όπως είναι τα μέταλλα που είναι διαλυμένα στο νερό και προσροφημένα στην οργανική ουσία. Οι μέσοι όροι του μολύβδου (Pb) και του νικελίου (Ni), 2,17 (mg/kg) και 2,05 (mg/kg) αντίστοιχα, ήταν υψηλότεροι

συγκριτικά με τις τιμές των καλλιεργήσιμων εκτάσεων στην περιοχή του Σάο Πάολο της Βραζιλίας (Santos-Araujo and Alleoni, 2016), ενώ σε μελέτες που έγιναν σε εδάφη ρυπασμένα από αστικά λύματα στην περιοχή του δυτικού Δελχί στην Ινδία (Rattan et al. 2005) οι τιμές μας στο μαγγάνιο (21,84), τον ψευδάργυρο (4,8), τον χαλκό (2,12), το νικέλιο (2,05), το μόλυβδο (1,31) (σε mg/kg) και το σίδηρο βρέθηκαν μεγαλύτερες.

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της απόστασης από τη χαλυβουργική και των ολικών συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) και του ψευδάργυρου (Zn) στο έδαφος. Παρατηρούμε ότι υπάρχει στατιστικώς σημαντική συσχέτιση ($p < 0,05$) μεταξύ των παραγόντων *ολικός Pb/απόσταση* και *ολικός Zn/απόσταση*, δηλαδή η απόσταση από τον παράγοντα επιμόλυνσης επηρεάζει τις ολικές τιμές του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, το δείγμα που συλλέξαμε από την κοντινότερη απόσταση από τη χαλυβουργική παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές σε ολικό μόλυβδο και ψευδάργυρο.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της απόστασης από τη χαλυβουργική και των εκχυλίσιμων με DTPA συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) και του ψευδάργυρου (Zn) στο έδαφος. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι υπάρχει στατιστικώς σημαντική συσχέτιση ($p < 0,05$) μεταξύ των παραγόντων *DTPA Pb-απόσταση* και *DTPA Zn-απόσταση*, δηλαδή η απόσταση από τον παράγοντα επιμόλυνσης επηρεάζει και τις ολικές τιμές του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, το δείγμα που συλλέξαμε από την κοντινότερη απόσταση από τη χαλυβουργική παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε μόλυβδο με τη μέθοδο εκχύλισης με DTPA.

3.3. Συγκεντρώσεις μετάλλων στα φυτά

Η βιοσυσσωρευση βαρέων μετάλλων είναι διαφορετική για διαφορετικά είδη φυτών και εξαρτάται από το στάδιο ανάπτυξής τους και τη δυνατότητα επιβίωσης σε ρυπασμένα εδάφη. Αξιοσημείωτο είναι ότι διαφορετικά είδη φυτών παρουσιάζουν διαφορετική ανθεκτικότητα για τον ίδιο ρύπο, επειδή οι μηχανισμοί πρόσληψης δεν είναι ίδιοι για όλα τα φυτικά είδη (Khan et al. 2015).

Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα, γίνεται από τα φυτά μέσω των ριζών τους. Αφού εισέλθουν στις ρίζες, τα ιόντα των βαρέων μετάλλων μπορεί να αποθηκευτούν σε αυτές ή να μεταφερθούν στο υπέργειο τμήμα του φυτού κυρίως μέσω των ξυλωδών αγγείων όπου συνήθως αποθηκεύονται στα χυμοτόπια των κυττάρων βλαστού όπως και του σπόρου (Prasad, 2004, Jabeen et al. 2009).

Οι ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων στους βλαστούς κυμάνθηκαν από 10,47 ως 61,57 για το μαγγάνιο (Mn), 20,60 ως 76,52 για τον ψευδάργυρο (Zn), 3,41 ως 32,65 για το χαλκό (Cu), 6,80 ως 25,20 για το χρώμιο (Cr) και 25,60 ως 794,61 για το αργίλιο (Al) σε mg/kg. Στα φυτά, οι μέγιστες τιμές, για τη συγκέντρωση στο στέλεχος (Πίνακας 3.5), του χαλκού ήταν 32,65 και του ψευδαργύρου ήταν 76,52 mg/kg, τιμές παρόμοιες με μετρήσεις που έγιναν σε εδώδιμα και αρωματικά φυτά στο νότιο Μαρόκο (Hamiani et al. 2015), ενώ ο χαλκός βρέθηκε μεγαλύτερος από μετρήσεις που έγιναν από Li et al. (2015b) και Shi et al. (2013) σε μετρήσεις που έγιναν στην ευρύτερη περιοχή της δυτικής Βεγγάλης (Ινδία) από τους Saha et al (2015), ο μέσος όρος των τιμών του ψευδαργύρου και του χαλκού βρέθηκαν μικρότερες σε σχέση με τις δικές μας μετρήσεις που ήταν 42,054 και 8,894 mg/kg αντίστοιχα. Οι τιμές που βρήκαμε στο χρώμιο (μ.ο. 14,26) ήταν υψηλότερες σε όλα τα φυτά από τις επιτρεπόμενες τιμές που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Μετρήσαμε επίσης τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο σπόρο των φυτών με τα εξής αποτελέσματα:

Οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές

- για το μαγγάνιο (Mn) κυμάνθηκαν από 5,02 ως 69,41 mg/kg,
- για τον ψευδάργυρο (Zn) 21,20 ως 109,21 mg/kg,
- για το χαλκό (Cu) 4,95 ως 20,92 mg/kg,
- για το χρώμιο (Cr) 4,46 ως 14,34 mg/kg,
- για το αργίλιο (Al) 15,34 ως 121,18 mg/kg.

3.4. Δείκτες ρύπανσης

Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούμε στους δείκτες μόλυνσης και στις ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, οι οποίες είναι αποτέλεσμα μετρήσεων των

δειγμάτων του εδάφους, μέσω της εκχύλισης από ένα διάλυμα ισχυρών συμπυκνωμένων οξέων (HCl και HNO₃ σε αναλογία 3 προς 1) σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο ζέσεως, γνωστό και ως aqua regia (Zhao and Hazelton, 2016). Οι δείκτες μόλυνσης του εδάφους χρησιμεύουν στην καλύτερη κατανόηση και σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων που εξετάζουμε. Κατ' επέκταση επιτρέπουν την κατηγοριοποίηση των εδαφών σε μολυσμένα ή μη, όπως για παράδειγμα μία ορισμένη τιμή συγκέντρωσης ενός στοιχείου (mg/kg) μπορεί να δέχεται διαφορετική ερμηνεία για διαφορετικά στοιχεία, π.χ. οι 50 μονάδες συγκέντρωσης του Zn παρατηρούνται συχνά σε πολλά αμόλυντα εδάφη, ενώ για το Cd η συγκέντρωση αυτή θεωρείται πολύ μεγάλη. Ομοίως, 1000 μονάδες για το Mn θεωρούνται χαμηλές, ενώ για άλλα τοξικά στοιχεία που συναντώνται συχνά (π.χ. Cu και Zn), δείχνουν σοβαρή μόλυνση του εδάφους.

Η μόλυνση της τροφικής αλυσίδας είναι μια σημαντική οδός για την είσοδο τοξικών ρύπων στο ανθρώπινο σώμα. Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού. Η αποδοτικότητα των φυτών στην απορρόφηση των μετάλλων αξιολογείται με βάση το συντελεστή μεταφοράς του στοιχείου από το έδαφος στο φυτό (Rattan et al. 2005). Έτσι, αξιολογώντας τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα σχετικά με τη δυνατότητα μεταφοράς και συσσώρευσης των ρύπων στην τροφική αλυσίδα.

Για την αξιολόγηση του βαθμού ρύπανσης των εδαφών χρησιμοποιούνται συνήθως οι εξής δείκτες:

1) Παράγοντας ρύπανσης (CF) (Hakanson, 1980).

$$CF = C_S / C_{RefS}$$

όπου C_S είναι η συγκέντρωση του στοιχείου μέσω εκχύλισης με aqua regia και C_{RefS} είναι η συγκέντρωση του στοιχείου σε μη ρυπασμένα εδάφη.

2) Δείκτης γεω-συσσώρευσης (I_{geo}) (Muller, 1979).

Ο δείκτης γεω-συσσώρευσης (I_{geo}) συγκρίνει τις σημερινές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε ένα δείγμα με τις αντίστοιχες τιμές σε προ-βιομηχανικά επίπεδα.

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1.5 B_n]$$

C_n είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο λεπτοκκο κλάσμα των ιζημάτων.

B_n είναι η συγκέντρωση του ίδιου μετάλλου σε μη ρυπασμένο ίζημα.

3) Παράγοντας εμπλουτισμού (EF).

Ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF) υπολογίζεται με βάση τη παρακάτω εξίσωση:

$$EF = \frac{\left(\frac{\text{Tracer}}{\text{Normalizer}}\right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{\text{Tracer}}{\text{Normalizer}}\right)_{\text{Background}}}$$

Όπου (tracer/normalizer)Sample και (tracer/normalizer)background αντίστοιχα, είναι οι συγκεντρώσεις μετάλλων (σε μg/g ξηρού δείγματος) στο δείγμα και στη μη-ρυπασμένη περιοχή. Συνήθως ως normalizer χρησιμοποιούμε ένα μέταλλο αναφοράς του οποίου η συγκέντρωση δεν οφείλεται σε ανθρωπογενή επίδραση. Τέτοια μέταλλα είναι ο σίδηρος και το αλουμίνιο.

Στην εργασία μας υπολογίσαμε τους παρακάτω δείκτες διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων:

- **Συντελεστής μεταφοράς (TC):** (Shaheen and Rinklebe, 2015)

$$TC = C_P / C_S$$

C_P είναι η συγκέντρωση του στοιχείου στο φυτό και

C_S συγκεντρώση του στοιχείου στο έδαφος μέσω εκχύλισης με aqua regia

- **Παράγοντας ρύπανσης (CF):**

$$CF = C_S / C_{\text{RefS}}$$

C_S συγκεντρώση του στοιχείου στο έδαφος μέσω εκχύλισης με aqua regia

C_{RefS} είναι η συγκέντρωση του στοιχείου σε μη ρυπασμένα εδάφη

Στον Πίνακα 3.6 παραρσιάζονται οι μέσοι όροι των βαρέων μετάλλων ως παράγοντες ρύπανσης. Τα περισσότερα στοιχεία που μελετήσαμε παρουσίασαν τιμές κοντά στη μονάδα (Zn, Cu, Pb, Fe, Al), ενώ υψηλές τιμές σχέση με τα άλλα στοιχεία παρουσίασαν το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni) που υπολογίστηκαν 8,04 και 12,85 αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 3.7 αναφέρονται οι τιμές του συντελεστή μεταφοράς (TC) των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά. Οι τιμές των στοιχείων ως προς το συντελεστή μεταφοράς παρουσιάζονται με την εξής σειρά Zn>Cu>Mn>Al>Cr με τιμές 735,69>304,14>40,90>24,34>0,025 (τιμές x1000), αντίστοιχα. Οι τιμές του συντελεστή μεταφοράς (TC) εξαρτώνται από τον τύπο της εναπόθεσης των ρυπογόνων στοιχείων στο έδαφος. Η σταδιακή και αργή συσσώρευση επί δεκαετίες,

παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές του συντελεστή μεταφοράς (TC) ακόμη και σε εξαιρετικά μολυσμένα εδάφη.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα δείγματα εδαφών που συλλέξαμε (αργιλοπηλώδη) παρουσιάστηκαν μέτρια αλκαλικά με τιμές που θεωρούνται κατάλληλες για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων.
- Η περιεκτικότητα του CaCO_3 στα εδάφη ήταν ικανοποιητική, σε αντίθεση με τα χαμηλά επίπεδα στις τιμές της οργανικής ουσίας.
- Οι ολικές συγκεντρώσεις του νικελίου (Ni) και του χρωμίου (Cr) ξεπέρασαν σε μεγάλο βαθμό τις επιτρεπόμενες τιμές.
- Οι τιμές που βρέθηκαν για τις συγκεντρώσεις των αφομοιώσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων θεωρούνται σχετικά χαμηλές.
- Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο βλαστό των φυτών ήταν υψηλότερες σε όλα τα φυτά από τις επιτρεπόμενες τιμές που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση.
- Αρκετά υψηλές τιμές συγκριτικά με τα άλλα στοιχεία ως προς τον παράγοντα ρύπανσης (CF) παρουσίασαν το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni), ενώ ως προς το συντελεστή μεταφοράς (TC) ο ψευδάργυρος (Zn) και ο χαλκός (Cu).

Πίνακας 1. Συντεταγμένες, υψομετρική τιμή των δειγμάτων και απόσταση από το πιθανό σημείο ρύπανσης (εργοστάσιο χαλυβουργίας).

Δείγμα	B	E	υψόμετρο	απόσταση (m)
1	39-23-08.31	22-48-50.47	92	689,78
2	39-23-04.34	22-49-03.78	99	988,66
3	39-23-03.04	22-49-11,72	102	1233,32
4	39-23-22.15	22-47-51.79	70	1058,08
5	39-23-15.95	22-47-15.14	75	1622,59
6	39-23-10.63	22-46-13.79	75	3042,69
7	39-23-11.74	22-46-48.30	68	2203,80
8	39-23-11.44	22-46-52.18	68	2011,21
9	39-23-07.45	22-47-35.85	71	1055,72
10	39-23-07.30	22-47-39.02	71	963,84
11	39-23-01.10	22-47-23.83	71	1260,02
12	39-23-02.30	22-47-34.54	72	1102,83
13	39-22-51.40	22-47-21.83	73	1502,05
14	39-22-54.34	22-47-30.17	74	1387,22
15	39-22-50.12	22-47-34.15	77	1285,86
16	39-22-44.78	22-47-14.86	77	1744,59
17	39-22-41.68	22-47-21.04	82	1552,43
18	39-22-48.72	22-47-35.94	78	1178,15
19	39-22-49.96	22-47-44.61	78	977,42
20	39-22-51.37	22-47-51.57	77	786,40
21	39-22-57.67	22-48-00.85	79	615,38
22	39-22-56.41	22-48-09.51	81	448,66
23	39-22-58.18	22-48-15.84	81	318,63
24	39-22-58.26	22-48-21.42	84	294,41
25	39-23-00.12	22-48-29.08	85	396,89
26	39-22-57.75	22-48-34.69	91	408,90
27	39-22-56.92	22-48-33.35	90	416,21
28	39-22-49.08	22-48-25.26	92	489,19
29	39-22-48.65	22-48-24.96	92	513,57
30	39-23-03.65	22-48-27.92	85	162,92

Πίνακας 2.1. Βασικοί φυσικοί, βιολογικοί και χημικοί δείκτες για την εκτίμηση της εδαφικής ποιότητας.

Φυσικοί	Βιολογικοί	Χημικοί
Μηχανική σύσταση	Μικροβιακή μάζα C & N	Ολικό οργανικό C & N
Βάθος εδάφους και ριζών	Δυνητικά ανοργανοποιήσιμο N	pH
Φ.Ε.Β. και διηθητικότητα	Αναπνοή εδάφους	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Υδατοϊκανότητα		Αφομοιώσιμο N, P, K
Θερμοκρασία		

Πίνακας 2.2. Οικογένειες υπερσυσσωρευτών για βαρέα μέταλλα (Brooks, 1998).

Βαρέα Μέταλλα	Οικογένεια
Κάδμιο (Cd)	Brassicaceae
Κοβάλτιο (Co)	Lamiaceae, Scrophulariaceae
Χαλκός (Cu)	Cyperaceae, Lamniaceae, Poaceae, Scrophulariaceae
Μαγγάνιο (Mn)	Apocynaceae, Violaceae, Cunoniaceae, Proteaceae
Νικέλιο (Ni)	Brassicaceae, Violaceae, Cunoniaceae, Proteaceae
Σελήνιο (Se)	Fabaceae
Θάλλιο (Tl)	Brassicaceae

Πίνακας 3.1. Παράμετροι των εδαφών που εξετάστηκαν.

	Μέσος όρος	StErr	10th-perc	90th-perc
pH	8,10	0,03	7,95	8,24
CaCO ₃ %	5,15	0,82	2,37	6,97
OC%	1,25	0,13	0,38	2,13
Άμμος%	34,43	1,90	23,89	42,97
Ιλύς%	28,71	0,98	21,94	34,99
Άργιλος%	36,87	1,16	31,19	46,09
Fe-oxides	1499,89	57,08	1089,05	1821,06
Al-oxides	792,43	47,12	565,80	1158,24
Mn-oxide	1103,20	64,63	829,08	1477,27
Σοxides	76,19	2,82	61,90	93,50

CaCO₃ %: Αποτελέσματα σε g/100g.

OC %: Αποτελέσματα σε g/100g.

Άμμος, Ιλύς, Άργιλος (%): Αποτελέσματα σε g/100g.

Πίνακας 3.2. Συγκεντρώσεις εκχυλίσιμες στο έδαφος (DTPA).

	average	StErr	10th-perc	90th-perc
Mn-DTPA	21,84	6,71	14,51	28,81
Zn-DTPA	4,80	0,74	0,87	9,95
Cu-DTPA	2,12	0,13	1,38	3,32
Ni-DTPA	2,05	0,28	0,32	4,28
Cr-DTPA	0,78	0,09	0,48	1,45
Cd-DTPA	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb-DTPA	2,17	0,39	0,00	4,58
Fe-DTPA	6,67	0,94	2,25	10,08

Πίνακας 3.3. Συγκεντρώσεις ολικές στο έδαφος.

	average mg/kg	StErr	10th-perc	90th-perc	Reference	O.T.
Mn-AR	952,96	301,12	562,27	1025,42	540	-
Zn-AR	70,68	7,46	35,31	121,74	64	300
Cu-AR	29,98	0,91	23,87	37,26	25	140
Ni-AR	295,65	27,47	119,58	515,22	23	75
Cr-AR	514,55	42,96	234,13	824,27	64	200
Cd-AR	0,13	0,04	0,00	0,38	0,49	3
Pb-AR	24,41	1,83	14,91	39,71	30	300
Fe-AR	1,56	0,02	1,42	1,66	1,5	-
Al-AR	1,84	0,07	1,39	2,28	2	-

Reference: Φυσιολογικές συγκεντρώσεις στοιχείων σε μη ρυπασμένα εδάφη.

O.T.: Μέγιστες οριακές συγκεντρώσεις στοιχείων στα εδάφη που έχει ορίσει η Ε.Ε

Πίνακας 3.4. Συγκέντρωση στο σπόρο σιταριού (mg/kg).

Δείγμα	Mn-Seed	Zn-Seed	Cu-Seed	Cr-Seed	Al-Seed
1	20,51	47,50	8,72	9,49	57,30
2	25,63	45,61	8,88	11,89	33,52
3	22,16	41,67	8,63	7,11	36,37
4	69,41	109,21	20,92	14,34	121,18
5	33,25	103,09	10,39	12,99	108,97
6	24,63	40,69	8,43	9,71	36,27
7	17,94	24,69	5,61	7,96	34,13
8	47,73	32,75	14,80	9,50	85,80
9	15,70	36,44	6,30	6,54	32,60
10	17,58	37,65	6,65	10,10	59,10
11	17,94	36,07	11,28	10,05	48,11
12	43,10	66,81	7,99	9,95	98,53
13	7,39	29,12	6,18	9,66	15,34
14	9,85	22,60	6,27	9,07	22,50
15	30,14	40,10	6,25	7,15	27,10
16	19,22	48,67	9,49	11,02	42,30
17	14,78	38,58	9,66	7,55	43,97
18	5,02	21,20	10,15	7,05	33,25
19	40,19	42,60	7,60	10,25	50,35
20	27,09	45,93	9,41	4,46	30,34
21	12,31	34,66	4,95	11,42	43,68
22	23,86	57,35	10,45	10,35	45,90
23	22,95	30,48	6,25	9,62	28,80
24	24,15	53,08	10,14	10,77	44,71
25	20,10	22,80	7,15	8,60	40,20
26	12,56	39,90	8,10	10,75	32,10
27	45,89	38,65	9,57	10,29	19,95
28	18,84	58,30	8,60	8,05	31,40
29	22,95	43,13	13,41	8,27	40,05
30	15,38	64,39	8,78	11,94	26,48
μ.ο.	24,27	45,12	9,03	9,53	45,67

Πίνακας 3.5. Συγκέντρωση στο στέλεχος σιταριού (mg/kg).

Δείγμα	Mn-Shoot	Zn-Shoot	Cu-Shoot	Cr-Shoot	Al-Shoot
1	41,87	72,50	6,47	9,12	113,92
2	35,17	28,30	5,70	9,25	25,60
3	34,60	40,20	8,42	12,24	153,98
4	33,91	59,90	5,50	14,45	159,60
5	43,58	73,67	17,09	11,89	104,29
6	27,09	33,48	19,22	12,65	133,19
7	29,48	23,27	7,96	20,26	456,22
8	44,33	23,97	17,35	25,20	794,61
9	32,66	33,10	6,10	14,95	253,95
10	39,40	37,30	4,95	14,56	237,40
11	41,45	34,55	10,45	14,95	191,90
12	61,57	76,52	8,68	20,83	343,48
13	35,17	20,60	7,90	13,00	114,30
14	39,40	33,97	5,78	20,39	225,15
15	30,78	40,69	9,61	14,61	135,59
16	32,02	46,37	6,47	13,68	99,31
17	35,89	49,54	32,65	12,19	106,58
18	35,17	24,15	6,55	11,60	175,00
19	42,70	24,30	4,30	21,05	172,60
20	28,98	43,32	3,41	12,60	97,84
21	25,12	46,75	6,70	13,25	43,10
22	24,35	44,59	4,18	13,01	56,48
23	36,42	48,30	7,00	18,65	260,85
24	21,79	56,33	6,43	12,30	113,21
25	43,58	35,36	3,93	22,14	134,18
26	20,53	39,52	4,18	11,92	283,32
27	35,17	28,30	5,30	6,80	194,90
28	15,07	41,85	6,15	12,25	182,55
29	37,44	28,56	21,92	10,91	34,57
30	10,47	72,36	6,47	7,19	55,39
μ.ο.	33,83	42,05	8,89	14,263	181,76

Πίνακας 3.6. Παράγοντας ρύπανσης (CF).

	average	StErr	10th-perc	90th-perc
Mn	2,17	0,56	1,04	1,90
Zn	1,10	0,12	0,55	1,90
Cu	1,20	0,04	0,95	1,49
Ni	12,85	1,19	5,20	22,40
Cr	8,04	0,67	3,66	12,88
Cd	0,26	0,08	0,00	0,77
Pb	0,81	0,06	0,50	1,32
Fe	1,04	0,01	0,95	1,11
Al	0,92	0,03	0,69	1,14

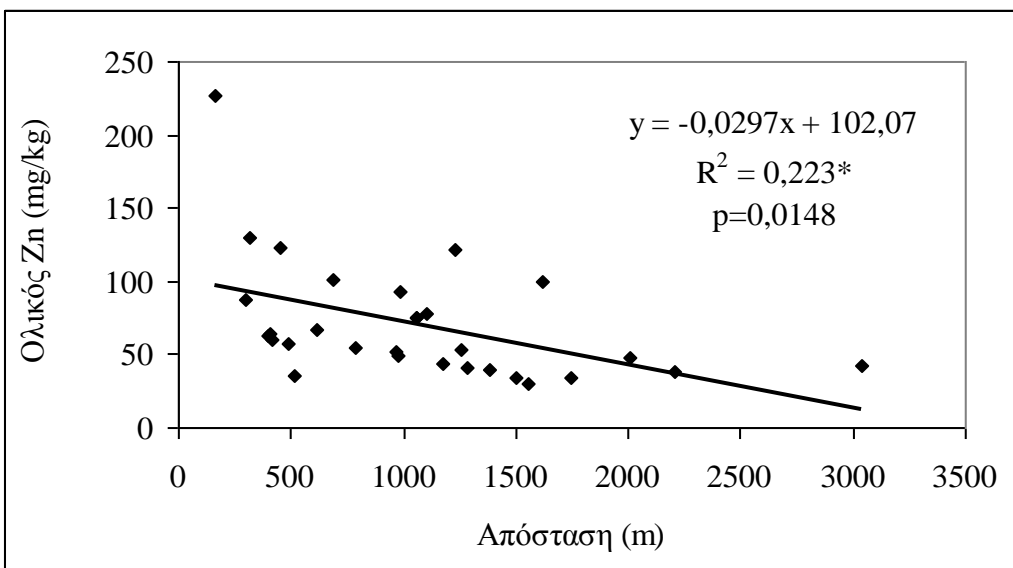
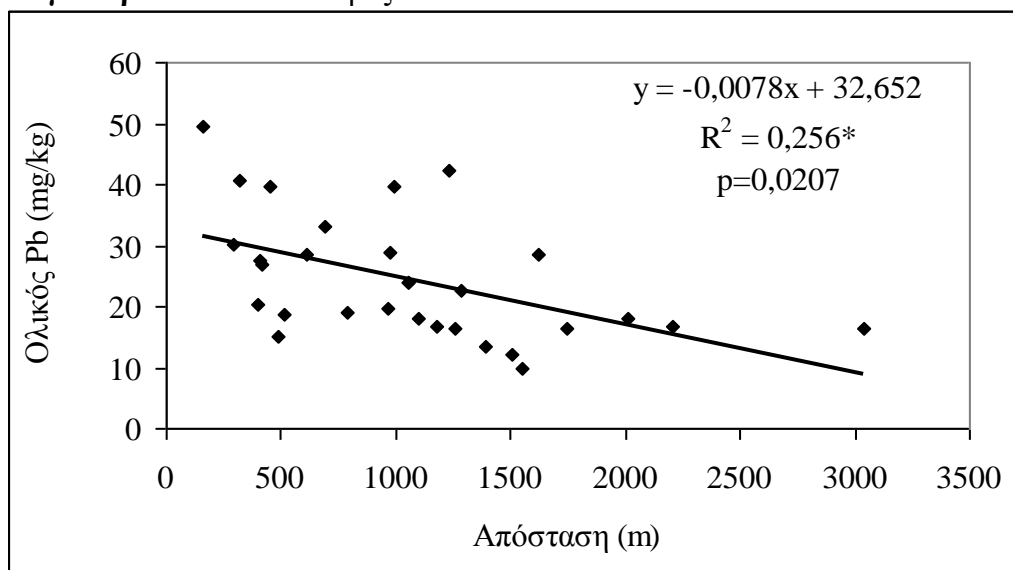
Πίνακας 3.7. Συντελεστής μεταφοράς (TCx1000).

	Mn	Zn	Cu	Cr	Al
average	40,90	735,69	304,14	24,34	0,025
StErr	9,97	59,18	16,82	2,83	0,003
10th-perc	8,22	357,49	184,32	11,42	0,014
90th-perc	61,40	1225,12	409,46	42,47	0,038

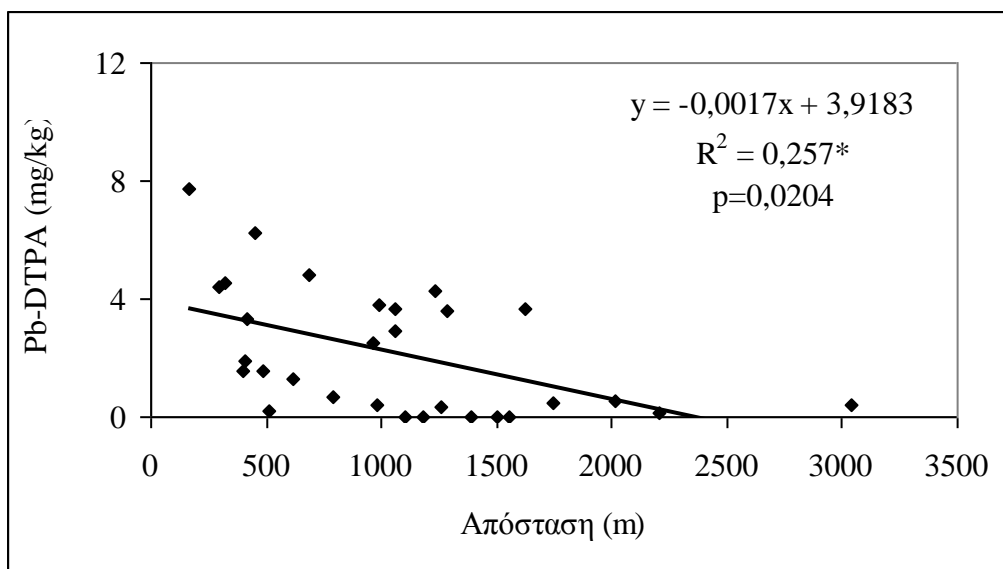
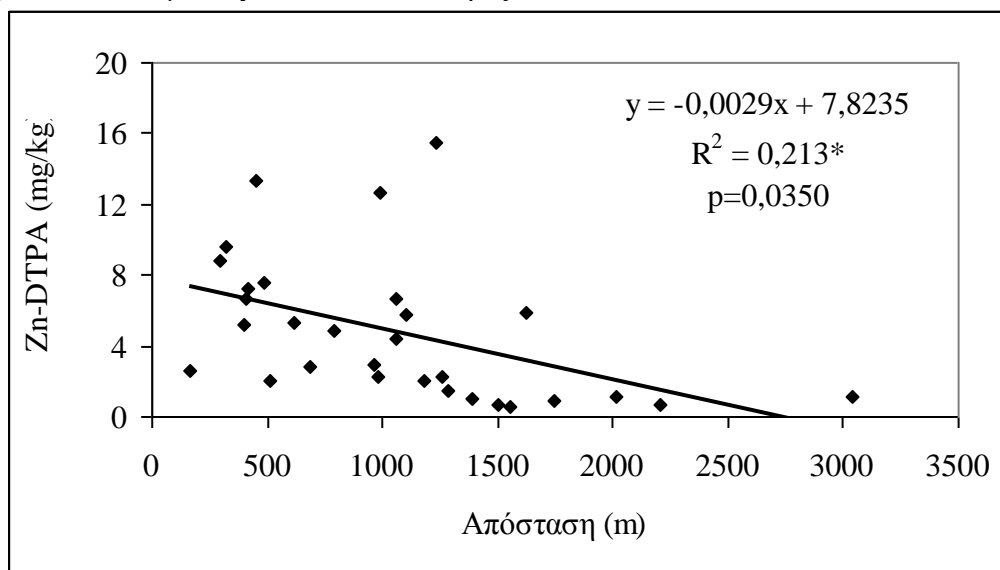
Πίνακας 4. Εύρος τιμών που παρουσιάζονται για τον συντελεστή μεταφοράς (TC) (Alloway, 1995).

Στοιχείο	TC
Cd	1-10
Co	0,01-0,1
Cr	0,01-0,1
Cu	0,1-10
Hg	0,01-0,1
Ni	0,1-1
Pb	0,01-0,1
Zn	1-10
As	0,01-0,1

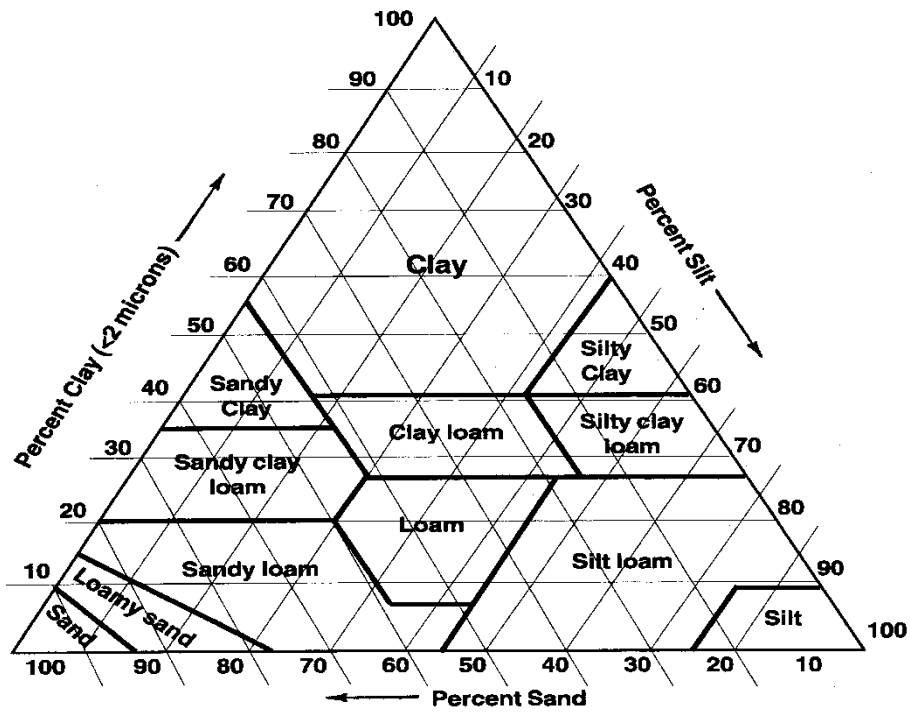
Σχήμα 1. Συσχέτιση μεταξύ απόστασης από τη χαλυβουργική και ολικών συγκεντρώσεων στο έδαφος.



Σχήμα 2. Συσχέτιση μεταξύ απόστασης από τη χαλυβουργική και εκχυλίσμων με DTPA συγκεντρώσεων στο έδαφος.



Σχήμα 3. Τρίγωνο μηχανικής σύστασης, κατηγοριοποίηση εδαφών.



Πηγή: <http-1>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Πίνακας Π 3.1. Εδαφολογικές παράμετροι.

Δείγμα	pH	CaCO ₃ %	OC%	Άμμος	Ίλος	Άργιλος	Fe-oxides	Al-oxides	Mn-oxide	Σοxides
1	8,27	5,53	1,58	32,01	34,79	33,19	1415,09	586,04	1003,34	65,22
2	8,09	6,17	2,13	34,84	25,98	39,18	1113,58	831,32	1331,93	74,89
3	8,17	17,67	1,01	34,41	29,59	35,99	1387,45	1218,04	1057,20	89,11
4	8,04	3,15	0,69	7,96	42,82	49,22	910,38	979,23	979,25	70,33
5	7,96	2,30	1,80	19,95	38,82	41,22	1632,55	637,65	1162,33	73,90
6	7,50	2,54	0,85	38,38	25,61	36,01	1466,12	623,67	956,96	66,68
7	8,35	2,66	0,52	41,95	24,82	33,23	1521,89	466,79	991,28	62,49
8	8,23	5,20	0,78	15,98	36,81	47,21	1676,54	779,23	1428,26	84,77
9	7,91	2,68	2,03	34,81	31,99	33,19	2099,23	580,77	851,08	74,47
10	8,21	2,38	0,34	25,97	30,81	43,22	1807,69	963,08	1388,33	93,19
11	8,25	3,94	1,65	24,74	30,02	45,24	1721,60	1169,60	1568,70	102,58
12	8,16	1,96	0,32	26,34	31,63	42,03	1732,55	1497,65	2055,61	123,78
13	8,06	2,98	1,80	38,85	27,98	33,17	1410,94	571,70	1047,48	65,41
14	8,13	5,80	0,52	32,36	33,62	34,02	1553,21	628,68	1001,61	69,23
15	8,07	4,26	2,10	34,77	30,01	35,21	1628,30	820,00	907,34	75,94
16	7,92	7,00	0,79	38,44	27,58	33,98	1038,08	512,69	990,72	55,54
17	8,19	2,88	0,38	40,05	28,78	31,18	1458,11	587,17	976,57	65,54
18	8,06	3,18	1,72	36,83	25,99	37,19	1292,94	891,76	1263,97	79,10
19	8,12	5,61	1,95	42,02	24,79	33,19	1472,45	722,64	1436,07	79,17
20	8,01	2,81	0,33	24,32	31,63	44,04	1643,46	1040,00	1013,80	86,30
21	7,98	6,96	1,19	40,84	21,99	37,18	1411,92	761,92	1066,99	72,83
22	8,24	5,57	0,73	48,49	21,56	29,95	1674,90	588,24	849,58	67,14
23	8,16	2,91	2,33	40,81	27,99	31,19	2024,23	730,00	1019,54	81,72
24	8,15	4,84	1,76	60,79	18,00	21,20	1751,76	366,12	644,61	56,56
25	8,17	1,83	0,57	34,39	29,61	36,01	1819,22	1068,24	1331,29	96,26
26	8,09	23,10	1,31	26,46	27,58	45,96	1123,60	964,80	859,55	71,43
27	8,17	5,23	2,13	28,03	24,79	47,18	1094,72	1156,98	1681,35	92,97
28	7,95	5,22	1,42	42,35	25,62	32,03	1837,69	596,15	473,26	63,50
29	8,20	5,52	0,45	48,82	19,99	31,19	1487,45	647,45	1467,11	77,22
30	8,14	2,68	2,44	36,83	29,99	33,19	789,06	785,28	290,97	48,47

CaCO₃%: Αποτελέσματα σε g/100g.

OC%: Αποτελέσματα σε g/100g.

Πίνακας Π 3.2. Συγκεντρώσεις εκχυλίσιμες στο έδαφος (mg/kg).

Δείγμα	Mn-DTPA	Zn-DTPA	Cu-DTPA	Ni-DTPA	Cr-DTPA	Cd-DTPA	Pb-DTPA	Fe-DTPA
1	17,56	2,88	2,89	0,85	1,44	0,00	4,80	7,51
2	24,61	12,69	1,68	0,31	0,60	0,00	3,77	3,83
3	28,09	15,46	2,30	2,88	0,72	0,00	4,25	2,76
4	24,58	4,36	1,85	0,83	0,57	0,00	2,92	4,93
5	27,60	5,87	3,35	0,55	0,65	0,00	3,67	3,94
6	28,61	1,17	1,69	1,28	0,73	0,00	0,41	6,91
7	12,57	0,64	1,40	0,32	0,47	0,00	0,12	5,52
8	25,64	1,12	2,73	1,86	0,48	0,00	0,56	11,33
9	27,60	6,66	3,31	0,67	0,84	0,00	3,69	23,34
10	17,06	2,93	2,14	0,20	0,49	0,00	2,54	9,77
11	20,58	2,30	3,83	2,38	0,64	0,00	0,34	6,66
12	30,60	5,75	0,98	5,06	2,39	0,00	0,00	9,73
13	14,05	0,71	1,48	1,62	0,70	0,00	0,00	3,51
14	21,12	1,01	2,50	2,76	0,60	0,00	0,00	9,95
15	21,58	1,43	2,23	2,39	0,51	0,00	3,62	6,45
16	16,07	0,89	0,86	2,97	0,58	0,00	0,47	0,79
17	12,57	0,56	1,39	1,61	0,59	0,00	0,00	1,92
18	22,62	1,98	1,82	4,33	1,49	0,00	0,03	2,32
19	19,08	2,30	2,46	3,48	0,59	0,00	0,40	6,30
20	22,59	4,81	2,45	3,92	0,37	0,00	0,70	7,08
21	20,59	5,26	1,93	4,08	0,39	0,00	1,26	4,88
22	16,09	13,37	1,98	3,62	0,77	0,00	6,22	4,03
23	22,08	9,65	1,67	2,25	0,56	0,00	4,56	3,40
24	14,56	8,80	1,28	0,34	0,85	0,00	4,41	2,23
25	17,59	5,15	1,80	0,21	0,64	0,00	1,56	5,95
26	21,09	6,72	2,06	0,55	0,56	0,00	1,90	6,52
27	24,61	7,20	1,43	0,89	0,62	0,00	3,30	2,25
28	34,63	7,55	2,30	4,52	0,61	0,00	1,56	22,46
29	25,62	2,09	3,51	4,27	0,59	0,00	0,19	5,76
30	23,61	2,62	2,23	0,39	2,24	0,00	7,74	7,96

Πίνακας Π 3.3. Συγκεντρώσεις ολικές στο έδαφος (mg/kg).

Δείγμα	Mn-AR	Zn-AR	Cu-AR	Ni-AR	Cr-AR	Cd-AR	Pb-AR	Fe-AR	Al-AR
1	794,9	101,8	31,3	149,9	301,9	0,0	33,0	1,5	1,8
2	606,7	92,9	22,9	115,7	200,7	0,0	39,6	1,4	1,9
3	708,1	121,5	27,8	212,1	338,0	0,0	42,2	1,5	2,0
4	1024,8	75,1	37,2	224,3	390,7	0,0	24,1	1,7	2,9
5	770,2	100,1	41,6	201,5	357,9	0,0	28,7	1,6	2,1
6	7103,1	42,1	29,2	207,6	328,8	0,0	16,3	1,5	2,0
7	682,4	38,5	30,4	276,1	426,3	0,0	16,6	1,6	1,8
8	836,7	47,5	37,5	267,1	475,2	0,0	18,0	1,6	2,4
9	675,9	74,5	27,3	116,3	237,8	0,2	24,1	1,4	1,6
10	711,5	51,7	28,8	147,7	275,8	0,2	19,7	1,5	2,3
11	960,1	53,6	37,6	357,2	637,6	0,1	16,4	1,6	2,3
12	710,1	78,4	34,5	365,0	666,4	0,0	18,1	1,6	1,2
13	859,4	34,7	34,7	331,6	588,0	0,1	12,1	1,6	1,8
14	898,3	40,1	35,2	344,8	601,4	0,0	13,6	1,7	2,1
15	835,7	41,5	34,2	345,7	693,1	0,0	22,5	1,6	1,9
16	463,0	34,4	22,5	396,4	739,0	0,8	16,3	1,5	1,4
17	668,5	30,1	33,6	291,3	604,6	0,0	10,0	1,6	1,7
18	1030,6	43,2	30,1	524,7	730,0	0,1	16,6	1,7	2,2
19	731,8	48,5	29,0	602,2	816,2	0,4	28,8	1,6	1,6
20	814,2	54,0	27,0	441,7	901,7	0,2	19,0	1,6	1,9
21	770,9	67,3	24,8	514,2	958,8	0,1	28,4	1,7	1,5
22	522,7	123,5	24,0	596,3	896,5	0,0	39,6	1,5	1,2
23	733,1	129,5	29,5	392,8	689,0	0,0	40,6	1,6	1,7
24	645,2	87,7	26,3	154,9	399,2	0,2	30,0	1,4	1,8
25	898,8	63,5	27,2	124,2	244,4	0,0	20,3	1,6	2,3
26	544,0	64,1	22,6	119,9	174,9	0,4	27,4	1,3	1,6
27	624,8	60,2	25,3	133,4	253,4	0,0	27,0	1,4	1,7
28	564,3	57,2	27,1	302,9	697,1	0,1	15,1	1,5	1,6
29	773,8	35,4	32,9	495,6	611,3	0,7	18,8	1,6	1,4
30	625,3	227,4	27,3	116,0	200,8	0,2	49,5	1,4	1,3

Πίνακας Π 3.6. Παράγοντας ρύπανσης (CF).

Δείγμα	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Cd	Pb	Fe	Al
1	1,47	1,59	1,25	6,52	4,72	0,00	1,10	1,02	0,89
2	1,12	1,45	0,92	5,03	3,14	0,00	1,32	0,95	0,94
3	1,31	1,90	1,11	9,22	5,28	0,00	1,41	0,98	0,99
4	1,90	1,17	1,49	9,75	6,10	0,00	0,80	1,10	1,46
5	1,43	1,56	1,66	8,76	5,59	0,00	0,96	1,09	1,06
6	13,15	0,66	1,17	9,03	5,14	0,00	0,54	1,03	0,98
7	1,26	0,60	1,22	12,01	6,66	0,00	0,55	1,07	0,91
8	1,55	0,74	1,50	11,61	7,42	0,00	0,60	1,10	1,20
9	1,25	1,16	1,09	5,06	3,72	0,45	0,80	0,95	0,81
10	1,32	0,81	1,15	6,42	4,31	0,34	0,66	1,03	1,13
11	1,78	0,84	1,50	15,53	9,96	0,27	0,55	1,09	1,14
12	1,32	1,23	1,38	15,87	10,41	0,00	0,60	1,09	0,61
13	1,59	0,54	1,39	14,42	9,19	0,20	0,40	1,09	0,90
14	1,66	0,63	1,41	14,99	9,40	0,00	0,45	1,13	1,06
15	1,55	0,65	1,37	15,03	10,83	0,00	0,75	1,10	0,97
16	0,86	0,54	0,90	17,24	11,55	1,68	0,54	1,02	0,70
17	1,24	0,47	1,34	12,66	9,45	0,00	0,33	1,07	0,86
18	1,91	0,67	1,20	22,81	11,41	0,30	0,55	1,12	1,10
19	1,36	0,76	1,16	26,18	12,75	0,76	0,96	1,04	0,78
20	1,51	0,84	1,08	19,20	14,09	0,47	0,63	1,08	0,95
21	1,43	1,05	0,99	22,36	14,98	0,15	0,95	1,12	0,76
22	0,97	1,93	0,96	25,93	14,01	0,00	1,32	1,00	0,61
23	13,58	2,02	1,18	17,08	10,76	0,00	1,35	1,08	0,87
24	1,19	1,37	1,05	6,73	6,24	0,36	1,00	0,95	0,91
25	1,66	0,99	1,09	5,40	3,82	0,00	0,68	1,08	1,17
26	1,01	1,00	0,90	5,21	2,73	0,80	0,91	0,88	0,81
27	1,16	0,94	1,01	5,80	3,96	0,00	0,90	0,94	0,87
28	1,04	0,89	1,09	13,17	10,89	0,27	0,50	1,00	0,81
29	1,43	0,55	1,32	21,55	9,55	1,34	0,63	1,07	0,70
30	1,16	3,55	1,09	5,04	3,14	0,44	1,65	0,93	0,65

Πίνακας Π 3.7. Συντελεστής μεταφοράς (TC).

TCx1000	Mn	Zn	Cu	Cr	Al
1	25,80	466,76	278,48	31,44	0,032
2	42,25	490,75	387,48	59,23	0,018
3	31,30	342,83	310,76	21,03	0,018
4	67,73	1454,17	561,87	36,71	0,042
5	43,16	1029,76	249,85	36,29	0,052
6	3,47	966,82	288,25	29,52	0,018
7	26,29	642,15	184,52	18,67	0,019
8	57,04	688,77	394,43	19,99	0,036
9	23,23	489,01	230,72	27,49	0,020
10	24,71	727,73	231,03	36,62	0,026
11	18,69	673,04	300,02	15,76	0,021
12	60,69	852,18	231,29	14,93	0,081
13	8,60	838,81	178,23	16,42	0,009
14	10,97	563,77	178,16	15,08	0,011
15	36,07	966,23	182,53	10,32	0,014
16	41,52	1413,54	422,49	14,91	0,030
17	22,10	1281,40	287,70	12,49	0,026
18	4,87	491,20	337,24	9,66	0,015
19	54,92	877,93	262,39	12,56	0,032
20	33,27	850,28	348,03	4,95	0,016
21	15,97	515,21	199,44	11,91	0,029
22	45,65	464,27	435,91	11,55	0,038
23	3,13	235,37	212,14	13,96	0,017
24	37,43	604,89	386,09	26,98	0,024
25	22,36	359,12	262,94	35,19	0,017
26	23,09	622,11	358,57	61,46	0,020
27	73,45	642,21	377,62	40,61	0,012
28	33,39	1018,49	316,88	11,55	0,019
29	29,66	1218,86	408,01	13,53	0,029
30	24,60	283,11	321,17	59,46	0,020

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

Αθουσάκη, Α. 2009. Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη. Μεταπτυχιακή διατριβή: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Δανηλίδου, Ε. 2010. Πειραματική καλλιέργεια φυτών με στόχο εφαρμογές για την προστασία του περιβάλλοντος. Μεταπτυχιακή διατριβή: Τμήμα Βιολογίας. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Ζαμπετάκης, Α.Λ., Μανιός, Β.Θ., Καρατζάς, Γ. 2005. Καινοτομικές μέθοδοι εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης. Κρήτη.

Καρτσωνάκη, Μ. 2004. Επίδραση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής οργανικών υλικών. Μεταπτυχιακή διατριβή: Τμήμα Φυτικής Παραγωγής. Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Μήτσιος, Ι. 2004. Γονιμότητα Εδαφών Θρεπτικά στοιχεία φυτών: Μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και εφαρμογές. Zymel, Αθήνα

Μιχόπουλος, Α. Ν. 2010. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu (II), Zn (II), Ni (II) και Cd (II) από καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols. Μεταπτυχιακή διατριβή: Τμήμα Αξιοποίηση Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Χρυσού, Ε. 2007. Επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα εδαφών της υδρολογικής λεκάνης Κερίτη. Πτυχιακή διατριβή: Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Αγγλική

Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments, second edition. Springer – Verlag, New York.

Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils, second edition. Blackie Academic and Professional, Glasgow.

Bradl, H.B. 2005. Heavy Metals in the Enviroment. Elsevier Academic Press, Amsterdam.

Chibuikwe, G.U., Obiora, S.C. 2014. Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. Applied and Environmental Soil Science 2014, 3.

El Hamiani, O.E., Khali, H.E., Sirguey, C., Ouhammou, A., Bitton, G., Schwartz, C., Boularbah, A. 2015. Metal concentrations in plants from mining areas in South Morocco: Health risk assessment of consumption of edible and aromatic plants. Clean—Soil, Air, Water 43, 399-407.

Jabeen, R., Iqbal, A., Ahmad, M. 2009. Phytoremediation of heavy metals: Physiological and molecular mechanisms. Botanical Review 75, 339–364.

Kabata, P.A. 1995. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth Edition CRC Press, Boca Raton.

Khan, A., Khan, S., Khan, M.A., Qamar, Z., Waqas, M. 2015. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants micronutrients, and associated health risk: A review. Environmental Science and Pollution Research 22, 13772-13799.

Kim, R.Y., Yoon, J.-K., Kim, T.-S., Yang, J.E., Owens, G., Kim, K.-R. 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementations—A critical review. Environmental Geochemistry and Health 37, 1041-1061.

Li, P., Lin, C., Cheng, H., Duan, X., and Lei, K. 2015a. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113, 391-399.

Li, N., Kang, Y., Pan, W., Zeng, L., Zhang, Q., and Luo, J. 2015b. Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment* 521-522, 144-151.

Licina, V., Antic-Mladenovic, S., Kresovic M., Rinklebe J. 2010. Effect of high Nickel and Chromium background levels in serpentine soil on their accumulation in organs of a perennial plant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 41, 1-15.

Prasad, M.N.V. 2004. Phytoremediation of metals in the environment for sustainable development, *Proc. Indian National Science Academy Part B* 70, 71–98.

Rattan, R.K., Datta, S.P., Chhonkar, P.K., Suribabu K., Singhb, A.K. 2005. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater—A case study. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 109, 310–322.

Saha, S., Hazra, G.C., Saha, B., Mandal, B. 2015a. Assessment of heavy metals contamination in different crops grown in long-term sewage-irrigated areas of Kolkata, West Bengal, India. *Environmental Monitoring Assessment* 187, 4087.

Saha, N., Rahman, M.S., Jolly, Y.N., Rahman, A., Sattar, M. A., Hai, M.A. 2015b. Spatial distribution and contamination assessment of six heavy metals in soils and their transfer into mature tobacco plants in Kushtia District, Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 1-13.

Santos-Araujo, S.N., Alleoni, L.R.F. 2016. Concentrations of potentially toxic elements in soils and vegetables from the macroregion of Sao paulo, Brazil: Availability for plant uptake. *Environmental Monitoring and Assessment* 188, 92.

Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Selim, M.H. 2015. Impact of various amendments on immobilization and phytoavailability of nickel and zinc in a contaminated floodplain soil. *International Journal of Science and Technology* 12, 2765-2776.

Shi, G.L., Lou, L.Q., Zhang, S., Xia, X.W., Cai, Q.S. 2013. Arsenic, copper, and zinc contamination in soil and wheat during coal mining, with assessment of health risks for the inhabitants of Huaibei, China. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 8435–8445.

Zhao, Z., and Hazelton, P. 2016. Evaluation of accumulation and concentration of heavy metals in different urban roadside soil types in Miranda Park, Sydney. *Journal of Soils and Sediments* 16, 11.

Zu, Y., Bock, L., Schwartz, C., Colinet, G., Li, Y. 2014. Mobility and distribution of lead, cadmium, copper and zinc in soil profiles in the peri-urban market garden of Kunming, Yunnan Province, China. *Archives in Agronomy and Soil Science* 60, 133-149.

Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο

1. <http://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule=1130447039&topicorder=2&maxto=10>