

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



**Τμήμα Φυτικής Παραγωγής
και Αγροτικού Περιβάλλοντος**



Εργαστήριο Εδαφολογίας

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:

**ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΠΕΔΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΒΟΛΟΥ**

ΜΑΜΑΛΟΥΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΑΓΜ: **0412029**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Βασίλειος Αντωνιάδης

ΒΟΛΟΣ

22/11/2017

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



**Τμήμα Φυτικής Παραγωγής
και Αγροτικού Περιβάλλοντος**



Εργαστήριο Εδαφολογίας

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:

**ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΒΟΛΟΥ**

ΜΑΜΑΛΟΥΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΑΓΜ: **0412029**

Τριμελής Επιτροπή:

- Βασίλειος Αντωνιάδης
- Ανθούλα Δημήρκου
- Δρ. Ευαγγελία Γκόλια

ΒΟΛΟΣ

22/11/2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντωνιάδη Βασίλειο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ αρχής αλλά και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία.

Συγχρόνως θα ήθελα να ευχαριστήσω τις κ. Δημήρκου Ανθούλα, *Καθηγήτρια*, και κ. Γκόλια Ευαγγελία, μέλος *ΕΔΙΠ* (μέλη της τριμελούς επιτροπής), που με τη βοήθεια τους, η καθεμιά ξεχωριστά, συνέβαλαν στην περάτωση της εργασίας αυτής.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να επισημάνω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, για την ανυπέβλητη συμβολή τους όλα αυτά τα χρόνια αλλά και για την υποστήριξή τους με κάθε τρόπο σε κάθε μου επιλογή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι γνωστό πως σε περιοχές βιομηχανικής εκμετάλλευσης, η λειτουργία διάφορων βιομηχανικών μονάδων (π.χ. χαλυβουργία) προκαλεί επιβάρυνση του περιβάλλοντος (ατμόσφαιρα, έδαφος, υπόγεια ύδατα), ιδιαίτερα στην ευρύτερη ζώνη όπου πραγματοποιούνται οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Με την πάροδο του χρόνου η επιβάρυνση γίνεται ολοένα και σημαντικότερη, αφού στοιχεία όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, για τα οποία γίνεται λόγος στην παρούσα διατριβή, συσσωρεύονται σε συγκεντρώσεις που μπορεί να αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία, αφού τελικός αποδέκτης αυτών είναι ο άνθρωπος. Μια τέτοια περιοχή αποτελεί και η Βιομηχανική Περιοχή Βόλου, χωρίς όμως να γίνεται λόγος για την ενδεχόμενη ρύπανση και τους πιθανούς κινδύνους που διατρέχει η περιοχή, λόγω ύπαρξης βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η εν λόγω διατριβή, κατά τη διάρκεια της οποίας έγινε λήψη εδαφικών δειγμάτων από είκοσι διαφορετικά σημεία, σε εδάφη κοντά στη χαλυβουργία Βόλου, στα οποία μελετήθηκαν οι εδαφικές ιδιότητες, τα επίπεδα ορισμένων βαρέων μετάλλων αλλά και εκτιμήθηκαν οι παράγοντες ρύπανσης και οι αντίστοιχοι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία από τα μέταλλα αυτά. Τα εδάφη ήταν στο σύνολό τους αλκαλικά, αργιλώδη και ασβεστούχα, οι παράγοντες ρύπανσης υψηλοί, ιδιαίτερα στην περίπτωση του χρωμίου και νικελίου και οι δείκτες εκτίμησης του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία κυμάνθηκαν σε φυσιολογικά επίπεδα. Τα εδάφη δεν εμφάνισαν συνολικά ιδιαίτερα προβλήματα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι τα εδάφη στην ευρύτερη ζώνη της ΒΙ.ΠΕ. Βόλου είναι ασφαλή, αφού οι παράγοντες ρύπανσης ήταν αρκετά υψηλοί. Με αυτά κατά νου σε περιοχές όπως η ΒΙ.ΠΕ. Βόλου, πρέπει να δωθεί ιδιαίτερη προσοχή και δραστηριότητες που προκαλούν τέτοιου είδους επιβάρυνση να μειωθούν και να τεθούν υπό πιο αυστηρές νομοθεσίες.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1. Βαρέα μέταλλα (Al, Cd, Co, Mn, Pb, Ni, Fe, Cu, Cr, Zn).....	8
1.1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	8
1.1.2. Χρήσεις.....	18
1.1.3. Τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.....	23
1.2. Εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.....	28
1.2.1. ΡΗ εδάφους.....	28
1.2.2. Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃) εδάφους.....	28
1.2.3. Δυναμικό οξειδοαναγωγής εδάφους.....	28
1.2.4. Περιεκτικότητα σε άργιλο και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC).....	29
1.2.5. Οργανική ουσία (OM).....	29
1.2.6. Χρόνος προσθήκης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και εδαφικοί μετασχηματισμοί.....	30
1.2.7. Φύση των βαρέων μετάλλων.....	30
1.3. Επίδραση βαρέων μετάλλων στα φυτά.....	31
Γενικά.....	31
Αργίλιο – Al:.....	31
Κάδμιο – Cd:.....	31
Κοβάλτιο – Co:.....	32
Μαγγάνιο – Mn:.....	32
Μόλυβδος – Pb:.....	33
Νικέλιο – Ni:.....	33
Σίδηρος – Fe:.....	33
Χαλκός – Cu:.....	34
Χρώμιο – Cr:.....	34
Ψευδάργυρος – Zn:.....	35
1.4. Σκοποί της εργασίας.....	35
2. Πειραματικός σχεδιασμός και μέθοδοι ανάλυσης	37
2.1. Δειγματοληψία.....	37
2.2. Μέθοδοι εδαφολογικής ανάλυσης εργαστηρίου.....	38
2.2.1. Υπολογισμός εδαφικού pH.....	38

2.2.2. Υπολογισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) εδάφους.....	39
2.2.3. Υπολογισμός ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO ₃) εδάφους.....	39
2.2.4. Υπολογισμός ανταλλάξιμων κατιόντων εδάφους (K, Na)	40
2.2.5. Υπολογισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)	41
2.2.6. Υπολογισμός οργανικής ουσίας εδάφους (OM) με υγρή οξείδωση	43
2.2.7. Ανάλυση Κοκκομετρικής σύστασης.....	44
2.2.8. Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (<i>Aqua Regia</i>).....	45
2.2.9. Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA	46
2.2.10. Μέτρηση καλά κρυσταλλωμένων οξειδίων Fe, Al, Mn με διθειονικό νάτριο.....	47
2.2.11. Μέτρηση άμορφων οξειδίων Fe, Al, Mn με οξαλικό αμμώνιο	48
2.3. Δευτερογενή δεδομένα	50
2.3.1. Παράγοντας ρύπανσης (contamination factor) εδαφών	50
2.3.2. Δείκτες εκτίμησης κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία (health risk assessment).....	50
3. Αποτελέσματα και συζήτηση	51
3.1. Αποτελέσματα και Descriptive statistics	51
Εδαφικές ιδιότητες	51
DTPA – Διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.....	52
Dithionite – oxides (total free).....	53
Oxalate – oxides (amorphous)	54
<i>Aqua regia</i> (βασιλικό νερό) – Concentrations (Ολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων).....	55
Contamination Factors – Παράγοντες ρύπανσης	56
Hazard Quotients – Πηλίκα κινδύνου	57
Hazard Indices (Ingestion) – Δείκτες κινδύνου (κατάποση)	58
3.2. Συζήτηση	59
3.3. Συμπεράσματα.....	60
Βιβλιογραφία	61
Βιβλιογραφία εικόνων	65
Appendix statistics	66
Εδαφικές ιδιότητες	66
DTPA – Διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	67
Dithionite – oxides (total free).....	68

Oxalate – oxides (amorphous)	69
<i>Aqua regia</i> (βασιλικό νερό) – Concentrations (Ολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων).....	70
Contamination Factors – Παράγοντες ρύπανσης.....	71
Hazard Quotients – Πηλικά κινδύνου.....	72
Hazard Indices (Ingestion) – Δείκτες κινδύνου (κατάποση)	73

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Βαρέα μέταλλα (Al, Cd, Co, Mn, Pb, Ni, Fe, Cu, Cr, Zn)

1.1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Αργίλιο – Al:



Εικόνα 1.1.1.1 (aluminium-4.jpg (706×706), no date)

Μοριακό βάρος	26.982 g/mol
Ατομικό βάρος	26.982 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	13
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ne] 3s ² 3p ¹
Φάσεις οξειδωσης	+3, +2, +1, -1, -2
Ηλεκτραρνητικότητα	1.61 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	143 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Silvery gray metallic Coated (light gray or silver powdered metal)/Uncoated (light gray solid)
Χρώμα	Tin-white, malleable, ductile metal, with somewhat bluish tint
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	660.32 °C, 1220.58 °F, 933.47 K
Σημείο βρασμού	2470 °C, 4478 °F, 2743 K
Πυκνότητα στους 25 °C	2.70 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες. Διαλυτό σε αραιό υδροχλωρικό οξύ.
Σημείο αυτοανάφλεξης	590 °C

Πίνακας 1. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του αργιλίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017a)

Κάδμιο – Cd:



Εικόνα 1.1.1.2 (File:Cadmium-crystal bar.jpg - Wikimedia Commons, no date)

Μοριακό βάρος	112.414 g/mol
Ατομικό βάρος	112.414 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	48
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Φάσεις οξειδωσης	+2, +1, -2
Ηλεκτραρνητικότητα	1.69 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	151 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Silver-white blue tinged lustrous metallic solid
Χρώμα	Soft bluish white metal
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	321.07 °C, 609.93 °F, 594.22 K
Σημείο βρασμού	767 °C, 1413 °F, 1040 K
Πυκνότητα στους 25 °C	8.6 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο
Σημείο αυτοανάφλεξης	250 °C

Πίνακας 2. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του καδμίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017b)

Κοβάλτιο – Co:



Εικόνα 1.1.1.3 (Kobalt_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5616×3744), no date)

Μοριακό βάρος	58.933 g/mol
Ατομικό βάρος	58.933 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	27
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Φάσεις οξειδωσης	-3, -1, +1, +2, +3, +4, +5
Ηλεκτραρνητικότητα	1.88 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	125 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Hard lustrous bluish gray metal
Χρώμα	Gray, hard, magnetic, ductile, somewhat malleable metal
Οσμή	Odorless (both metal dust and cobalt fumes)
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1495 °C, 2723 °F, 1768 K
Σημείο βρασμού	2927 °C, 5301 °F, 1768 K
Πυκνότητα στους 25 °C	8.9 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται σε αραιά οξέα.
Αποσύνθεση	Επικίνδυνα προϊόντα αποσύνθεσης κατά την καύση

Πίνακας 3. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του κοβαλτίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017d)

Μαγγάνιο – Mn:



Εικόνα 1.1.1.4 (Mangan_1-crop.jpg (285×283), no date)

Μοριακό βάρος	54.938 g/mol
Ατομικό βάρος	54.938 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	25
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Φάσεις οξειδωσης	+7, +6, +5, +4, +3, +2, +1, -1, -2, -3
Ηλεκτραρνητικότητα	1.55 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	127 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Lustrous, brittle, silvery, metallic solid
Χρώμα	Steel gray, lustrous, hard, brittle metal
Σταθερότητα	Επιφανειακή οξείδωση με έκθεση στο αέρα
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1246 °C, 2275 °F, 1519 K
Σημείο βρασμού	2061 °C, 3742 °F, 2334 K
Πυκνότητα στους 25 °C	7.47 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται σε αραιά ανόργανα οξέα.
Αυτοανάφλεξη	450 °C

Πίνακας 4. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του μαγγανίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017h)

Μόλυβδος – Pb:



Εικόνα 1.1.1.5 (Lead_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5260×3341), no date)

Μοριακό βάρος	207.2 g/mol
Ατομικό βάρος	207.2 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	82
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Φάσεις οξείδωσης	+4, +3, +2, +1, -1, -2, -4
Ηλεκτραρνητικότητα	1.87 (+2) στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	175 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Soft silver-bluish white to gray metal
Χρώμα	Bluish-white, silvery, gray metal. Highly lustrous when freshly cut, tarnishes upon exposure to air.
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	327.46 °C, 621.43 °F, 600.61 K
Σημείο βρασμού	1749 °C, 3180 °F, 2022 K
Πυκνότητα στους 25 °C	11.34 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ. Ελάχιστη διαλυτότητα σε αλκοόλη.
Αποσύνθεση	Εκπομπή υψηλής τοξικότητας αερίων, όταν θερμανθεί μέχρι το σημείο αποσύνθεσης.

Πίνακας 5. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του μολύβδου

(National Center for Biotechnology Information, 2017g)

Νικέλιο – Ni:



Εικόνα 1.1.1.6 (Nickel_chunk.jpg (600×632), no date)

Μοριακό βάρος	57.935 g/mol
Ατομικό βάρος	57.935 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	28
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁸ 4s ² or [Ar] 3d ⁹ 4s ¹
Φάσεις οξείδωσης	+4, +3, +2, +1, -1, -2
Ηλεκτραρνητικότητα	1.91 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	124 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Lustrous, metallic, and silver with a gold tinge
Χρώμα	Silvery, malleable, magnetic metal
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1455 °C, 2651 °F, 1728 K
Σημείο βρασμού	2730 °C, 4946 °F, 3003 K
Πυκνότητα στους 25 °C	8.9 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό και στην αμμωνία. Διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ, και ελαφρά σε υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ.
Διαβρωτικότητα	Εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση

Πίνακας 6. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του νικελίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017i)

Σίδηρος – Fe:



Εικόνα 1.1.1.7 (Iron_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5135x3197), no date)

Μοριακό βάρος	55.845 g/mol
Ατομικό βάρος	55.845 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	26
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Φάσεις οξείδωσης	-4, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7
Ηλεκτραρνητικότητα	1.83 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	126 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Lustrous, metallic with a grayish tinge
Χρώμα	Silvery-white or gray, soft, ductile, malleable metal black or gray color in powder form
Οσμή	Odor along with appearance vary depending upon the specific soluble iron salt
Φάση κάτω απο σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1538 °C, 2800 °F, 1811 K
Σημείο βρασμού	2862 °C, 5182 °F, 3134 K
Πυκνότητα στους 25 °C	7.87 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό και στα περισσότερα διαλύματα. Διαλύεται σε αραιά οξέα.
Σταθερότητα	Οξειδώνεται σε αέρα με υγρασία σχηματίζοντας «σκουριά»

Πίνακας 7. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του σιδήρου

(National Center for Biotechnology Information, 2017f)

Χαλκός – Cu:



Εικόνα 1.1.1.8 (NatCopper.png (1534×1373), no date)

Μοριακό βάρος	63.546 g/mol
Ατομικό βάρος	63.546 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	29
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Φάσεις οξείδωσης	-2, +1, +2, +3, +4
Ηλεκτραρνητικότητα	1.90 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	128 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Reddish, lustrous, ductile, malleable metal
Χρώμα	Red-orange metallic luster
Οσμή	Odorless both dusts and mists
Φάση κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1084.62 °C, 1984.32 °F, 1357.77 K
Σημείο βρασμού	2562 °C, 4643 °F, 2835 K
Πυκνότητα στους 25 °C	8.94 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται μερικώς σε αραιά οξέα.
Σταθερότητα	Θαμπώνει με έκθεση στο αέρα, ενώ με έκθεση σε υγρό αέρα, οξειδώνεται σταδιακά και πρασινίζει

Πίνακας 8. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του χαλκού

(National Center for Biotechnology Information, 2017e)

Χρώμιο – Cr:



Εικόνα 1.1.1.9 (Chromium_crystals_and_1cm3_cube.jpg (5279x3153), no date)

Μοριακό βάρος	51.966 g/mol
Ατομικό βάρος	51.966 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	24
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Φάσεις οξείδωσης	+6, +5, +4, +3, +2, +1, -1, -2, -4
Ηλεκτραρνητικότητα	1.66 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	128 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Very hard and brittle gray solid with a metallic luster
Χρώμα	Silvery metallic
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω απο σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	1907 °C, 3465 °F, 2180 K
Σημείο βρασμού	2671 °C, 4840 °F, 2944 K
Πυκνότητα στους 25 °C	7.15 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται σε οξέα (με εξαίρεση το νιτρικό) και σε ισχυρές βάσεις.
Ιδιαιτερότητα pH	Δισθενές χρώμιο – βασικό, τρισθενές χρώμιο – οπαμφοτερίζων, εξασθενές χρώμιο – όξινο

Πίνακας 9. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του χρωμίου

(National Center for Biotechnology Information, 2017c)

Ψευδάργυρος – Zn:



Εικόνα 1.1.1.10 (Zinc_fragment_sublimed_and_1cm3_cube.jpg (5135×3138), no date)

Μοριακό βάρος	65.38 g/mol
Ατομικό βάρος	65.38 g/mol
Ατομικός αριθμός (Z)	30
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Φάσεις οξειδωσης	-2, 0, +1, +2
Ηλεκτραρνητικότητα	1.65 στην κλίμακα Pauling
Ατομική ακτίνα	134 pm
Φυσική περιγραφή – Εμφάνιση	Bluish-white, lustrous metal, brittle at ordinary temperatures
Χρώμα	Silvery gray
Οσμή	Odorless
Φάση κάτω απο σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης	Solid
Σημείο τήξεως	419.53 °C, 787.15 °F, 692.68 K
Σημείο βρασμού	907 °C, 1665 °F, 1180 K
Πυκνότητα στους 25 °C	7.1 g/cm ³
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο στο νερό. Διαλύεται σε οξέα και βάσεις.
Σημείο αυτοανάφλεξης	460 °C

Πίνακας 10. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του ψευδαργύρου

(National Center for Biotechnology Information, 2017j)

1.1.2. Χρήσεις

Αργίλιο – Al:

Όπως και τα υπόλοιπα μέταλλα έτσι και το αργίλιο ή αλλιώς αλουμίνιο δεν υφίστανται στη φύση ως καθαρή μορφή/κατάσταση. Η σπουδαιότερη ένωση του αργιλίου είναι η αλουμίνα - Al_2O_3 , όχι μόνο γιατί αποτελεί μία από τις βάσεις για την παραγωγή του ίδιου του μετάλλου, αλλά και εξαιτίας των πολυάριθμων βιομηχανικών εφαρμογών (λειαντικά, τεχνητοί πολύτιμοι λίθοι, τεχνητά ρουμπίνια για ωρολόγια). Από τις άλλες ενώσεις του αργιλίου που υφίστανται στη φύση, σημαντικές είναι το *χλωριούχο αργίλιο* - $AlCl_3$, το οποίο είναι αρκετά υγροσκοπικό και σε υγρή ατμόσφαιρα εκλύονται ατμοί υδροχλωρίου, το *θειικό αργίλιο* - $Al_2(SO_4)_3$, το οποίο χρησιμοποιείται στη βαφική, στη βιομηχανία χάρτου, στη βυρσοδεψία και στην υφαντουργική βιομηχανία και, τέλος, το *φθοριούχο αργίλιο* - AlF_3 , το οποίο συναντάται στη φύση ως *κρυόλιθος* (Na_3AlF_6 - συλλίπασμα στη βιομηχανική παρασκευή χαλύβων. Καταβιβάζει τα σημεία τήξεως των πρώτων υλών και δημιουργεί επιπλέον σκωρία, η οποία απομακρύνει τυχόν προσμίξεις.). Το αργίλιο όντας πολύ μαλακό μέταλλο, δεν αντέχει ακόμη και σε μικρές μηχανικές καταπονήσεις, γι' αυτό και χρησιμοποιείται κυρίως ως κράμα με άλλα στοιχεία, σε διάφορες αναλογίες. Τα κράματα αυτά ονομάζονται ελαφρά και αν υπάρχει μεγάλο ποσοστό μαγνησίου, υπερ-ελαφρά. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ελαφρότητα, χαμηλό σημείο τήξης, ευκολία επεξεργασίας και υψηλή αντοχή στη διάβρωση και τις μηχανικές καταπονήσεις. Τα κράματα του αργιλίου βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στους τομείς της αεροναυπηγικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Σε καθαρή κατάσταση το αργίλιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και αφυδατικό στη χημική βιομηχανία, ως απορροφητικό στη χρωματογραφία και ως αναγωγικό στη μεταλλουργία. Άλλες χρήσεις του αργιλίου είναι οι εξής: καύσιμα και πρόσθετα καυσίμων, οξειδωτικοί και αναγωγικοί παράγοντες, πλαστικοποιητές, προωθητικά και μέσα εμφύσησης, ρυθμιστές ιξώδους, συσκευασίες τροφίμων. (National Center for Biotechnology Information, 2017a; Royal Society of Chemistry, 2017a)

Cadmium – Cd:

Από τις διάφορες ενώσεις του καδμίου που υφίστανται στη φύση μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το *θειούχο κάδμιο* - CdS , που χρησιμοποιείται στην παραγωγή κίτρινου χρώματος. Στη μεταλλική του κατάσταση το κάδμιο έχει την ικανότητα να δεσμεύει νετρόνια, και γι' αυτό χρησιμοποιείται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες για τη ρύθμιση της ταχύτητας των πυρηνικών αντιδράσεων. Επιπλέον, το κάδμιο σχηματίζει αρκετά ευδιάλυτα κράματα, ενώ μπορεί επίσης να αντικαταστήσει τον ψευδάργυρο στις επιμεταλλώσεις, για την επικάλυψη του σιδήρου ή άλλων μετάλλων (επικαδμίωση-ηλεκτρολυτική επίστρωση), με σκοπό την προστασία των από τη διάβρωση (μεγάλη εφαρμογή στην αεροναυπηγική). Το κάδμιο χρησιμοποιείται ακόμη στην κατασκευή ηλεκτρικών συσσωρευτών (μπαταρίες καδμίου-νικελίου) οι οποίες χρησιμοποιούνται στην αστροναυτική, εξαιτίας του μικρού τους βάρους. Τέλος, το κάδμιο βρίσκει εφαρμογή σε ειδικούς αισθητήρες για την ανίχνευση και απεικόνιση του καδμίου στα κύτταρα. (National Center for Biotechnology Information, 2017b; Royal Society of Chemistry, 2017b)

Κοβάλτιο – Co:

Το κοβάλτιο στην καθαρή μεταλλική του κατάσταση δεν παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες, διότι ως καθαρό μέταλλο δεν έχει μεγάλο ενδιαφέρον, σε αντίθεση με τις ενώσεις του. Το κοβάλτιο δίνει δύο σειρές ενώσεων, τα κοβαλτώδη που αντιστοιχούν στο *δισθενές οξειδίο του (CoO)*, και τα κοβαλτικά που αντιστοιχούν στο *τρισθενές οξειδίο του (Co₂O₃)*. Όλες οι ενώσεις του κοβαλτίου έχουν χαρακτηριστικούς χρωματισμούς και αυτό γιατί το άτομό του έχει ασυμπλήρωτες ηλεκτρονικές στοιβάδες. Συγκεκριμένα τα άλατα του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων. Το οξειδίο του δισθενούς κοβαλτίου εμφανίζει πρασινωπό χρώμα και χρησιμοποιείται στην κεραμική και την πορσελανοποιία, ενώ το αργιούχο κοβάλτιο παρουσιάζει μπλε χρωματισμό και χρησιμοποιείται στην κεραμική και στις ελαιογραφίες. Επιπλέον, το νιτρικό κοβάλτιο βρίσκει εφαρμογή ως υγρομετρικός δείκτης, ενώ το χλωριούχο εφαρμόζεται στην παρασκευή συμπαθητικής μελάνης (είδος μελανιού του οποίου η γραφή είναι αόρατη και εμφανίζεται μετά από απλή χημική επεξεργασία). Επίσης το κοβάλτιο χρησιμοποιείται και στην κατασκευή ειδικών χαλύβων, μετά από ένωσή του με το χρώμιο, το βολφράμιο και το νικέλιο, σχηματίζοντας κράματα ιδιαίτερα ανθεκτικά στην οξείδωση και τη χρήση. Η επικοβάλτωση είναι ακόμη μια εφαρμογή του κοβαλτίου, κατεργασία η οποία είναι όμοια με την επινικέλωση, αλλά μεγαλύτερης αντοχής.

Το κοβάλτιο συμμετέχει στην κατασκευή του κράματος *AlNiCo* (αργίλιο, νικέλιο, κοβάλτιο), το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα στους μόνιμους μαγνήτες.

Ακόμη, το κοβάλτιο χάρη στις καταλυτικές του ιδιότητες χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές συνθέσεις, με πιο ενδιαφέρουσα την μέθοδο Φίσερ-Τροπς, για τη σύνθεση των υδρογονανθράκων, ενώ διάφορα άλατα του κοβαλτίου με ρητινικά και ναφθενικά οξέα χρησιμοποιούνται ως στεγνωτικά στα βερνίκια.

Τέλος, το κοβάλτιο με τη ραδιενεργή του μορφή ⁶⁰Co (ραδιενεργό ισότοπο), η οποία λαμβάνεται μετά από βομβαρδισμό του κοβαλτίου σε ατομική στήλη, χρησιμοποιείται ως αντικατάσταση του ραδίου (σε σχέση με το οποίο έχει πολλά πλεονεκτήματα) στην ιατρική, ως πηγή ακτινοβολίας γ για την ακτινοβολήση όγκων. (National Center for Biotechnology Information, 2017d; Royal Society of Chemistry, 2017d)

Μαγγάνιο – Mn:

Το μαγγάνιο σχηματίζει διάφορες σειρές παραγώγων, μεταξύ των οποίων **α)** το *χλωριούχο* και **β)** το *θειικό μαγγάνιο*, τα οποία έχουν τη μορφή κρυστάλλων ροζ απόχρωσης και χρησιμοποιούνται στην πορσελανοποιία και στην κεραμική, **γ)** η *στυπτηρία καλίου-μαγγανίου*, που χρησιμοποιείται ως στυπτικό, **δ)** το *διοξειδίο του μαγγανίου*, που χρησιμεύει ως οξειδωτικό και ως καταλύτης για την παρασκευή έγχρωμων γυαλιών και υδροχρωμάτων, αλλά και για την αποφυγή πόλωσης στα ξηρά στοιχεία, για τη βαφή φυτικών ινών και για την παρασκευή χυτοσιδήρου, και **ε)** το *υπερμαγγανικό κάλιο*, το οποίο βρίσκει εφαρμογή στην αναλυτική χημεία, αλλά και ως απολυμαντικό.

Επιπλέον, τα άλατα του εξασθενούς μαγγανίου και το υπερμαγγανικό άλας, εξαιτίας των οξειδωτικών τους ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται στα χημικά εργαστήρια, στην ιατρική ως απολυμαντικά, ως

αποχρωστικά για τη λεύκανση και το σταμπάρισμα υφασμάτων, ενώ βρίσκουν εφαρμογή στη χρωματογραφία αλλά και στη μεταλλουργία.

Τα ναφθενικά άλατα του μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες της οξειδωσης πολλών ελαίων και ρητινών για βερνίκια.

Τέλος, το μαγγάνιο εκτός από τις χρήσεις του με τη μορφή ενώσεων, χρησιμοποιείται και στη μεταλλική του κατάσταση ως αντιοξειδωτικό στην κατεργασία του σιδήρου, προστίθεται στο χάλυβα, προσδίδοντάς του ανθεκτικότητα, ενώ χρησιμοποιείται και στην παρασκευή ειδικών μειγμάτων χαλκού, αλουμινίου, ψευδαργύρου και νικελίου. (National Center for Biotechnology Information, 2017h; Royal Society of Chemistry, 2017h)

Μόλυβδος – Pb:

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε διάφορα κράματα όπως αυτά του μολύβδου-κασσιτέρου, που χρησιμοποιείται για συγκολλήσεις, μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου, που χρησιμοποιείται για τυπογραφικά στοιχεία, μολύβδου-αρσενικού, που χρησιμοποιείται στην παρασκευή σκαγιών κυνηγιού.

Οι κύριες ενώσεις του μολύβδου είναι:

- το *μίνιο ή οξείδιο μεικτό* - Pb_3O_4 , που χρησιμοποιείται για αντιοξειδωτικά βερνίκια,
- ο *λιθάργυρος* - PbO , με εφαρμογές στην υαλουργία και στην κεραμική,
- το *βασικό ανθρακικό (λευκό μολύβδου)*, που χρησιμοποιείται ως λευκό χρώμα για βερνίκια,
- το *οξικό*, για την παρασκευή του μολυβόνευρου και του φυτικού-ορυκτού νερού του Γκουλάρ, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική, για εξωτερική χρήση σε επιθέματα,
- ο *τετρααιθυλικός μόλυβδος*, ο οποίος είναι εξαιρετικά δηλητηριώδης, ως αντιεκτονωτικό.

(National Center for Biotechnology Information, 2017g; Royal Society of Chemistry, 2017g)

Νικέλιο – Ni:

Το νικέλιο μπορεί να σχηματίσει τέσσερις σειρές ενώσεων αντίστοιχες με το σθένος με το οποίο εμφανίζεται (+1, +2, +3, +4). Από αυτές τις ενώσεις σταθερές είναι μόνο οι δισθενείς, από τις οποίες σημαντικότερες είναι: το *οξείδιο του νικελίου*, που χρησιμοποιείται κυρίως στην κεραμική και στην υαλουργία, το *χλωριούχο νικέλιο* και το *θειικό παράγωγο*, που χρησιμοποιούνται στη γαλβανοπλαστική, και το *νιτρικό νικέλιο*, που χρησιμοποιείται ως καταλύτης.

Το νικέλιο σχηματίζει έγχρωμα σύμπλοκα άλατα, αλλά και μετά από ένωση με τη διμεθυλγλυοξίμη, ένα χηλικό έντονου ερυθρού χρώματος, το οποίο βρσκει εφαρμογή στους αναλυτικούς προσδιορισμούς.

Στη μεταλλική του κατάσταση, το νικέλιο, χρησιμοποιείται για την κοπή κερμάτων και μεταλλίων, για εργαστηριακές και βιομηχανικές συσκευές, για τη γαλβανοπλαστική επικάλυψη άλλων μετάλλων (επινικέλωση), και εξαιτίας της υψηλής προσροφητικής του ισχύος για το οξυγόνο, το νικέλιο βρσκει εφαρμογή και ως καταλύτης στη χημική βιομηχανία των υδρογονώσεων. Επιπλέον, το νικέλιο χρησιμοποιείται ως συστατικό για το σχηματισμό κραμάτων με σίδηρο, χαλκό, χρώμιο κ.α., καθώς

βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες αλλά και την αντίστασή τους στη διάβρωση. Τέλος, το νικέλιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών μπαταριών, που προηγουμένως κατασκευάζονταν με μόλυβδο, αντικαθιστώντας τον ολοκληρωτικά. (National Center for Biotechnology Information, 2017i; Royal Society of Chemistry, 2017i)

Σίδηρος – Fe:

Ο σίδηρος είναι ιδιαίτερα δραστικός, γι' αυτό και σπάνια συναντάται στην καθαρή του μορφή. Από τις χημικές ενώσεις του σιδήρου που είτε απαντώνται στη φύση, είτε παρασκευάζονται πολλές είναι εκείνες που παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον. Οι κυριότερες με την αντίστοιχη χρήση τους είναι οι εξής:

- *Οξειδίο του σιδήρου* - Fe_2O_3 , αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή του σιδήρου, έχει μορφή σκληρής ερυθρής σκόνης, παρασκευάζεται εργαστηριακά με πύρωση του υδροξειδίου του σιδήρου και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κυρίως για τη λείανση των μετάλλων και του γυαλιού, αλλά και ως ερυθρό χρώμα σε μερικά βερνίκια.
- *Υδροξείδιο του σιδήρου* - $Fe(OH)_3$, εμφανίζει όξινη συμπεριφορά με παρουσία υδροξειδίων των αλκαλικών μετάλλων και αλκαλικών γαιών, σχηματίζοντας άλατα του τύπου $NaFeO_2$, που ονομάζονται σιδηρίτες και οι οποίοι εφαρμόζονται στις υπολογιστικές μηχανές και στις ταινίες μαγνητοφώνων, λόγω σιδηρομαγνητισμού.
- *Θειούχος σίδηρος* - FeS , παρασκευάζεται τόσο εργαστηριακά, με επεξεργασία διαλύματος σιδηρούχου άλατος με διάλυμα θειικού αμμωνίου, όσο και βιομηχανικά με τήξη σκόνης η ρινισμάτων σιδήρου με θείο ή με πυρίτη. Χρησιμοποιείται στο εργαστήριο για την παρασκευή του αέριου υδρόθειου (H_2S), που βρίσκει εφαρμογή στην αναλυτική χημεία.
- *Θειικός σίδηρος* - $FeSO_4$, παρασκευάζεται εργαστηριακά με αντίδραση του μεταλλικού σιδήρου με διάλυμα θειικού οξέος. Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή μελανιών.
- *Άλας του Μορ* - $[FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 8O_4 \cdot 6H_2O]$, χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση των διαλυμάτων του υπερμαγγανικού καλίου, αλλά και για την παρασκευή διαλυμάτων του τρισθενούς σιδήρου, με γνωστό τίτλο.
- *Δισθενές σιδηροκυανιούχο κάλιο* - $K_4[Fe(CN)_6]$ και *τρισθενές σιδηροκυανιούχο κάλιο* - $K_3[Fe(CN)_6]$, παρασκευάζονται με επεξεργασία διαλύματος σιδηροκυανιούχου καλίου με χλώριο και χρησιμοποιούνται ως ειδικά αντιδραστήρια του δισθενούς και του τρισθενούς σιδήρου αντίστοιχα, ενώ ακόμη βρίσκουν εφαρμογή και ως χρωστικές στα χρώματα.
- *Σιδηροπεντακαρβονύλιο*, έχει την ιδιότητα να παραμένει υγρό σε κανονικές θερμοκρασίες και εφαρμόζεται ως αντiekτονωτικό στις βενζίνες αλλά και ως πηγή σιδήρου υψηλής καθαρότητας.

(National Center for Biotechnology Information, 2017f; Royal Society of Chemistry, 2017f)

Χαλκός – Cu:

Ο χαλκός ανάλογα με την ένωση στην οποία εμφανίζεται βρίσκει διάφορες εφαρμογές. Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι οι εξής: Το *οξειδίο του χαλκού* - Cu_2O , χρησιμοποιείται ως προστατευτικό χρώμα για τα ύφαλα μέρη των πλοίων, καθώς εμποδίζει την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών, αλλά και για την επίστρωση πολλών μεταλλικών αντικειμένων, στα οποία προσδίδει αντιμικροβιακές ιδιότητες,

εμποδίζοντας την ανάπτυξη διάφορων υγειονομικής σημασίας μικροοργανισμών. Το οξειδίο του δισθενούς χαλκού - CuO , βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία γυαλιού και σμάλτου, καθώς τους προσδίδει γαλαζοπράσινους χρωματισμούς. Ο θειικός χαλκός - $CuSO_3$, χρησιμοποιείται στη γεωργία ως αντικρυπτογαμικό αλλά και ως αντίδοτο στις δηλητηριάσεις από φώσφορο, ενώ συγχρόνως εφαρμόζεται και στην γαλβανοπλαστική. Ο αρσενικόδης χαλκός - $CuHAsO_3$, χρησιμοποιείται ως χρώμα αλλά και ως αντιπαρασιτικό.

Ο χαλκός ακόμη, χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό πολλών σημαντικών κραμάτων, όπως ο μπρούτζος (χαλκός και κασσίτερος), ο ορείχαλκος (χαλκός και ψευδάργυρος), αλλά και το μέταλλο δέλτα (χαλκός, ψευδάργυρος, σίδηρος, μόλυβδος, μαγγάνιο).

Στη μεταλλική του κατάσταση ο χαλκός χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία (λόγω εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας), με κύριες εφαρμογές του στα καλώδια, σύρματα, ηλεκτροκινητήρες, συνδέσεις κ.α. (National Center for Biotechnology Information, 2017e; Royal Society of Chemistry, 2017e)

Χρώμιο – Cr:

Το χρώμιο έχει ένα πολύ μεγάλο φάσμα χρήσεων και εφαρμογών στο βιομηχανικό αλλά και στο χημικό κλάδο. Οι δύο κύριες εφαρμογές του ανήκουν στη μεταλλουργία και είναι αυτές της χρήσης του για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα και της χρήσης του για παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων, καθώς η χρήση του χρωμίου σε σίδηρο, χάλυβα και μη σιδηρούχα κράματα ενισχύει τη σκληρότητά τους και την αντοχή τους στη διάβρωση και την οξείδωση. Αναλόγως τη μορφή ή την ένωση στην οποία εμφανίζεται το χρώμιο έχει τις εξής εφαρμογές:

- παραγωγή χρωστικών ουσιών από άλατα χρωμίου όπως ο χρωμικός μόλυβδος - $PbCrO_4$,
- κόκκινο «βάψιμο» συνθετικών ρουμπινιών, μετά από πρόσμιξη τρισθενούς χρωμίου σε τεχνητούς κρυστάλλους κορουνδίου,
- διατήρηση ξύλου με τη χρήση αλάτων τετραθενούς χρωμίου όπως το CCA (μείγμα χρωμίου, χαλκού αρσενικού), τα οποία προστατεύουν το ξύλο από μύκητες και ξυλοφάγα έντομα,
- επεξεργασία δέρματος – βυρσοδεψία, με τη χρήση αλάτων τρισθενούς χρωμίου, τα οποία σταθεροποιούν το δέρμα σχηματίζοντας εγκάρσιες συνδέσεις στις ίνες κολλαγόνου του δέρματος,
- κατασκευή πυρίμαχων υλικών και επιφανειών, με τη χρήση χρωμίτη και οξειδίων τρισθενούς χρωμίου,
- καταλύτες για την επεξεργασία υδρογονανθράκων, κυρίως με τη χρήση οξειδίων χρωμίου.

Άλλες ενώσεις χρωμίου που εφαρμόζονται είναι: οξείδια τετραθενούς χρωμίου (CrO_2), στην κατασκευή μαγνητικών ταινιών, οξείδια τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3), σε μεταλλικά βερνίκια, διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), ως χημικό αντιδραστήριο για τιτλοδότηση (μέτρηση οργανικής ουσίας εδάφους), χρωμικό οξύ, για καθαρισμό γυάλινων εργαστηριακών σκευών και την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. (National Center for Biotechnology Information, 2017c; Royal Society of Chemistry, 2017c)

Ψευδάργυρος – Zn:

Ο ψευδάργυρος στην καθαρή του κατάσταση έχει πολλές χρήσεις. Εφαρμόζεται κυρίως ως προστατευτική επένδυση άλλων μετάλλων, χρησιμοποιείται για την κατασκευή πλακών ανθεκτικών στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες, ως αναγωγικό σε πολλές χημικές αντιδράσεις και συμμετέχει στο σχηματισμό πλείστων κραμάτων. Όμως, ο ψευδάργυρος σχηματίζει και διάφορους τύπους ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ένα τεράστιο εύρος αντικειμένων. Από τις ενώσεις αυτές διακρίνονται:

- Το οξείδιο του ψευδαργύρου, που χρησιμοποιείται στην παρασκευή χρωμάτων, στη βιομηχανία συνθετικών ελαστικών, αλλά και στα καλλυντικά ως στυπτικό και απολυμαντικό.
- Ο χλωριούχος ψευδάργυρος, που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των χρωστικών και στα χημικά εργαστήρια ως καταλύτης κατά την επεξεργασία μάλλινων ινών.
- Ο θειούχος ψευδάργυρος, που χρησιμοποιείται ως λευκό χρωστικό, με υψηλή μάλιστα ικανότητα επικάλυψης. Ο θειούχος ψευδάργυρος, με κατάλληλη ξήρανση και παρουσία μικρής ποσότητας βαρέων μετάλλων, φωσφορίζει και χρησιμοποιείται στα ταλαντοσκόπια αλλά και στις συσκευές απεικόνισης ακτίνων Χ.
- Ο θειικός ψευδάργυρος, που εφαρμόζεται στην ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση του σιδήρου, στυπτικό σε διάφορες βαφές, στο τύπωμα υφασμάτων και στα λουτρά πήξης του ρεγιόν βισκόζης (συνθετική ίνα – τεχνητό μετάξι). (National Center for Biotechnology Information, 2017j; Royal Society of Chemistry, 2017j)

1.1.3. Τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό

Αργίλιο – Al:

Το αργίλιο στο περιβάλλον υφίσταται μόνο στην τρισθενή κατάσταση οξειδωσής του (Al^{3+}), και οι κύριες διαδρομές εισόδου του στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της δερματικής επαφής. Αναλόγως τη διαδρομή εισόδου το αλουμίνιο συμπεριφέρεται διαφορετικά στο εσωτερικό του ανθρώπινου οργανισμού.

Άτομα που εισπνέουν μεγάλες ποσότητες σκόνης αλουμινίου, μπορεί να εμφανίσουν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα και κυρίως στους πνεύμονες και να παρουσιάσουν συμπτώματα όπως ο βήχας, η δύσπνοια ή ποικίλες αλλαγές που εμφανίζονται μόνο κατά τις ακτίνες Χ. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί πως χρόνια έκθεση σε σκόνη αλουμινίου ή σε αναθυμιάσεις καύσης προϊόντων αλουμινίου, μπορεί να προκαλέσει μόνιμη ζημιά του νευρικού συστήματος, με αποτέλεσμα τα άτομα αυτά να παρουσιάζουν μειωμένη νευρική λειτουργία.

Η έκθεση στο αλουμίνιο δια μέσου κατάποσης, συνήθως δεν είναι επιβλαβής κυρίως γιατί το αλουμίνιο υφίσταται ήδη στο πόσιμο νερό αλλά και στα τρόφιμα. Παρόλ' αυτά μελέτες έχουν δείξει πως άτομα που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα αλουμινίου, μπορεί να αναπτύξουν πολύ πιο γρήγορα τη νόσο του Alzheimer, γεγονός που όμως ακόμη δεν έχει πλήρως αποδειχτεί. Επίσης, άτομα που πάσχουν από νεφρικές ασθένειες, τείνουν να αποθηκεύουν μεγάλα ποσοστά αλουμινίου στον οργανισμό τους, αφού αδυνατούν να το απομακρύνουν, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης ασθενειών οστών και εγκεφάλου λόγω περίσσειας αλουμινίου. (Klaassen, 2001; Krewski *et al.*, 2009; Jaishankar *et al.*, 2014)

Κάδμιο – Cd:

Οι τοξικές επιδράσεις του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ποικίλες και διακρίνονται ανάλογα με το είδος της έκθεσης (οξεία – χρόνια).

Σε περίπτωση οξείας έκθεσης λόγω υψηλής δόσης καδμίου, οι πιο συνηθισμένες δυσμενείς/τοξικές επιδράσεις είναι: τροφική δηλητηρίαση (μέσω κατάποσης), βρογχίτιδα (μέσω εισπνοής), χημική πνευμονίτιδα (μέσω εισπνοής) και πνευμονικό οίδημα (μέσω εισπνοής).

Συγκεκριμένα, σε περίπτωση εισπνοής αερίων με υψηλή συγκέντρωση σε κάδμιο, τα πρωταρχικά συμπτώματα είναι αυτά του πυρετού και των μυαλιών, ενώ τα μεταγενέστερα περιλαμβάνουν πόνους στο στήθος, βήχα και δύσπνοια και σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει περίπτωση τα εκτεθειμένα άτομα να εμφανίσουν αιμόπτυση και ορισμένες ιστολογικές διαταραχές. Σε περίπτωση κατάποσης υψηλών συγκεντρώσεων καδμίου, προκαλείται ερεθισμός του γαστρικού επιθηλίου και τα συμπτώματα που εμφανίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα εξής: ναυτία, εμετός, κοιλιακό άλγος, διάρροια και τεινεσμός. Από την άλλη, άτομα που εκτείνονται για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο κάδμιο και τα παράγωγά του, μπορεί να αναπτύξουν χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια, νεφρική δυσλειτουργία έως και νεφρική ανεπάρκεια, περιφερειακή αρτηριακή νόσο και ορισμένες οστικές διαταραχές ως αποτέλεσμα των νεφρικών δυσλειτουργιών. (Flick, Kraybill and DImitroff, 1971; Klaassen, 2001; Jaishankar *et al.*, 2014)

Κοβάλτιο – Co:

Το κοβάλτιο εμφανίζεται στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι πιθανό η έκθεση σε αυτό να είναι καθημερινή, αφού το κοβάλτιο υφίσταται με διάφορες μορφές στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο πόσιμο νερό αλλά και σε τρόφιμα, χωρίς όμως να υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης δυσμενών επιδράσεων. Άλλωστε, το κοβάλτιο απαιτείται σε μικροποσότητες από τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς αποτελεί κομμάτι της βιταμίνης B12, η οποία είναι απαραίτητη. Παρόλ' αυτά, έκθεση στο κοβάλτιο, διά μέσου της εισπνοής, σε μεγαλύτερες ποσότητες, μπορεί να είναι επιβλαβής. Συγκεκριμένα, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, που μπορεί να εκδηλωθούν ως δύσπνοια, άσθμα και πνευμονία, ενώ σε περιπτώσεις κατάποσης τα συνήθη συμπτώματα περιλαμβάνουν ναυτία και εμετό και σε ακραίες περιπτώσεις προβλήματα στην καρδιά. Η μορφή όμως του κοβαλτίου, η οποία είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη σε περίπτωση έκθεσης είναι το ραδιενεργό κοβάλτιο (⁶⁰Co), το οποίο χρησιμοποιείται στην ιατρική όπως έχει προαναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Σε άτομα που πιθανώς εκτεθούν με οποιοδήποτε τρόπο στο ραδιενεργό κοβάλτιο, προκαλείται ζημιά έως και καταστροφή κυττάρων του οργανισμού από τις ακτίνες γ που μπορούν να διαπεράσουν το ανθρώπινο σώμα. Η σημασία της ζημιάς, εξαρτάται από το ποσοστό της ακτινοβολίας στην οποία τα άτομα έχουν εκτεθεί, πράγμα που με τη σειρά του σχετίζεται με τη δραστηριότητα του ραδιενεργού υλικού αλλά και το χρόνο έκθεσης. Έκθεση σε επαρκή ακτινοβολία, μπορεί να προκαλέσει μείωση των λευκών κυττάρων στο αίμα, με αποτέλεσμα τα άτομα να είναι πιο ευάλωτα σε πιθανές λοιμώξεις, φλύκταινες στο δέρμα και τριχόπτωση από τις εκτεθειμένες περιοχές. Επιπλέον, μπορεί να προκληθεί ζημιά στα κύτταρα του αναπαραγωγικού συστήματος, προκαλώντας προσωρινή στειρότητα, ενώ έκθεση σε ακόμη μεγαλύτερα επίπεδα μπορεί να προκαλέσουν εμετό, διάρροια, αιμορραγία, κώμα ή ακόμη και θάνατο. Τέλος, έκθεση

στην ακτινοβολία ραδιενεργού κοβαλτίου, μπορεί να προκαλέσει αλλαγές των γενετικών υλικών στο εσωτερικό των κυττάρων, συντελλόντας έτσι στην ανάπτυξη ορισμένων τύπων καρκίνου, γεγονός που έχει αποδειχτεί με μελέτες στα ζώα αλλά όχι στον άνθρωπο. Γι' αυτό άλλωστε και το κοβάλτιο θεωρείται ως πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο σύμφωνα με την κατάταξη του EPA (Environmental Protection Agency). (Klaassen, 2001; Faroon *et al.*, 2004; Simonsen, Harbak and Bennekou, 2012)

Μαγγάνιο – Mn:

Το μαγγάνιο για τον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό και η κατανάλωση μικροποσοτήτων καθημερινά είναι σημαντική για τη διατήρηση της υγείας. Παρόλ' αυτά έκθεση σε υψηλά επίπεδα μαγγανίου, προκαλεί διάφορα προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό, με την πλειονότητα αυτών να επηρεάζουν τη λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος. Συγκεκριμένα, μετά από έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου υπάρχει περίπτωση να παρουσιαστούν αλλαγές στη συμπεριφορά των ατόμων που εκτεθήκαν, ενώ συγχρόνως ο χρόνος απόκρισης και τα αντανακλαστικά τους να μειωθούν και απλές κινήσεις του σώματος να επιβραδύνονται. Επιπλέον, έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου, μέσω εισπνοής, μπορεί να προκαλέσει πνευμονικούς ερεθισμούς και δυσμενείς επιδράσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα. (Klaassen, 2001; Gerber, L'ongard and Hantson, 2002)

Μόλυβδος – Pb:

Οι τοξικές επιδράσεις του μολύβδου είναι ποικίλες, εμφανίζονται μετά από δηλητηρίαση ή τοξικότητα μολύβδου και σχετίζονται κυρίως με το κεντρικό νευρικό και το γαστρεντερικό σύστημα. Επίσης, σύμφωνα με τον EPA, ο μολύβδος θεωρείται καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Από τη στιγμή που ο μολύβδος εισέλθει στον οργανισμό κατανέμεται αρχικά μέσω της ροής του αίματος στους διάφορους ιστούς και περίπου το 95 % αυτού εναποτίθεται υπό μορφή αδιάλυτων φωσφορικών αλάτων στα οστά. Οξεία έκθεση στο μολύβδο, μπορεί να προκαλέσει απώλεια όρεξης, κεφαλαλγία, υπέρταση, κοιλιακό άλγος, νεφρική δυσλειτουργία, κόπωση, αϋπνία, αρθρίτιδα, παραισθήσεις και ίλιγγο. Από την άλλη, χρόνια έκθεση στο μολύβδο μπορεί να οδηγήσει σε νοητική καθυστέρηση, γενετικές ανωμαλίες, ψύχωση, αυτισμό, αλλεργίες, δυσλεξία, απώλεια βάρους, υπερδραστηριότητα, παράλυση, μυϊκή αδυναμία, εγκεφαλική βλάβη, βλάβη στα νεφρά και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει ακόμη και στο θάνατο. (Klaassen, 2001; AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE and CASE, 2017)

Νικέλιο – Ni:

Από το συνολικό παγκόσμιο πληθυσμό ένα ποσοστό της τάξης του 10-20% παρουσιάζει ευαισθησία στο νικέλιο, μια ευαισθησία η οποία αποκτάται από συνεχή άμεση δερματική επαφή με αντικείμενα που εμπεριέχουν νικέλιο (π.χ. κοσμήματα). Κατά την επαφή με τέτοιου είδους αντικείμενα παράγονται διάφορα ιόντα νικελίου, τα οποία απορροφούνται από το δέρμα και καθιστούν τον ανθρώπινο οργανισμό ευαίσθητο. Από τη στιγμή που υφίσταται η ευαισθησία, περαιτέρω έκθεση στο νικέλιο και στα προϊόντα του, μπορεί να προκαλέσει αντίδραση με τον οργανισμό και να εκδηλωθεί με τα εξής

συμπτώματα: δερματικά εξανθήματα στα σημεία επαφής, δερματίτιδα σε σημεία όχι άμεσης επαφής και εκζέματα. Επιπλέον, έκθεση στο νικέλιο μέσω της εισπνοής (σκόνες που εμπεριέχουν νικέλιο ή προϊόντα του), σε μικρές ποσότητες, μπορεί να προκαλέσει άσθμα και δύσπνοια, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χρόνια βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία ή και καρκίνο στους πνεύμονες και ζημιές στη ρινική κοιλότητα. (Klaassen, 2001; Schaumlöffel, 2012)

Σίδηρος – Fe:

Ο σίδηρος βιολογικά είναι ίσως το σημαντικότερο μέταλλο αλλά και στοιχείο για τους περισσότερους οργανισμούς πάνω στη Γη, καθώς αποτελεί βασικό συστατικό πολλών υψηλής σημασίας πρωτεϊνών και ενζύμων. Παρόλ' αυτά, σε υψηλές δόσεις μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις, οι οποίες κατά κανόνα υφίστανται μόνο στα παιδιά μικρής ηλικίας, αφού εκτίθενται σε πολλαπλά προϊόντα που εμπεριέχουν σίδηρο. Το φαινόμενο εμφάνισης τοξικότητας σιδήρου, λόγω υπερβολικής δόσοληψίας, στα παιδιά διακρίνεται σε 4 επιμέρους στάδια. Αρχικά τα συμπτώματα που εμφανίζονται είναι αυτά της γαστρεντερικής αιμορραγίας, του εμετού και της διάρροιας (1^ο στάδιο). Έπειτα ακολουθούν υπνηλίες, λήθαργος, ταχυκαρδίες, ηπατική νέκρωση και μεταβολική οξέωση, ενώ ορισμένες φορές μπορεί να προκληθεί ακόμη και θάνατος (3^ο στάδιο). Τα τελικά συμπτώματα που ολοκληρώνουν τη τοξικότητα σιδήρου είναι ο σχηματισμός γαστρεντερικών ελκών και η ανάπτυξη γαστρεντερικών στενώσεων (4^ο στάδιο). Όμως, οι τοξικές επιδράσεις του σιδήρου, δεν υφίστανται μόνο στα παιδιά. Άτομα που εκτίθενται συχνά σε αμίαντο, ο οποίος εμπεριέχει περίπου 30% σίδηρο, δύνανται να αναπτύξουν αμιάντωση, κατάσταση η οποία είναι ένα από τα κυριότερα αίτια του καρκίνου των πνευμόνων. (Klaassen, 2001; Papanikolaou and Pantopoulos, 2005)

Χαλκός – Cu:

Ο χαλκός αποτελεί ένα πολύ βασικό μέταλλο, υψηλής σημασίας για τον ανθρώπινο οργανισμό. Παρόλ' αυτά, έκθεση σε υψηλές δόσεις μπορεί να είναι επιβλαβής. Μακροπρόθεσμη έκθεση σε σκόνη χαλκού μέσω εισπνοής συνήθως προκαλεί ερεθισμούς στη μύτη, στο στόμα και στα μάτια και συγχρόνως πονοκεφάλους, ζαλάδες, ναυτία και διάρροια. Κατάποση νερού που εμπεριέχει χαλκό σε επίπεδα πάνω από τα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό, κράμπες στομάχου ή διάρροια. Τέλος, χρόνια έκθεση σε μεγάλες ποσότητες χαλκού, μπορεί να προκαλέσει ζημιά και εν τέλει ανεπάρκεια στο ήπαρ ή στα νεφρά και σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσει ακόμη και στο θάνατο. (Bremner, 1998; Klaassen, 2001)

Χρώμιο – Cr:

Το χρώμιο αλλά και οι ενώσεις του μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, τοξικότητα η οποία εξαρτάται από την κατάσταση οξειδωσης του χρωμίου και τη διαλυτότητα των ενώσεών του. Ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες και επομένως τείνουν να είναι ερεθιστικές και διαβρωτικές, φαίνεται να είναι συστηματικά πολύ πιο τοξικές από τις ενώσεις τρισθενούς χρωμίου, δεδομένου ότι έχουν παρόμοιες ποσότητες και

διαλυτότητες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί με ευκολία να διέλθει μέσω κυτταρικών μεμβρανών και την ικανότητά του να ανάγεται ενδοκυτταρικά σε αντιδραστικά παράγωγα. Συγκεκριμένα:

Εισπνοή σκονών που εμπεριέχουν χρώμιο μπορεί να προκαλέσει άσθμα, χρόνια βρογχίτιδα, χρόνιους ερεθισμούς, χρόνια φαρυγγίτιδα, χρόνια ρινίτιδα, ρινική συμφόρηση, υπεραιμία, τραχεοβρογχίτιδα, έλκη του ρινικού βλεννογόνου με πιθανή διάτρηση του διαφράγματος και διάφορους τύπους καρκίνου του αναπνευστικού συστήματος με κυριότερο των πνευμόνων. Οι τοξικές επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα είναι αποτέλεσμα συνήθως μείγματος τρισθενούς αλλά και εξασθενούς χρωμίου.

Δερματική έκθεση στο χρώμιο, έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί ερεθιστική και αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής. Η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα σχετίζεται με τις άμεσες κυτταροτοξικές ιδιότητες του χρωμίου ενώ η αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής αποτελεί φλεγμονώδη απόκριση του ανοσοποιητικού συστήματος και εμφανίζεται με τα εξής συμπτώματα: ξηροδερμία, ερύθημα, σχίσσιμο δέρματος (έλκη), πρήξιμο, μικρά κυστίδια κ.α. Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ικανότητα του χρωμίου και των ενώσεων του να προκαλούν αλλεργική αντίδραση είναι το pH και η διαλυτότητά τους.

Εκτός όμως από τις συνήθεις τοξικές επιδράσεις που προαναφέρθηκαν, το χρώμιο (εξασθενές κυρίως) και οι ενώσεις του, σε περίπτωση κατάποσης, έχει αναφερθεί ότι προκαλεί ποικίλες νεφρικές, ηπατικές, γαστρεντερικές, καρδιαγγειακές, αιματολογικές, αναπαραγωγικές, αναπτυξιακές αλλά και μεταλλαξιόνες διαταραχές. (Baruthio, 1992; Klaassen, 2001; Toxicology and Medicine, 2011; Jaishankar *et al.*, 2014)

Ψευδάργυρος – Zn:

Ο ψευδάργυρος αποτελεί βασικό και αναγκαίο μέταλλο για την ανάπτυξη του ανθρώπινου οργανισμού, καθώς είναι απαραίτητο για τη λειτουργία πολυάριθμων μεταλλοενζύμων. Παρόλ' αυτά έκθεση σε ψευδάργυρο μέσω εισπνοής, μπορεί να προκαλέσει διάφορες τοξικές επιδράσεις με την πλειονότητα αυτών να υφίστανται στο αναπνευστικό σύστημα. Η σημασία της τοξικότητας καθορίζεται από τη χημική μορφή-ένωση στην οποία εμφανίζεται ο ψευδάργυρος. Συγκεκριμένα:

Έκθεση σε υψηλές δόσεις ψευδαργύρου μέσω κατάποσης συντελεί στην εμφάνιση συμπτωμάτων και σημείων γαστρεντερικού ερεθισμού, όπως κοιλιακές κράμπες, εμετό και διάρροια.

Χρόνια έκθεση μέσω κατάποσης σε ενώσεις ψευδαργύρου, μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα επιδράσεις που σχετίζονται με πρώιμα συμπτώματα ανεπάρκειας χαλκού και σιδήρου, όπως ο μειωμένος αριθμός ερυθροκυττάρων και ο χαμηλός αιματοκρίτης. Η έλλειψη χαλκού και σιδήρου, οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ψευδαργύρου και χαλκού και σιδήρου αντίστοιχα, με αποτέλεσμα τη μείωση της απορρόφησής των από τη διτροφή. (Klaassen, 2001; Plum, Rink and Hajo, 2010)

1.2. Εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων

1.2.1. ΡΗ εδάφους

Το εδαφικό pH, αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα/εδαφική ιδιότητα που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ανάλογα τον τύπο/μορφή με τον οποίον εμφανίζονται τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος (κατιόντα ή ανιόντα), το pH επιδρά διαφορετικά στην απορρόφηση, στην κινητικότητα και άρα και στη διαθεσιμότητα των. Γενικά, στα κατιόντα, χαμηλότερες τιμές pH τείνουν να αυξάνουν την κινητικότητα και άρα τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος, ενώ στα ανιόντα συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο (Antoniadis *et al.*, 2017). Επιπλέον, όσον αφορά κατιοντικές μορφές βαρέων μετάλλων στο έδαφος, με την αύξηση του εδαφικού pH, αυξάνεται η απορρόφηση αλλά και η συγκράτησή των, σε αντίθεση με τα ανιόντα, στα οποία η απορρόφηση και η συγκράτησή τους στο έδαφος μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι με την αύξηση του εδαφικού pH αυξάνονται η υδρόλυση των βαρέων μετάλλων αλλά και η ηλεκτρωνητική φόρτιση της επιφάνειας των κolloειδών (Antoniadis *et al.*, 2017; Shaheen *et al.*, 2017). Ένας ακόμη τρόπος επίδρασης του εδαφικού pH στα βαρέα μέταλλα στο έδαφος, φαίνεται με το ασβέστιο οξίνων εδαφών, κατά το οποίο και μόνο αν το έδαφος δεν είναι μολυσμένο, επιβραδύνεται η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων και άρα μειώνεται η διαθεσιμότητά τους στο έδαφος.

1.2.2. Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) εδάφους

Η επίδραση του ανθρακικού ασβεστίου στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων έγκειται στο γεγονός ότι το ανθρακικό ασβέστιο σχετίζεται άμεσα με το εδαφικό pH. Εδάφη που εμπεριέχουν ανθρακικό ασβέστιο τείνουν να έχουν αλκαλικό pH άνω του 7 (ουδέτερο), εξαιτίας της αλκαλικότητας που παράγουν τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) (που αποτελούν προϊόντα διάλυσης του ανθρακικού ασβεστίου), με αποτέλεσμα η διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στα εδάφη αυτά να είναι χαμηλή. Επιπλέον, το ανθρακικό ασβέστιο ακόμη και σε μικρές ποσότητες στο έδαφος προσδίδει σε αυτό υψηλή ρυθμιστική ικανότητα, με αποτέλεσμα να μπορεί να αντισταθεί σε ανθρωπογενείς παράγοντες οξίνισης και άρα να διατηρεί τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σχετικά σταθερές στο έδαφος. Το ανθρακικό ασβέστιο ακόμη, λόγω του ότι σχηματίζει αλκαλικά αδιάλυτα ιζήματα μετάλλων, επηρεάζει αρκετά την απορρόφηση και τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Antoniadis *et al.*, 2017).

1.2.3. Δυναμικό οξειδοαναγωγής εδάφους

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής, όπως και το pH, στο έδαφος, παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στις βιοχημικές ρυθμιστικές διαδικασίες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων αλλά και την κατανομή τους σε διάφορες γεωχημικές μορφές. Μεταβολές στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους, οι οποίες συνήθως υφίστανται σε εδάφη που είτε πλημμυρίζουν συχνά είτε υφίστανται ξερικές συνθήκες, μπορούν να οδηγήσουν σε χημικούς μετασχηματισμούς των βαρέων μετάλλων μεταξύ γεωχημικών μορφών, επηρεάζοντας έτσι τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος αλλά και σε εδαφικά διαλύματα, ενώ συγχρόνως επηρεάζοντας την πρόσληψή τους από τα φυτά. Τιμές pH μετρίως χαμηλές με ταυτόχρονη μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο έδαφος γενικά ευνοούν τις σχετικά βιοδιαθέσιμες διαλυτές

και εναλλάξιμες χημικές μορφές των βαρέων μετάλλων, ενώ σε υψηλότερες τιμές εδαφικού pH και υψηλότερα επίπεδα οξείδωσης επικρατούν τα ελάχιστα διαλυτά οξείδια και υδροξείδια των βαρέων μετάλλων (Rieuwerts *et al.*, 1998; Antoniadis *et al.*, 2017).

1.2.4. Περιεκτικότητα σε άργιλο και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Ένας ακόμη εδαφικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, είναι το ποσοστό του εδάφους σε άργιλο. Εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο έχουν την ικανότητα να διατηρούν διάφορα ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, σε σχέση με αμμώδη εδάφη. Το ποσοστό του εδάφους σε άργιλο, έχει άμεση σχέση με την ΙΑΚ, καθώς η αποτελεσματικότητα απορρόφησης μετάλλων από την άργιλο, εξαρτάται από την ΙΑΚ ορισμένων ορυκτών της αργίλου. Έτσι, αργιλώδη εδάφη μπορούν να έχουν υψηλές ΙΑΚ, με αποτέλεσμα να μπορούν να συγκρατήσουν βαρέα μέταλλα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Όμως, το ποσοστό της αργίλου σχετίζεται αναλογικά και με την ΙΑΚ του εδάφους, όσον αφορά τη διατήρηση κατιόντων. Συγκεκριμένα, σε αργιλώδη εδάφη αναμένονται υψηλότερες τιμές ΙΑΚ, οι οποίες τείνουν να προκαλούν επιβράδυνση της κατιονικής κινητικότητας των βαρέων μετάλλων και άρα μείωση της διαθεσιμότητάς των στο έδαφος. Σε γενικές γραμμές, η συνολική κατανομή των διάφορων εδαφικών σωματιδίων του εδάφους και άρα το ποσοστό σε άργιλο, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, κάτι το οποίο αποδεικνύεται από το γεγονός ότι σε «ελαφρά» εδάφη, τα βαρέα μέταλλα αναμένονται να βρίσκονται σε υψηλότερη διαθεσιμότητα σε σχέση με τα «βαριά» (Rieuwerts *et al.*, 1998; Antoniadis *et al.*, 2017).

1.2.5. Οργανική ουσία (ΟΜ)

Η οργανική ουσία του εδάφους, που είτε βρίσκεται διαθέσιμη στο έδαφος, είτε προστίθεται με διάφορες μορφές, επιδρά θετικά στην κινητικότητα και άρα στη διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων. Η οργανική ουσία συσσωρεύεται κυρίως στην επιφάνεια του εδάφους, ως αποτέλεσμα αποσύνθεσης φυτικών υλικών, και ενώ η περιεκτικότητα των εδαφών σε αυτήν είναι συνήθως μικρή, έχει καθοριστική επίδραση στη δέσμευση των μετάλλων. Η συνολική δέσμευση των βαρέων μετάλλων από την οργανική ουσία εξαρτάται από τις ιδιότητες των οργανικών σωματιδίων, οι οποίες τη συντελούν. Οι μηχανισμοί οι οποίοι συμμετέχουν στη συγκράτηση μετάλλων από την οργανική ουσία είναι αυτοί της συμπλοκοποίησης και της προσρόφησης, αφού μπορούν να συμβούν τόσο αντιδράσεις εσωτερικής οξειδοαναγωγής όσο και ανταλλαγής ιόντων (Rieuwerts *et al.*, 1998). Η συγκράτηση ιχνοστοιχείων και μετάλλων από την οργανική ουσία έγκειται στο γεγονός ότι:

- Η οργανική ουσία αυξάνει τα επίπεδα της ΙΑΚ στο έδαφος, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η συνολική ικανότητα συγκράτησης του εδάφους.
- Η οργανική ουσία διορθώνει α) τις εδαφικές συνθήκες, αυξάνοντας την ικανότητα συγκράτησης υδάτων στο έδαφος αλλά και β) την εδαφική δομή, βελτιώνοντας το εδαφικό πορώδες.

- Η οργανική ουσία συνδέεται εύκολα με στοιχεία επαρκώς μεγάλου μοριακού βάρους τα οποία είναι αδιάλυτα στα εδαφικά διαλύματα και οι ρίζες αδυνατούν να τα απορροφήσουν, με αποτέλεσμα η διαθεσιμότητα των στοιχείων, άρα και των βαρέων μετάλλων να μειώνεται. (Antoniadis *et al.*, 2017)

1.2.6. Χρόνος προσθήκης βαρέων μετάλλων στο έδαφος και εδαφικοί μετασχηματισμοί

Τα βαρέα μέταλλα ανάλογα με το χρόνο προσθήκης τους (πρόσφατα ή για μεγάλα χρονικά διαστήματα) συμπεριφέρονται διαφορετικά μέσα στο έδαφος. Κατά την εισαγωγή τους σε εδάφη, χαρακτηρίζονται από χαμηλή κινητικότητα αλλά και τοξικότητα, καθώς οι συγκεντρώσεις τους σε αυτά είναι μικρές και χαρακτηρίζονται ως ίχνη (Antoniadis *et al.*, 2017; Shaheen *et al.*, 2017). Με την πάροδο του χρόνου τα προσφάτως προστιθέμενα στο έδαφος βαρέα μέταλλα υφίστανται μετασχηματισμούς, που σχετίζονται και εξαρτώνται κατά κόρον με τα κολλοειδή του εδάφους, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η δυναμική των βαρέων μετάλλων στο έδαφος ή να σχηματίζουν μη ανταλλάξιμες μορφές. Οι μετασχηματισμοί αυτοί των στοιχείων στο έδαφος είναι καθοριστικοί καθώς μειώνουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων και τη πρόσληψή τους από τα φυτά. Από την άλλη, βαρέα μέταλλα που εισάγονται στα εδάφη για μεγάλα χρονικά διαστήματα, σταδιακά συνδέονται σε ισχυρές θέσεις μεταξύ των κολλοειδών φάσεων του εδάφους (π.χ. κολλοειδή αργίλου), ενώ συγχρόνως σχηματίζουν μη αναστρέψιμες αδιάλυτες ενώσεις οι οποίες καταβυθίζονται από το εδαφικό διάλυμα. Αυτό συντελεί σε δραματική σταδιακή επιβράδυνση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στη διάρκεια του χρόνου, μειώνοντας έτσι τη συνολική διαθεσιμότητά τους (Rieuwerts *et al.*, 1998; Antoniadis *et al.*, 2017).

1.2.7. Φύση των βαρέων μετάλλων

Ένας ακόμη παράγοντας, που επηρεάζει άμεσα τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, είναι η φύση των βαρέων μετάλλων και η γενικότερη συμπεριφορά τους μέσα σε αυτό. Με αυτή την έννοια, ορισμένα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν υψηλότερη κινητικότητα μέσα στο έδαφος από ότι άλλα, με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η διαθεσιμότητά τους στο έδαφος. Αυτό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη χημική τους συμπεριφορά μέσα στο έδαφος με τους εξής τρόπους:

- Το είδος των δεσμών που αναπτύσσουν τα βαρέα μέταλλα. Εξαιτίας του ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι πολύ ισχυρότεροι των ιονικών, βαρέα μέταλλα τα οποία αναπτύσσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με μόρια οξυγόνου στο εσωτερικό της αργίλου αναμένονται να συγκρατούνται πολύ πιο εύκολα σε σχέση με εκείνα που αναπτύσσουν ιονικούς, με αποτέλεσμα να αποκτούν χαμηλότερη κινητικότητα στο έδαφος.
- Την ικανότητα των βαρέων μετάλλων να υδρολύονται. Από την υδρόλυση προκύπτουν μεταλλικά υδροξύλια, που αποτελούν τον κύριο λόγο για τον οποίον τα βαρέα μέταλλα απομακρύνονται από το εδαφικό διάλυμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητά τους από τα φυτά. (Rieuwerts *et al.*, 1998; Antoniadis *et al.*, 2017)

1.3. Επίδραση βαρέων μετάλλων στα φυτά

Γενικά

Όπως όλα τα έμβια όντα, έτσι και τα φυτά εμφανίζουν συχνά ευαισθησία, τόσο στην ανεπαρκή όσο και στην υπερβολική διαθεσιμότητα ορισμένων ιόντων βαρέων μετάλλων στο έδαφος, ως βασικά μικροθρεπτικά συστατικά. Επιπλέον, ορισμένα ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως του Cd, προκαλούν έντονη τοξικότητα στις μεταβολικές διεργασίες των φυτών. Η επιμόλυνση γεωργικών εδαφών, από βαρέα μέταλλα, αποτελεί πλέον ένα θέμα υψίστης σημασίας, εξαιτίας των ποικίλων αρνητικών περιβαλλοντικών και οικολογικών επιπτώσεων που μπορεί να προκαλέσει. Τα βαρέα μέταλλα, σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος, θεωρούνται ρύποι εδάφους, λόγω της ευρύτατης διάδοσης και κινητικότητάς τους μέσα σε αυτό, αλλά και των οξείων και χρόνιων επιδράσεων που έχουν στα φυτά που καλλιεργούνται σε τέτοια εδάφη. Ανά τα χρόνια, έχουν διεξαχθεί πάρα πολλές έρευνες για τη διαπίστωση των επιδράσεων των βαρέων μετάλλων και των ιόντων τους στα φυτά, πάνω στις οποίες βασίζονται οι παρακάτω πληροφορίες:

Αργίλιο – Al:

Το αργίλιο ή αλλιώς αλουμίνιο είναι το τρίτο πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο στα εδάφη, αλλά στα φυτά γίνεται διαθέσιμο, μόνο όταν το εδαφικό pH γίνεται όξινο και συγκεκριμένα όταν πέφτει κάτω από το 5,5. Κάτω από τέτοιες συνθήκες, τα φυτά εμφανίζουν φυτοτοξικότητα στο αργίλιο, η οποία αντικατοπτρίζεται με ποικίλες επιδράσεις στα φυτά. Σε γενικές γραμμές, η τοξικότητα αργιλίου προκαλεί αναστολή της ανάπτυξης των ριζών, η οποία με τη σειρά της μπορεί να είναι υπεύθυνη για τη γενικότερη μείωση της απόδοσης των καλλιεργούμενων φυτών. Επιπλέον, υπερσυσσώρευση αργιλίου στους φυτικούς ιστούς, προκαλεί οξειδωτικό στρες και αρνητικές μεταβολές στις ιδιότητες των κυτταρικών τοιχωμάτων, επηρεάζοντας έτσι μεμβράνες πολλών κυττάρων και κυρίως των ριζών. Άλλες αρνητικές επιδράσεις της τοξικότητας του αργιλίου είναι: ανισορροπίες θρεπτικών συστατικών, διαταραχή της κυτταροπλασματικής ομοιόστασης του Ca^{2+} , παραγωγή και συσσώρευση χαλόζης κ.α. (Rout, Samantaray and Das, 2001; Silva, 2012)

Κάδμιο – Cd:

Φυτά που καλλιεργούνται σε εδάφη που εμπεριέχουν υψηλά επίπεδα καδμίου, εμφανίζουν ορατά συμπτώματα τραυματισμών, κάτι το οποίο αντικατοπτρίζεται με την εμφάνιση χλώρωσης, την αναστολή ανάπτυξης, τη νέκρωση/καφέτιασμα ακραίων τμημάτων των ριζών και τελικά το θάνατο των φυτών. Σε γενικές γραμμές, το κάδμιο έχει αποδειχθεί ότι παρεμβάνει στην πρόσληψη, στη μεταφορά και στη χρήση ορισμένων στοιχείων όπως είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο φώσφορος, το κάλιο και ο σίδηρος, αλλά και στην κινητικότητα του νερού από τις ρίζες μέχρι τους φυτικούς ιστούς. Για παράδειγμα, το κάδμιο προκαλεί αναστολή της αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου, που υφίσταται στις ρίζες των φυτών, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ανεπάρκεια δισθενούς σιδήρου και να επηρεάζει σοβαρά τη φωτοσύνθεση των φυτών. Επιπλέον, το κάδμιο μειώνει σημαντικά την απορρόφηση των νιτρικών αλάτων και τη μεταφορά τους από τις ρίζες στους βλαστούς, αφού αναστέλει τη δραστηριότητα της

αναγωγής των νιτρικών αλάτων, που υφίσταται στους βλαστούς των φυτών. Ακόμη, το κάδμιο σε τοξικές συγκεντρώσεις αλληλεπιδρά με το υδατικό ισοζύγιο και προκαλεί μείωση της περιεκτικότητας των φυτικών ιστών σε νερό, αφού επηρεάζει άμεσα τη διαπερατότητα των πλασματικών μεμβρανών. Τέλος, το κάδμιο αναστέλει τη χλωροφύλλη II και μειώνει τη δραστηριότητα των ενζύμων που συμμετέχουν στη σταθεροποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, προκαλώντας υπεροξείδωση λιπιδίων και διαταραχές στο μεταβολισμό των χλωροπλαστών, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αλλοιώσεις στη λειτουργικότητα των μεμβρανών. (Benavides, Gallego and Tomaro, 2005; Hasan *et al.*, 2009; Gallego *et al.*, 2012)

Κοβάλτιο – Co:

Το κοβάλτιο, με εξαίρεση τις πηγές επιμόλυνσης, υφίσταται φυσικά στο έδαφος, ως αποτέλεσμα αποσάθρωσης των ορυκτών ερυθρίτη, κοβαλτίτη, και σμαλτίτη. Γενικά, τα φυτά δε μπορούν να συσσωρεύσουν παρά μόνο μικρή ποσότητα κοβαλτίου από το έδαφος ενώ μάλιστα, η πρόσληψη και κατανομή του στους ιστούς των φυτών, εξαρτάται από το είδος του φυτού και ελέγχεται από διάφορους μηχανισμούς. Παρόλ' αυτά, σε περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων το κοβάλτιο προκαλεί φυτοτοξικότητα και έχει δυσμενείς επιδράσεις στην ανάπτυξη των βλαστών και της βιομάζας, ενώ συγχρόνως, περιορίζει τις συγκεντρώσεις του σιδήρου, των χλωροφυλλών και των πρωτεϊνών στα φύλλα των φυτών. Επιπλέον, μπορεί να επηρεάσει την κινητικότητα ορισμένων στοιχείων, όπως είναι ο φώσφορος, το μαγγάνιο και ο χαλκός εντός των φυτικών ιστών. Τέλος, έχει αναφερθεί πως το κοβάλτιο σε υψηλά επίπεδα εντός των φυτών μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση της διαπνοής. (Palit, Sharma and Talukder, 1994)

Μαγγάνιο – Mn:

Το μαγγάνιο, όταν βρεθεί στα φυτά σε υψηλά επίπεδα και κυρίως στα φύλλα, λόγω υπερσυσσώρευσης, προκαλεί τοξικότητα μειώνοντας σημαντικά το ρυθμό φωτοσύνθεσης, κάτι το οποίο εμφανίζεται με τη μορφή ειδικών χλωρώσεων, αλλά και νεκρωτικών καφέ κηλίδων τόσο στα φύλλα όσο και στους μίσχους και στα στελέχη των φυτών. Οι νεκρωτικές κηλίδες, εμφανίζονται αρχικά στα χαμηλότερα φύλλα και συνεχίζουν προς τα κορυφαία (και ανάποδα – εξαρτάται από το είδος του φυτού), ενώ συγχρόνως μπορούν να αυξηθούν σε μέγεθος αλλά και σε αριθμό, με αποτέλεσμα να επέρχεται σχεδόν ολικό καφέτιασμα των φύλλων και τα φυτά να πεθαίνουν. Ακόμη, το μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυτά, προκαλεί ζάρωμα των νεαρών κυρίως φύλλων και μίσχων, το οποίο βέβαια συνοδεύεται και από σχετικό καφέτιασμα, ενώ οι ρίζες των φυτών γίνονται καφέ και τείνουν να σπάνε. Σε γενικές γραμμές, η χλώρωση στα νεαρά κυρίως φύλλα, προκαλείται από ανεπάρκεια σιδήρου, η οποία προκύπτει από την τοξικότητα μαγγανίου. Συγκεκριμένα, η περίσσεια μαγγανίου, αναστέλλει τη σύνθεση της χλωροφύλλης II, παρεμποδίζοντας ορισμένες διεργασίες που σχετίζονται με τον σίδηρο. (El-Jaoual and Cox, 1998; Millaleo *et al.*, 2010)

Μόλυβδος – Pb:

Ο μόλυβδος αποτελεί ένα από τα πλέον πιο διαδεδομένα άφθονα τοξικά στοιχεία στο έδαφος και έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη μορφολογία, την ανάπτυξη και στις φωτοσυνθετικές διεργασίες των φυτών. Αρχικά, ο μόλυβδος αναστέλλει τη βλάστηση των σπόρων, καθώς παρεμβαίνει στη λειτουργία σημαντικών ενζύμων, όπως είναι η πρωτεάση και η αμυλάση, που υφίστανται στο ενδοσπέρμιο των σπόρων. Επιπλέον, ο μόλυβδος, σε ορισμένα είδη φυτών, λειτουργεί ανασταλτικά στην επιμήκυνση των ριζών και μίσχων αλλά και στην επέκταση των φύλλων, κάτι που όμως εξαρτάται από τη συγκέντρωση σε μόλυβδο, την ιοντική σύνθεση αλλά και το pH του εδαφικού διαλύματος. Ακόμη, ο δισθενής μόλυβδος σε υψηλά επίπεδα προκαλεί διαφοροποιήσεις στη φυσιολογική μορφολογία πολλών φυτικών ειδών και σε ορισμένα χλώρωση και μείωση της ανάπτυξής τους, γεγονός που οφείλεται στις επιδράσεις του δισθενούς μολύβδου στις μεταβολικές διεργασίες των φυτών. Επίσης, ο μόλυβδος, αναστέλλοντας τη δραστηριότητα της καρβοξυλάσης, επηρεάζει σημαντικά τη φωτοσύνθεση. Άλλες επιδράσεις υψηλών επιπέδων μολύβδου στα φυτά είναι οι εξής:

Αναστολή ενζυμικών διεργασιών, ανισορροπία νερού, αλλοιώσεις στη διαπερατότητα των μεμβρανών αλλά και παρεμπόδιση της πρόσληψης και απορρόφησης άλλων μετάλλων από το έδαφος. (Singh *et al.*, 1997; Küpper, 2017)

Νικέλιο – Ni:

Το νικέλιο, υφίσταται φυσικά στο έδαφος, σε συγκεντρώσεις πολύ μικρές που χαρακτηρίζονται ως ίχνη, με εξαίρεση τα υπερκορεσμένα και τα σερμπεντινικά (εδάφη πυριτικής προέλευσης από ορυκτά όπως ο αμίαντος) εδάφη. Ωστόσο, σε εδάφη κοντά σε εξορύξεις, καύση άνθρακα και πετρελαιοειδών, λύματα, χρήση λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων, παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων νικελίου και κυρίως του δισθενούς νικελίου. Περίσσεια δισθενούς νικελίου στο έδαφος, αντικατοπτρίζεται από υπερβολική προσρόφηση από τα φυτά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διάφορες φυσιολογικές αλλοιώσεις αλλά και ποικίλα συμπτώματα τοξικότητας, όπως είναι η χλώρωση σε διάφορα είδη φυτών. Επιπλέον, φυτά που αναπτύσσονται σε υψηλής περιεκτικότητας σε δισθενές νικέλιο εδάφη, παρουσιάζουν εξασθένηση της ισορροπίας θρεπτικών συστατικών, γεγονός που συντελεί στη διαταραχή των λειτουργιών της κυτταρικής τους μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει καθώς το δισθενές νικέλιο, επηρεάζει τη λιπιδική σύνθεση αλλά και τη δραστηριότητα διάφορων ενζύμων της πλασματικής μεμβράνης. Τέλος, το δισθενές νικέλιο, προκαλεί αλλαγές στην υδατική ισορροπία των φυτών. Συγκεκριμένα, προκαλεί μείωση της περιεκτικότητας σε νερό σε διάφορα μονοκότυλα και δικότυλα φυτικά είδη. (Chen, Huang and Liu, 2009; Sreekanth *et al.*, 2013)

Σίδηρος – Fe:

Ο σίδηρος, αποτελεί βασικό στοιχείο/μέταλλο για την ανάπτυξη όλων των φυτών, αφού έχει ποικίλους βιολογικούς ρόλους σε πολλές σημαντικές διεργασίες των φυτών, όπως είναι η φωτοσύνθεση, η ανάπτυξη χλωροπλαστών και η βιοσύνθεση χλωροφύλλης. Ο σίδηρος αποτελεί επίσης καθοριστικό συστατικό των κυτταρικών συστημάτων οξειδοαναγωγής, όπως είναι οι πρωτεΐνες αίμης B που

εμπεριέχουν κυτοχρώματα και η φερρεδοξίνη (πρωτεΐνη του θεικού σιδήρου). Σε γενικές γραμμές, τα περισσότερα ορυκτά εδάφη είναι από τη φύση τους πλούσια σε σίδηρο και παρόλ' αυτά εμφάνιση συμπτωμάτων τοξικότητας σιδήρου στα φυτά παρουσιάζεται συνήθως μόνο σε συνθήκες υδατικού κορεσμού των εδαφών, αφού σε τέτοια περίπτωση προκαλείται μικροβιακή αναγωγή του τρισθενή και δισθενή σιδήρου. Η εμφάνιση τοξικότητας σιδήρου στα φυτά σχετίζεται κυρίως στην πρόσληψη και απορρόφηση υψηλών επιπέδων δισθενή σιδήρου, ο οποίος αφού μεταφερθεί στους διάφορους φυτικούς ιστούς, προκαλεί παραγωγή ελεύθερων ριζών οι οποίες βλάπτουν την κυτταρική δομή και ζημιώνουν τις κυτταρικές μεμβράνες, τις πρωτεΐνες και το DNA. Τέλος, σε ορισμένα φυτικά είδη, η τοξικότητα σιδήρου προκαλεί ακόμη μείωση της φωτοσύνθεσης, αύξηση του οξειδωτικού στρες και μείωση της γενικότερης απόδοσης, αν τα φυτά τα οποία επηρεάζουν είναι καλλιεργούμενα. (Connolly and Guerinot, 2002)

Χαλκός – Cu:

Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο μικροθρεπτικό στην ανάπτυξη των φυτών διότι παίζει καθοριστικό ρόλο σε διάφορες διεργασίες των όπως είναι η αφομοίωση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και η σύνθεση ATP. Συγχρόνως, ο χαλκός αποτελεί βασικό και αναντικατάστατο συστατικό πολλών πρωτεϊνών, όπως είναι η πλαστοκυανίνη που υφίσταται στο φωτοσυνθετικό σύστημα αλλά και η κυτοχρωμική οξειδάση, η οποία λειτουργεί στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων στο αναπνευστικό σύστημα των φυτών. Παρόλ' αυτά, ποικίλες ανθρώπινες δραστηριότητες ανά τα χρόνια έχουν αυξήσει τα επίπεδα χαλκού στα εδάφη, με αποτέλεσμα πολλά καλλιεργούμενα φυτικά είδη να υφίστανται κυτταροτοξικότητα, η οποία με τη σειρά της προκαλεί στρες και πολλαπλούς τραυματισμούς στα φυτά. Τα παραπάνω συντελούν σε χλωρώσεις των φύλλων και σε γενικότερη επιβράδυνση της ανάπτυξης των φυτών. (Bremner, 1998; Yruela, 2005, 2009)

Χρώμιο – Cr:

Το χρώμιο αλλά και οι ενώσεις του, είναι ιδιαίτερα τοξικές για τα φυτά, επηρεάζοντας αρνητικά τόσο την αύξηση όσο και την ανάπτυξή τους. Όσον αφορά τη βλάστηση των σπόρων, το χρώμιο και μάλιστα το εξασθενές χρώμιο, τη μειώνει σημαντικά ακόμη και σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%, κάτι το οποίο εξαρτάται από το φυτικό είδος των σπόρων. Η δράση αυτή του χρωμίου στη βλάστηση των σπόρων οφείλεται στο γεγονός ότι το χρώμιο καταπιέζει τη δραστηριότητα των αμυλασών στο εσωτερικό των σπόρων, ενώ συγχρόνως αυξάνει τη δραστηριότητα της πρωτεάσης, και επηρεάζει αρνητικά τη διαδικασία μεταφοράς σακχάρων στους άξονες των εμβρύων. Όσον αφορά το ριζικό σύστημα των φυτών, το χρώμιο επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξή του και προκαλεί μείωση του μήκους των ριζών. Το χρώμιο ακόμη, σε υψηλά επίπεδα, προκαλεί στρες, επηρεάζοντας διάφορες διεργασίες των φυτών όπως τη φωτοσύνθεση (κατά τη σταθεροποίηση του διοξειδίου του άνθρακα), τη μεταφορά ηλεκτρονίων, τη φωσφορυλίωση αλλά και πολλές ενζυμικές δραστηριότητες, ενώ συγχρόνως, μπορεί να προκαλέσει τις εξής αλλαγές στον μεταβολισμό των φυτών:

- Μεταβολή στην παραγωγή κρίσιμων χρωστικών ουσιών, όπως είναι η χλωροφύλλη II και οι ανθοκυάνες.
- Αυξημένη παραγωγή μεταβολιτών, όπως είναι το ασκορβικό οξύ, ως άμυνα για το στρες χρωμίου, που μπορούν όμως να βλάψουν τα φυτά.
- Μεταβολές στα συστήματα παραγωγής μεταβολιτών και παραγωγή νέων μεταβολιτών. (Panda and Choudhury, 2005; Shanker *et al.*, 2005; Ahmad, Khan and Diwan, 2013)

Ψευδάργυρος – Zn:

Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα πολύ βασικό μικροθρεπτικό συστατικό για τα φυτά, αφού συμμετέχει σε πολλές μεταβολικές διεργασίες. Σε περίπτωση υψηλών επιπέδων στα φυτά, προκαλεί φυτοτοξικότητα, η οποία εμφανίζεται κυρίως με μείωση της αύξησης και ανάπτυξης, αλλά και με αρνητικές επιδράσεις στον μεταβολισμό. Σε γενικές γραμμές, ο ψευδάργυρος, σε τοξικά επίπεδα στο εσωτερικό των φυτών δρα όπως ακριβώς και το κάδμιο (για το οποίο έχει γίνει αναφορά στην αρχή της ενότητας). Ένα χαρακτηριστικό όμως αποτέλεσμα της τοξικότητας ψευδαργύρου είναι η εμφάνιση ενός κοκκινωπού χρώματος στα φύλλα των φυτών, το οποίο αποδίδεται σε ανεπάρκεια φωσφόρου, αφού ο ψευδάργυρος εμποδίζει την πρόσληψη και τη μεταφορά του. (Rout and Das, 2003)

1.4. Σκοποί της εργασίας

Η κατανόηση της ύπαρξης και της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στα εδάφη, έχει πολύ μεγάλη σημασία για το περιβάλλον, τον άνθρωπο, τη γεωργία και την κτηνοτροφία, αφού επηρεάζουν τόσο άμεσα όσο και έμμεσα την ποιότητα των τροφίμων και υδάτων αλλά και την οικοτοξικολογία. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να ποικίλουν ευρέως, ακόμη και σε μη μολυσμένα εδάφη. Σημαντικές διαφορές στη γεωχημική σύνθεση των πετρωμάτων που σχηματίζουν τα μητρικά υλικά των εδαφών αλλά και διακυμάνσεις της έντασης των διεργασιών που σχετίζονται με το σχηματισμό του εδάφους, μπορεί να προκαλέσουν μεγάλα εύρη συνολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων των περισσότερων στοιχείων στα εδάφη, ακόμη και σε εκείνα τα οποία παραμένουν ανεπηρέαστα από πιθανές μολύνσεις. Παρόλ' αυτά, μολύνσεις που μπορεί να συμβούν στα εδάφη από ποικίλες πηγές, συχνά προκαλούν αύξηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικότητας στους οργανισμούς του εδάφους και τα ευπαθή φυτά, κάτι το οποίο εξαρτάται κυρίως από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μέσα στο έδαφος και εν τέλει να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία.

Η εν λόγω πτυχιακή εργασία έχει σκοπό: 1) Να παρουσιάσει πληροφορίες για τις ιδιότητες, τις χρήσεις αλλά και τις τοξικές επιδράσεις ορισμένων βαρέων μετάλλων (Al, Cd, Co, Mn, Pb, Ni, Fe, Cu, Cr, Zn), καθώς και να αναλύσει τις εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος αλλά και τις επιδράσεις αυτών στα φυτά. 2) Να παρουσιάσει και να αναλύσει μερικές από της μεθόδους που χρησιμοποιούνται και που χρησιμοποιήθηκαν, κατά τη διάρκεια του πειράματος, για την ανίχνευση και τον υπολογισμό των παραπάνω βαρέων μετάλλων αλλά και διάφορων εδαφικών ιδιοτήτων που

επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά τους. 3) Να σχολιάσει τα πειραματικά αποτελέσματα, με στόχο την καλύτερη κατανόηση για την ύπαρξη των βαρέων μετάλλων στα σημεία δειγματοληψίας και την αναζήτηση των πιθανών πηγών προέλευσής των. 4) Να εκτιμήσει τους κινδύνους που διατρέχει η ανθρώπινη υγεία μετά απο επαφή με τα υπό εξέταση εδάφη.

2. Πειραματικός σχεδιασμός και μέθοδοι ανάλυσης

2.1. Δειγματοληψία

Για τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκε αρχικά δειγματοληψία των εδαφικών δειγμάτων σε 20 αντίστοιχα διαφορετικά σημεία, στην Βιομηχανική Περιοχή Βόλου κοντά στο Βελεστίνο. Τα γεωγραφικά δεδομένα των σημείων δειγματοληψίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Ως σημείο 0 ορίζεται το σημείο με γεωγραφικό πλάτος 39.38528, γεωγραφικό μήκος 22.80714 και υψόμετρο 77.18 m και θεωρείται η είσοδος στη χαλυβουργία Βόλου επί της Εθνικής Οδού Βόλου-Λάρισας.

Σημεία δειγματοληψίας	Γ. Πλάτος	Γ. Μήκος	Υψόμετρο σημείου (m)	Απόσταση από το σημείο 0 (km)
1	39.38603	22.77146	75.17	3.068
2	39.38601	22.77001	72.93	3.192
3	39.38598	22.76854	82.51	3.318
4	39.38539	22.78929	70.00	1.534
5	39.38521	22.79052	70.44	1.428
6	39.38371	22.7899	70.44	1.492
7	39.38325	22.78915	70.00	1.563
8	39.38259	22.78844	70.00	1.635
9	39.37328	22.78409	97.76	2.389
10	39.3741	22.78779	97.76	2.076
11	39.37435	22.78931	97.76	1.956
12	39.3748	22.79162	97.76	1.771
13	39.37531	22.79813	97.76	1.352
14	39.37879	22.78684	69.24	1.888
15	39.38065	22.78868	69.24	1.668
16	39.3817	22.7859	68.82	1.868
17	39.38082	22.785	68.82	1.966
18	39.38008	22.78419	68.82	2.055
19	39.37794	22.78792	74.00	1.843
20	39.37874	22.79001	74.00	1.642

Πίνακας 11. Γεωγραφικά δεδομένα σημείων δειγματοληψίας

Μέθοδος:

Για τον υπολογισμό του εδαφικού pH, αρχικά ζυγίστηκαν 10 g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα (ακριβώς καταγεγραμμένα) σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 25 mL απιονισμένου νερού σε κάθε μπουκαλάκι, προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία 1:2,5 και ανακινήθηκαν για 10-15 λεπτά. Έπειτα, αφέθηκαν σε όρθια κατάσταση ηρεμίας για 20 λεπτά και εν τέλει μετρήθηκε το pH, με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του ηλεκτρονικού πεχάμετρου σε καθένα από τα δείγματα και την καταγραφή της ένδειξης του οργάνου. Πριν τη μέτρηση των pH, πραγματοποιήθηκε καλιμπράρισμα του πεχάμετρου με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 7 και pH 4.

2.2.2. Υπολογισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) εδάφους

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινήτριας
- Ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο

Μέθοδος:

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αρχικά ζυγίστηκαν 10 g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα (ακριβώς καταγεγραμμένα) σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10 mL απιονισμένου νερού σε κάθε μπουκαλάκι, προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία 1:1 και ανακινήθηκαν για 5 λεπτά. Έπειτα, ακολούθησε η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου σε καθένα από τα δείγματα και καταγραφή της ένδειξης του οργάνου.

2.2.3. Υπολογισμός ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) εδάφους

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 30 mL
- Κωνικές φιάλες των 250 ή 500 mL
- HCl 2,098 M

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ασβεστόμετρο

Μέθοδος:

Για τον υπολογισμό του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο έδαφος για καθένα από τα εδαφικά δείγματα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Αρχικά, προστέθηκε σε κωνική φιάλη των 250 ή 500 mL, ποσότητα εδάφους περίπου 0-5 g αλλά ακριβώς καταγεγραμμένη. Στη συνέχεια σε μπουκαλάκι falcon 30 mL, τοποθετήθηκε το αραιό υδροχλωρικό οξύ (περίπου 15 mL), και με προσοχή τοποθετήθηκε στην κωνική φιάλη, προκειμένου η ποσότητα εδάφους και η ποσότητα υδροχλωρικού οξέος να μην έρθουν σε επαφή. Έπειτα, η κωνική φιάλη πωματίστηκε με το πώμα του ασβεστόμετρου και ακολούθησε καταγραφή της πρώτης τιμής της υδατικής στήλης (mL), αφού πραγματοποιήθηκε πρώτα εξαέρωση της στήλης με περιστροφή της βάνας. Κατόπιν, με συγκεκριμένο τρόπο το αραιό υδροχλωρικό οξύ ήρθε σε επαφή με την εδαφική ποσότητα της κωνικής φιάλης και έπειτα ακολούθησε ανάδευση μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Στο τέλος της αντίδρασης, έγινε καταγραφή της δεύτερης τιμής της υδατικής στήλης (mL), η οποία είχε συμπιεστεί εξαιτίας του CO₂ που είχε εκλυθεί. Η διαφορά μεταξύ δεύτερης και πρώτης τιμής ισοδυναμεί με το συνολικό όγκο του CO₂ που εκλύθηκε, ενώ ο υπολογισμός του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου στο έδαφος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του εξής τύπου:

$\% \text{CaCO}_3 = 0,445 * (A/B)$, όπου το A αντιστοιχεί στα mL του εκλυόμενου CO₂ στο ασβεστόμετρο και το B στα g εδάφους που ζυγίστηκαν για το αντίστοιχο εδαφικό δείγμα.

2.2.4. Υπολογισμός ανταλλάξιμων κατιόντων εδάφους (K, Na)

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 30 mL
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 25 mL
- Πλαστικά χωνάκια
- Αργά διηθητικά χαρτιά
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 M CH₃COONH₄ pH 7, για του οποίου την παρασκευή ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν (με ανάδευση) 78,06 g CH₃COONH₄ σε 800 mL απιονισμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως του 1 L. Έπειτα, ακολούθησε ρύθμιση του pH του διαλύματος στο 7, με τη χρήση σταγόνων αραιού CH₃COOH. Εν τέλει, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινητήρας
- Φλογοφωτόμετρο

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν 2 g εδάφους, ακριβώς καταγεγραμμένα, από το κάθε εδαφικό δείγμα σε μπουκαλάκια falcon των 30 mL. Έπειτα, προστέθηκε σε καθένα από τα μπουκαλάκια ποσότητα 20 mL οξικού αμμωνίου (1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 7), και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν για ανακίνηση μιας ώρας. Μετά το τέλος της ανακίνησης, πραγματοποιήθηκε διήθηση των υπερκείμενων διαυγών, με τη χρήση των διηθητικών χαρτιών και των πλαστικών χωνιών σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε 10 φορές αραιώση του πυκνού διηθήματος (2.5 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό). Τελικά, με τη χρήση του φλογοφωτόμετρου μετρήθηκαν το Na και το K, στο πυκνό και στο 10 φορές αραιωμένο διήθημα αντίστοιχα.

2.2.5. Υπολογισμός ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon 30 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 25 mL
- Πλαστικά χωνάκια
- Αργά διηθητικά χαρτιά
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα οξικού νατρίου 1 M CH_3COONa pH 8,2. Για την παρασκευή του ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν (με ανάδευση) 83,1 g CH_3COONa σε 800 mL απιονισμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως του 1 L. Έπειτα, ακολούθησε ρύθμιση του pH του διαλύματος στο 8,2, με τη χρήση σταγόνων αραιού NaOH . Εν τέλει, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.
- Αιθανόλη καθαρότητας 96 %
- Διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 7. Για την παρασκευή του ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν (με ανάδευση) 78,06 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ σε 800 mL απιονισμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως του 1 L. Έπειτα, ακολούθησε ρύθμιση του pH του διαλύματος στο 7, με τη χρήση σταγόνων αραιού CH_3COOH . Εν τέλει, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινητήρας
- Φυγόκεντρος
- Φλογοφωτόμετρο

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν 2 g εδάφους, ακριβώς καταγεγραμμένα, από το κάθε εδαφικό δείγμα σε μπουκαλάκια falcon των 30 mL. Εν συνεχεία ακολούθησαν τα παρακάτω στάδια:

1^ο στάδιο:

Στο 1^ο στάδιο, προστέθηκε αρχικά σε καθένα από τα μπουκαλάκια ποσότητα 20 mL οξικού νατρίου (1 M CH₃COONa pH 8,2), και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν για ανακίνηση 10 λεπτών και ακολούθως πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στις 30000 στροφές για άλλα 10 λεπτά. Μετά τη φυγοκέντρηση, αποχύθηκαν τα υπερκείμενα διαυγή. Αυτό επαναλήφθηκε 3 φορές, προκειμένου το δείγμα να κορεστεί με ιόντα Na⁺.

2^ο στάδιο:

Στο 2^ο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και στο πρώτο στάδιο, με τη μόνη διαφορά να έγγυται στο γεγονός ότι σε αυτές τις 3 επαναλήψεις, το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αιθανόλη καθαρότητας 96 % (20 mL στο κάθε δείγμα). Με τις 3 επαναλήψεις του 2^{ου} σταδίου, επιτεύχθηκε απομάκρυνση της περίσσειας ιόντων Na⁺, από τα εδαφικά διαλύματα.

3^ο στάδιο:

Στο 3^ο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στο πρώτο στάδιο αλλά με τις εξής διαφορές:

1. Στις 3 επαναλήψεις του 3^{ου} σταδίου, το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διάλυμα οξικού αμμωνίου (1 M CH₃COONH₄ pH 7) και συγκεκριμένα 20 mL από αυτό σε κάθε δείγμα. Αυτό έγινε με σκοπό την ανταλλαγή του συνόλου των ιόντων νατρίου με ιόντα αμμωνίου στο διάλυμα.
2. Μετά το τέλος της κάθε φυγοκέντρησης, το υπερκείμενο διαυγές του κάθε εδαφικού διαλύματος, δεν αποχύθηκε. Αντιθέτως, διηθήκε σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, με τη χρήση πλαστικών χωνιών και αργών διηθητικών χαρτιών.

Έπειτα οι ογκομετρικές φιάλες πληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ακολούθησε 10 φορές αραιώση (2.5 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό).

Τελικά, χρησιμοποιώντας τα 10 φορές αραιωμένα διηθήματα στο φλογοφωτόμετρο, μετρήθηκε το νάτριο σε κάθε εδαφικό δείγμα, ποσότητα η οποία ισοδυναμεί με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που υπολογίζεται από τον τύπο: $IAC \text{ (cmol}_c\text{/kg εδάφους)} = (\text{mL ογκομετρικής φιάλης όπου έγινε η διήθηση} \cdot \text{φορές αραιώσης του διηθήματος} / 229,9) \cdot (A/B)$, όπου A είναι η συγκέντρωση του νατρίου σε

mg/L (ένδειξη φλογοφωτόμετρου), B είναι το βάρος του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε σε g και 229,9 είναι ο συντελεστής μετατροπής του νατρίου από ppm σε cmol_c/kg εδάφους.

2.2.6. Υπολογισμός οργανικής ουσίας εδάφους (OM) με υγρή οξείδωση

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Ποτήρια ζέσεως των 50 mL
- Κωνικές φιάλες των 250 ή 500 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 100 mL
- Προχοΐδα των 50 mL
- Γρήγορα διηθητικά χαρτιά
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα διχρωμικού καλίου (0,166 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση 49.03 g ξηρού διχρωμικού καλίου σε 1 L νερό
- Πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4)
- Δείκτης διφαινυλαμίνης, ο οποίος παρασκευάστηκε με διάλυση 0,5 g διφαινυλαμίνης (*barium diphenylamine sulfonate*) σε 20 mL απιονισμένου νερού και 100 mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4).
- Διάλυμα ένυδρου θειικού χαλκού (0,5 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση 139 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε περίπου 500 mL απιονισμένου νερού, με προσθήκη 15 mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4). Αφέθηκε να ψυχθεί και πληρώθηκε μέχρι τον τελικό όγκο των 1000 mL, με απιονισμένο νερό.

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 0,5 g εδάφους, αλλά ακριβώς καταγεγραμμένα, από το κάθε εδαφικό δείγμα σε ποτήρια ζέσεως των 50 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 mL 0,166 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και 10 mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4), με τη σειρά αναφοράς και τα δείγματα αφέθηκαν για 30 λεπτά σε κατάσταση ηρεμίας ώστε να ολοκληρωθεί η οξείδωση της οργανικής ουσίας του εδάφους (το συγκεκριμένο κομμάτι της ανάλυσης πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό αερίων για απομάκρυνση των τοξικών αναθυμιάσεων). Έπειτα ακολούθησε διήθηση των αιωρημάτων διά μέσου γρήγορων διηθητικών χαρτιών σε κωνικές φιάλες των 250 ή 500 mL, με ταυτόχρονη χρήση 200 mL απιονισμένου νερού, για τη διευκόλυνση της διήθησης. (Με την ολοκλήρωση της διήθησης, προστέθηκαν στα διηθήματα 10 mL πυκνού H_3PO_4). Λίγο πριν την πραγματοποίηση της ογκομέτρησης, προστέθηκαν περίπου 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης σε κάθε ένα από τα διηθήματα. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση του διχρωμικού καλίου που περιόσεψε από την οξείδωση της οργανικής ουσίας, με διάλυμα 0,5 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, που

προηγουμένως είχε τοποθετηθεί στην προχοΐδα. Κατά την έναρξη κάθε ογκομέτρησης το χρώμα ήταν σκούρο καφέ, λίγο πριν το τέλος έντονο βαθύ μπλε και στο τέλος πράσινο, που ήταν και το τελευταίο χρώμα, αλλά και το σημείο στο οποίο έγιναν οι καταγραφές των τιμών στην προχοΐδα (mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση των 20 εδαφικών δειγμάτων).

Εξαιτίας του ότι στο διάλυμα του θεικού σιδήρου ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται βαθμιαία σε τρισθενή, με επαφή του διαλύματος με τον αέρα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή του, με το τέλος των ογκομετρήσεων των αγνώστων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση λευκού (blank) δείγματος (δείγμα που περιέχει όλα όσα προαναφέρθηκαν εκτός της ποσότητας εδάφους).

Ο υπολογισμός της οργανικής ουσία σε καθένα από τα εδαφικά δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του εξής τύπου:

$$OM=OC/0.58, \text{ όπου } OC (\%) = 0.195*(B-A)/\Gamma$$

- A = τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση των αγνώστων εδαφικών δειγμάτων
- B = τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του λευκού δείγματος
- Γ = τα g του εδάφους, που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε δείγμα για την ανάλυση

2.2.7. Ανάλυση Κοκκομετρικής σύστασης

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Πλαστικά ποτήρια των 250 mL
- Γυάλινη ράβδος ανάδευσης
- Parafilm
- Νερό βρύσης
- Πλαστικοί ογκομετρικοί κύλινδροι του 1 L
- Ειδική μεταλλική περιστροφική ράβδος ανάδευσης
- Διασπορικό διάλυμα, το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση 50 g $(\text{NaPO}_3)_6$ (εξαμεταφωσφορικό νάτριο) και 2,2 g Na_2CO_3 (ανθρακικό νάτριο), σε 1 L απιονισμένου νερού.

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,02 g)
- Ηλεκτρικό μίξερ
- Πυκνόμετρο Βουγιούκου
- Θερμόμετρο
- Χρονόμετρο

Μέθοδος:

Αρχικά, ζυγίστηκαν 40 g εδάφους, ακριβώς καταγεγραμμένα, από το κάθε εδαφικό δείγμα σε πλαστικά ποτήρια των 250 mL και στη συνέχεια προστέθηκε σε καθένα απο αυτά ποσότητα 100 mL διασπορικού διαλύματος. Κατόπιν, αναδεύτηκαν, σκεπάστηκαν αεροστεγώς με Parafilm και αφέθηκαν σε κατάσταση ηρεμίας για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε ηλεκτρικό μίξερ, όπου και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά (προστέθηκε και ορισμένη ποσότητα νερού βρύσης, για τη διευκόλυνση της ανάμειξης). Ακολούθως, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους του 1 L και συμπληρώθηκαν με νερό βρύσης μέχρι τη χαραγή. Εν συνεχεία, στο κάθε δείγμα ξεχωριστά, έγινε ανάδευση του περιεχομένου με ειδική περιστροφική ράβδο και μετά από 40 δευτερόλεπτα, από την αφάιρεση της ράβδου, μετρήθηκαν και καταγράφηκαν η πυκνότητα και η θερμοκρασία του διαλύματος, χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο Βουγιούκου και το θερμόμετρο αντίστοιχα (μέτρηση Α – πυκνότητα της ιλύος, καθώς η άμμος έχει καθιζάνει). Μετά από 2 ώρες, σε καθένα από τα αιωρήματα, επαναλήφθηκε η μέτρηση της πυκνότητας και της θερμοκρασίας (μέτρηση Β – πυκνότητα της αργίλου, καθώς έχει καθιζάνει και η ιλύς).

Η μέτρηση και καταγραφή των θερμοκρασιών έγινε με σκοπό, τη διόρθωση των τιμών πυκνότητας Α και Β στη θερμοκρασία αναφοράς (20 °C). Η διόρθωση κρίνεται απαραίτητη, αφού επηρεάζει άμεσα το ιξώδες και άρα την ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κλασμάτων.

Η διόρθωση πραγματοποιήθηκε με τους εξής τύπους:

- $A' = A + \Sigma\Theta_A$
- $B' = B + \Sigma\Theta_B$,

όπου $\Sigma\Theta = (\text{Θερμοκρασία} - \text{Θερμοκρασία αναφοράς})/2,5$

Τέλος, η ανάλυση της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών ολοκληρώθηκε με τον υπολογισμό των επιμέρους εδαφικών κλασμάτων (άμμος, ιλύς, άργιλος), σε κάθε εδαφικό δείγμα, με τη χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

- Άργιλος % = $100 \cdot B' / \Gamma$
- Ιλύς % = $(A' - B') \cdot 100 / \Gamma$

Άμμος % = $100 - (\text{Άργιλος \%} + \text{Ιλύς \%})$, όπου $\Gamma = 40$ g εδάφους, που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή.

2.2.8. Υπολογισμός ολικών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (*Aqua Regia*)

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Σωλήνες πέψης των 250 mL
- Ποτήρια ζέσεως των 50 mL
- Σταγονόμετρα
- Ογκομετρικές φιάλες των 50 mL
- Απιονισμένο νερό

- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Πλαστικά χωνιά
- Γρήγορα διηθητικά χαρτιά
- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl)
- Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃)

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Block πέψης
- Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Μέθοδος:

Αρχικά, ζυγίστηκε από το κάθε εδαφικό δείγμα, 1 g εδάφους και μεταφέρθηκαν σε σωλήνες πέψης των 250 mL. Έπειτα οι σωλήνες πέψης τοποθετήθηκαν σε ειδικό block μέσα σε απαγωγό αερίων και κατόπιν προστέθηκαν σε κάθε έναν από αυτούς 15 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος (αναλογία 3:1), ενώ πωματίστηκαν με τη χρήση ογκομετρικών φιαλών 50 mL (για παγίδευση των αερίων). Έτσι, έμειναν σε κατάσταση ηρεμίας μέσα στον απαγωγό σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Αυτό συνέβη για την καλύτερη εισχώρηση των οξέων σε όλους τους εδαφικούς πόρους με σκοπό τη διευκόλυνση της διαλυτοποίησης των ορυκτών του εδάφους. Μετά το πέρας των 24 ωρών πραγματοποιήθηκε πέψη για μία ώρα και κατόπιν, θέρμανση του block πέψης για 3 ώρες στους 140 °C. Ακολούθως, τα δείγματα αφέθηκαν να κρυώσουν και αμέσως μετά πραγματοποιήθηκε, ποσοτική διήθηση των περιεχομένων των σωλήνων πέψης σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL, με τη χρήση απιονισμένου νερού, διηθητικών χαρτιών και πλαστικών χωνιών και στη συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες πληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Εν τέλει, πραγματοποιήθηκε 100 φορές αραιώση (1 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό).

Η μέτρηση των έγινε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα για τα Cu, Mn, Zn, Cr, Pb, Cd, Co, Al, Ni και το 100 φορές αραιωμένο για τον Fe.

2.2.9. Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Πλαστικά χωνιά
- Αργά διηθητικά χαρτιά
- Ογκομετρικές φιάλες των 50 mL

- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα DTPA, το οποίο παρασκευάστηκε με ανάμειξη 9,835 g DTPA (diethylo-triamino-penta-acetic acid), 7,4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 74,5 g τριαιθανολαμίνης σε 5 L απιονισμένου νερού. Το pH του διαλύματος DTPA, ρυθμίστηκε στο 7,3 με τη χρήση σταγόνων υδροχλωρικού οξέος.

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινητήρας
- Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν 20 g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε πλαστικά μπουκαλάκια falcon των 50 mL και κατόπιν προστέθηκε σε καθένα από αυτά ποσότητα 40 mL διαλύματος DTPA. Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ανακινητήρα, όπου και πραγματοποιήθηκε ανακίνησή των για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων, απευθείας σε falcon των 50 mL, με τη χρήση πλαστικών χωνιών και αργών διηθητικών χαρτιών. Ακολούθως, έγινε 10 φορές αραίωση των πυκνών διηθημάτων (2.5 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό), και τα περιεχόμενα των ογκομετρικών φιαλών μεταφέρθηκαν και αυτά σε falcon των 50 mL.

Η μέτρηση έγινε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα για τα Cu, Cr, Fe, Pb, Cd, Co, Ni και το 10 φορές αραιωμένο για τα Zn και Mn.

2.2.10. Μέτρηση καλά κρυσταλλωμένων οξειδίων Fe, Al, Mn με διθειονικό νάτριο

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 30 mL
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Πλαστικά χωνιά
- Αργά διηθητικά χαρτιά
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Κιτρικό νάτριο ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Διθειονικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινητήρας
- Φυγόκεντρος
- Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν 0,33 g εδάφους, από κάθε εδαφικό δείγμα, σε μπουκαλάκια falcon των 30 mL και κατόπιν προστέθηκε σε καθένα από αυτά 4 g κιτρικού νατρίου, 0,33 g διθειονικού νατρίου και 20 mL απιονισμένου νερού με σειρά αναφοράς. Έπειτα τοποθετήθηκαν στον ανακινητήρα, όπου και έμειναν για ανακίνηση overnight για 16 ώρες και μετά το πέρας των 16 ωρών μεταφέρθηκαν στη φυγόκεντρο για φυγοκέντρηση στις 30000 στροφές για 10 λεπτά. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων, απευθείας σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL, με τη χρήση πλαστικών χωνιών και αργών διηθητικών χαρτιών. Ακολούθως, έγινε 10 φορές αραιώση των πυκνών διηθημάτων (2.5 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό), και τα περιεχόμενα των ογκομετρικών φιαλών μεταφέρθηκαν και αυτά σε falcon των 50 mL.

Η μέτρηση έγινε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα για το Mn και το 10 φορές αραιωμένο για τα Fe και Al.

2.2.11. Μέτρηση άμορφων οξειδίων Fe, Al, Mn με οξαλικό αμμώνιο

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- Έδαφος από τα 20 εδαφικά δείγματα
- Μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL
- Πλαστικά χωνιά
- Αργά διηθητικά χαρτιά
- Αλουμινόχαρτο
- Σταγονόμετρο
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα A (0,2 M οξαλικό αμμώνιο), το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση 28,3 g οξαλικού αμμωνίου σε 1000 mL απιονισμένου νερού.
- Διάλυμα B (0,2 M οξαλικό οξύ), το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση 25,2 g οξαλικού οξέος σε 1000 mL απιονισμένου νερού.
- Διάλυμα C, το οποίο παρασκευάστηκε με ανάμειξη 700 mL διαλύματος A και 535 mL διαλύματος B σε ποτήρι ζέσεως των 2000 mL. (Το pH του διαλύματος C θα πρέπει να είναι 3. Σε περίπτωση που δεν είναι πραγματοποιείται ρύθμιση αυτού με την προσθήκη είτε διαλύματος A, είτε διαλύματος B, αναλόγως το pH).

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01 g)
- Ανακινητήρας
- Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Μέθοδος:

Αρχικά ζυγίστηκαν 0,5 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL και κατόπιν προστέθηκε σε καθένα από αυτά ποσότητα 20 mL διαλύματος C. Έπειτα τα falcon περιτυλίχθηκαν με αλουμινόχαρτο, προκειμένου να επέλθουν συνθήκες σκοταδιού, και ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα για 4 ώρες. Στη συνέχεια, παραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων σε μπουκαλάκια falcon των 50 mL, με τη χρήση πλαστικών χωνιών και αργώ διηθητικών χαρτιών. Ακολούθως, έγινε 10 φορές αραίωση των διηθημάτων (2.5 mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό), και τα περιεχόμενα των ογκομετρικών φιαλών μεταφέρθηκαν και αυτά σε falcon των 50 mL.

Η μέτρηση έγινε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το 10 φορές αραιωμένο διήθημα για τα Fe, Mn και Al.

2.3. Δευτερογενή δεδομένα

2.3.1. Παράγοντας ρύπανσης (contamination factor) εδαφών

Οι παράγοντες ρύπανσης των εδαφών υπολογίστηκαν με τη χρήση του τύπου:

$$Cf = \frac{C_{\text{metal}}}{C_{\text{background}}}$$

, όπου:

- C_{metal} είναι η συγκέντρωση ενός μετάλλου σε mg/kg εδάφους, σε ένα από τα υπό εξέταση εδάφη και
- $C_{\text{background}}$ είναι η συγκέντρωση του ίδιου μετάλλου σε mg/kg εδάφους, σε έδαφος που θεωρείται μη ρυπασμένο

2.3.2. Δείκτες εκτίμησης κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία (health risk assessment)

Hazard quotient (HQ)

Τα Hazard Quotients υπολογίστηκαν με τη χρήση του τύπου:

$$HQ = \frac{ADI}{RfD}$$

, όπου:

- ADI είναι το *Average Daily Intake* (Μέση Ημερήσια Πρόσληψη) σε mg μετάλλου/kg σωματικού βάρους/μέρα και δίδεται από τον τύπο:

$$ADI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

, όπου:

- C είναι η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου μετάλλου σε mg/kg εδάφους
 - IR είναι το *dust Ingestion rate* (ρυθμός απορρόφησης σκόνης) από έναν ενήλικα σε mg σκόνης/ημέρα | (100 mg of dust/day)
 - EF είναι το *Exposure Frequency* (συχνότητα έκθεσης) σε ημέρες/έτος | (25 days)
 - ED είναι το *Exposure Duration* (διάρκεια έκθεσης) σε έτη | (25 years)
 - BW είναι το *Body Weight* (σωματικό βάρος) σε kg | (70 kg)
 - AT είναι το *Average exposure Time* (μέσος χρόνος έκθεσης) σε ημέρες | (2190 days)
- RfD είναι το *Referense Dose* (δόση αναφοράς) ενός συγκεκριμένου μετάλλου σε mg μετάλλου/kg σωματικού βάρους/μέρα

Hazard Index (HI)

Τα Hazard Indices υπολογίστηκαν με τη χρήση του τύπου:

$$HI = \sum_{i=1}^n (HQ)$$

Δηλαδή το σύνολο των hazard quotients για ένα συγκεκριμένο μέταλλο σε ένα συγκεκριμένο έδαφος.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1. Αποτελέσματα και Descriptive statistics

Εδαφικές ιδιότητες

Δείγμα	pH	EC (mS/cm)	CaCO ₃ %	Exch. K (mg/kg)	CEC (cmol _c /kg)	OC %	Clay %	Silt %	Sand %
min	7.45	0.12	0.89	145.00	10.39	0.55	28.00	22.50	4.50
10th-perc	7.73	0.14	1.99	217.73	16.50	1.08	35.00	27.50	4.50
50th-perc	7.99	0.31	6.38	280.07	20.89	1.42	46.75	32.50	20.75
average	7.96	0.30	8.24	273.84	20.77	1.42	45.38	33.38	21.25
90th-perc	8.16	0.46	18.51	310.20	24.55	1.61	55.75	37.75	32.00
max	8.24	0.81	22.04	425.53	26.36	2.69	60.50	40.00	44.50

Πίνακας 12. Εδαφικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για τα 20 εδάφη, από τα οποία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στη ΒΙ.ΠΕ. Βόλου.

Το pH των εδαφών ήταν κατά βάση αλκαλικό με ελάχιστη τιμή 7.45 και μέγιστη 8.24. Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κυμάνθηκε από 0.12 έως και 0.81 mS/cm. Το ποσοστό των εδαφών σε ανθρακικό ασβέστιο κυμάνθηκε από 0.89 έως και 22.04%. Το ανταλλάξιμο κάλιο των εδαφικών δειγμάτων είχε ελάχιστη τιμή 145.00 και μέγιστη 425.53 mg/kg εδάφους. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των εδαφικών δειγμάτων κυμάνθηκε από 10.39 έως και 26.36 cmol_c/kg εδάφους. Το ποσοστό των εδαφών σε οργανικό άνθρακα κυμάνθηκε από 0.55 έως και 2.69%. Η κοκκομετρική σύσταση των εδαφών κυμάνθηκε για την άργιλο από 28% έως 60.50%, για την ιλύ από 22.50% έως 40.00% και για την άμμο από 4.50% έως 44.50%. Στην επισημασμένη γραμμή του πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων για την κάθε εδαφική ιδιότητα.

DTPA – Διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
min	0.80	2.50	1.08	0.00	0.66	0.00	0.00	1.21	0.00
10th-perc	0.83	3.52	1.25	XXX	0.66	XXX	XXX	1.50	XXX
50th-perc	1.11	4.46	1.85	XXX	0.98	XXX	XXX	2.04	XXX
average	1.19	7.22	2.03	XXX	1.07	XXX	XXX	2.41	XXX
90th-perc	1.53	16.59	3.01	XXX	1.31	XXX	XXX	3.11	XXX
max	3.04	19.94	4.34	0.00	1.64	0.00	0.00	7.92	0.00

Πίνακας 13. Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των εκχυλισμάτων με DTPA για τα μέταλλα χαλκό, μαγγάνιο, ψευδάργυρο, χρώμιο, μόλυβδο, κάδμιο, κοβάλτιο, νικέλιο και σίδηρο.

Οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για την εκχύλιση με DTPA κυμάνθηκαν, σε mg/kg εδάφους, για το χαλκό από 0.80 έως 3.04, για το μαγγάνιο από 2.50 έως 19.94, για τον ψευδάργυρο από 1.08 έως 4.34, για το μόλυβδο από 0.66 έως 1.64, για το νικέλιο από 1.21 έως 7.92, ενώ τα χρώμιο, κάδμιο, κοβάλτιο και σίδηρος ήταν μη ανιχνεύσιμα κατά τη μέστρησή τους στη φλόγα της ατομικής απορρόφησης. Στην επισημασμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων για κάθε προαναφερθέν μέταλλο.

Dithionite – oxides (total free)

	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	Σ(oxides)
min	135.82	884.25	440.77	2.47	15.83	16.34	36.32
10th-perc	209.35	991.55	484.85	3.81	17.75	17.97	38.82
50th-perc	390.24	2583.21	661.16	7.10	46.25	24.51	78.32
average	356.48	2351.03	748.15	6.49	42.10	27.73	76.31
90th-perc	469.89	3459.51	1157.02	8.55	61.94	42.88	111.63
max	561.88	3705.91	1322.31	10.23	66.35	49.01	125.59

Πίνακας 14. Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των εκχυλισμάτων με διθειονικό νάτριο για τα καλά κρυσταλλωμένα οξείδια των μετάλλων μαγγανίου, σιδήρου και αργιλίου.

Οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για την εκχύλιση με διθειονικό νάτριο (ελεύθερα οξείδια) κυμάνθηκαν, σε mg/kg εδάφους για το μαγγάνιο από 135.82 έως 561.88, για τον σίδηρο από 884.25 έως 3705.91 και για το αργίλιο από 440.77 έως 1322.31, ενώ σε mmol/kg εδάφους, για το μαγγάνιο από 2.47 έως 10.23, για τον σίδηρο από 15.83 έως 66.35 και για το αργίλιο από 16.34 έως 49.01. Στην επισημασμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων για τα μέταλλα του πίνακα.

Oxalate – oxides (amorphous)

	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	Σ(oxides)
min	95.08	145.08	145.45	1.73	2.60	5.39	21.63
10th-perc	206.45	294.30	240.00	3.76	5.27	8.90	25.77
50th-perc	414.26	518.13	400.00	7.54	9.28	14.84	31.64
average	389.24	800.65	398.09	7.08	14.34	14.75	36.18
90th-perc	509.34	1658.03	581.82	9.27	29.69	21.56	54.78
max	570.46	3253.89	727.27	10.38	58.26	26.96	71.02

Πίνακας 15. Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των εκχυλισμάτων με οξαλικό αμμώνιο για τα άμορφα οξείδια των μετάλλων μαγγανίου, σιδήρου και αργιλίου.

Οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για την εκχύλιση με οξαλικό αμμώνιο (άμορφα οξείδια) κυμάνθηκαν, σε mg/kg εδάφους, για το μαγγάνιο από 95.08 έως 570.46, για τον σίδηρο από 145.08 έως 3253.89 και για το αργίλιο από 145.45 έως 727.27, ενώ σε mmol/kg εδάφους, για το μαγγάνιο από 1.73 έως 10.38, για τον σίδηρο από 2.60 έως 58.26 και για το αργίλιο από 5.39 έως 26.96. Στην επισημασμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων για τα μέταλλα του πίνακα.

Aqua regia (βασιλικό νερό) – Concentrations (Ολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων)

	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
min	10454.55	23.17	264.33	16.90	19905.21	402.00	154.72	16.39	42.80
10th-perc	14045.45	30.69	325.80	21.28	23270.14	519.35	184.34	16.39	60.86
50th-perc	23750.00	37.64	449.04	25.98	37440.76	710.25	293.40	24.59	76.90
average	23354.55	38.03	451.27	31.11	34751.18	686.28	281.23	22.95	76.22
90th-perc	31363.64	42.66	549.68	45.86	43033.18	812.20	338.87	25.41	90.46
max	32727.27	71.43	869.43	83.95	44786.73	826.00	426.42	32.79	142.80
EU limits	XXX	XXX	XXX	140	XXX	XXX	75	300	300
Italy limits	XXX	20	150	120	XXX	XXX	120	100	150
BG (mg/kg)	20000	11.3	59.9	38.9	20000	488	29	27	70

Πίνακας 16. Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των εκχυλισμάτων βασιλικού νερού για τα μέταλλα αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο.

Οι συγκεντρώσεις της ατομικής απορρόφησης για τα εκχυλίσματα βασιλικού νερού κυμάνθηκαν, σε mg/kg εδάφους, για το αργίλιο από 10454.55 έως 32727.27, για το κοβάλτιο από 23.17 έως 71.43, για το χρώμιο από 264.33 έως 869.43, για το χαλκό από 16.90 έως 83.95, για το σίδηρο από 19905.21 έως 44789.73, για το μαγγάνιο από 402.00 έως 826.00, για το νικέλιο από 154.72 έως 426.42, για το μόλυβδο από 16.39 έως 32.79 και για τον ψευδάργυρο από 42.80 έως 142.80. Η επισημασμένη γραμμή παρουσιάζει τις μέσες τιμές των μετρήσεων για τα μέταλλα του πίνακα. Στις 3 τελευταίες γραμμές του πίνακα απεικονίζονται τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της Ιταλίας, αλλά και τα επίπεδα μετάλλων σε εδάφη που θεωρούνται μη ρυπασμένα αντίστοιχα.

Contamination Factors – Παράγοντες ρύπανσης

	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
BG (mg/kg)	20000	11.3	59.9	38.9	20000	488	29	27	70
min	0.52	2.05	4.41	0.43	1.00	0.82	5.34	0.61	0.61
10th-perc	0.70	2.72	5.44	0.55	1.16	1.06	6.36	0.61	0.87
50th-perc	1.19	3.33	7.50	0.67	1.87	1.46	10.12	0.91	1.10
average	1.17	3.37	7.53	0.80	1.74	1.41	9.70	0.85	1.09
90th-perc	1.57	3.78	9.18	1.18	2.15	1.66	11.69	0.94	1.29
max	1.64	6.32	14.51	2.16	2.24	1.69	14.70	1.21	2.04

Πίνακας 17. Συντελεστές ρύπανσης των εδαφών για τα μέταλλα αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο.

Οι συντελεστές ρύπανσης των εδαφών κυμάνθηκαν, για το αργίλιο από 0.52 έως 1.64, για το κοβάλτιο από 2.05 έως 6.32, για το χρώμιο από 4.41 έως 14.51, για το χαλκό από 0.43 έως 2.16, για το σίδηρο από 1.00 έως 2.24, για το μαγγάνιο από 0.82 έως 1.69, για το νικέλιο από 5.34 έως 14.70, για το μόλυβδο από 0.61 έως 1.21 και για τον ψευδάργυρο από 0.61 έως 2.04. Στην επισημασμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συντελεστών ρύπανσης για τα μέταλλα του πίνακα.

Θεωρητικά οι παράγοντες ρύπανσης εντάσσονται στο εξής εύρος τιμών: $0 < Cf \leq 1$ και $Cf \geq 1$ και ανάλογα με το ποια τιμή παίρνουν, έπειτα από υπολογισμό, υποδηλώνουν τη σημασία της ρύπανσης για ένα συγκεκριμένο μέταλλο, στο υπό εξέταση έδαφος.

Συγκεκριμένα,

- Αν $Cf < 1$, μη ρύπανση
- Αν $1 \leq Cf < 3$, μέτρια ρύπανση
- Αν $3 = Cf < 6$, σημαντική ρύπανση
- Αν $Cf \geq 6$, πολύ υψηλή ρύπανση

(Banu *et al.*, 2013)

Σύμφωνα με το παραπάνω εύρος τιμών των παραγόντων ρύπανσης, αλλά και με βάση τις μέσες τιμές που υπολογίστηκαν, ισχύουν τα εξής:

- Μη ρύπανση για τα μέταλλα χαλκό και μόλυβδο
- Μέτρια ρύπανση για τα μέταλλα αργίλιο, σίδηρο, μαγγάνιο, ψευδάργυρο
- Σημαντική ρύπανση για το κοβάλτιο
- Πολύ υψηλή ρύπανση για τα μέταλλα χρώμιο και νικέλιο

Hazard Quotients – Πηλικά κινδύνου

	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
RfD (mg/kg BW/d)	1	0.0003	0.003	0.04	0.7	0.14	0.02	0.0035	0.3
min	0.01	0.11	0.12	0.0006	0.04	0.0039	0.01	0.0064	0.0002
10th-perc	0.02	0.14	0.15	0.0007	0.05	0.0051	0.01	0.0064	0.0003
50th-perc	0.03	0.17	0.21	0.0009	0.07	0.0069	0.02	0.0096	0.0004
average	0.03	0.17	0.21	0.0011	0.05	0.0067	0.02	0.0090	0.0003
90th-perc	0.04	0.19	0.25	0.0016	0.08	0.0079	0.02	0.0099	0.0004
max	0.04	0.33	0.40	0.0029	0.09	0.0081	0.03	0.0128	0.0007

Πίνακας 18. Hazard quotients των μετάλλων αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο για τα 20 εδάφη από τα οποία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία.

Τα hazard quotients κυμάνθηκαν από 0.01 έως 0.04 για το αργίλιο, από 0.11 έως 0.33 για το κοβάλτιο, από 0.12 έως 0.40 για το χρώμιο, από 0.04 έως 0.09 για το σίδηρο, από 0.01 έως 0.03 για το νικέλιο, ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα οι λόγοι κινδύνου ήταν πολύ μικροί. Στην επισημασμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των λόγων κινδύνου για καθένα από τα μέταλλα του πίνακα.

Θεωρητικά τα ηλικά κινδύνου εντάσσονται στο εξής εύρος τιμών: $0 < HQ \leq 1$ και $HQ \geq 1$ και ανάλογα με το ποια τιμή παίρνουν, έπειτα από υπολογισμό, υποδηλώνουν την πιθανότητα ανάπτυξης αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία ως αποτέλεσμα έκθεσης.

Συγκεκριμένα,

- Αν $HQ \leq 1$, δεν αναμένονται αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία ως αποτέλεσμα έκθεσης
- Αν $HQ > 1$, είναι δυνατόν να υπάρξουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία ως αποτέλεσμα έκθεσης

Hazard Indices (Ingestion) – Δείκτες κινδύνου (κατάποση)

Δείγμα	HI
min	0.34
10th-perc	0.39
50th-perc	0.53
average	0.52
90th-perc	0.60
max	0.86

Πίνακας 19. Δείκτες κινδύνου για τα 20 εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από τη ΒΙ.ΠΕ. Βόλου.

Οι δείκτες κινδύνου (hazard indices) κυμάνθηκαν από 0.34 έως και 0.86 με μέσο όρο 0.52.

Θεωρητικά οι δείκτες κινδύνου εντάσσονται στο εξής εύρος τιμών: $0 < HI \leq 1$ και $HI \geq 1$ και ανάλογα με το ποια τιμή παίρνουν, έπειτα από υπολογισμό, υποδηλώνουν τον κίνδυνο ανάπτυξης αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία ως αποτέλεσμα έκθεσης.

Συγκεκριμένα,

- Αν $HI < 1$, δεν υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία
- Αν $HI \geq 1$, υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία

3.2. Συζήτηση

Τα 20 εδάφη από τα οποία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στη Βιομηχανική Περιοχή Βόλου ήταν παρόμοιας φύσεως, έχοντας αλκαλικό pH, υψηλά ποσοστά αργίλου και σχετικά υψηλή οργανική ουσία, ενώ η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων τους κυμάνθηκε σε φυσιολογικά επίπεδα (Πίνακας 12). Οι ολικές συγκεντρώσεις των 10 βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), με εξαίρεση το κάδμιο το οποίο ήταν μη ανιχνεύσιμο, ήταν ιδιαίτερα υψηλές και ορισμένα από αυτά όπως το νικέλιο και το χρώμιο ξεπερνούσαν κατά πολύ τις τιμές αναφοράς (Πίνακας 16). Αυτό είναι αποτέλεσμα της βιομηχανικής εκμετάλλευσης που λαμβάνει χώρα στην ευρύτερη περιοχή προκαλώντας επιβάρυνση των εδαφών με βαρέα μέταλλα και με την πάροδο του χρόνου εντείνει το πρόβλημα της ρύπανσης των εδαφών. Σύμφωνα με τις κατηγορίες που προτείνονται από (Kim *et al.*, 2015) το χρώμιο, το νικέλιο, το μαγγάνιο και το κοβάλτιο ήταν σε επίπεδα τοξικά ενώ τα υπόλοιπα ήταν σε φυσιολογικά επίπεδα. Οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις του χρωμίου, του νικελίου, του μαγγανίου, του κοβαλτίου και του σιδήρου ήταν συγκριτικά πολύ μεγαλύτερες, σε σχέση με εδάφη στο κέντρο της Αθήνας όπως καταγράφονται από (Massas *et al.*, 2010): Cr = 80 (451), Ni = 82 (281), Mn = 311 (686), Co = 22 (38) και Fe = 17000 (34751), ενώ ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα: Cu = 43 (31), Pb = 110 (23), Zn = 174 (76) (όλες οι τιμές είναι σε mg/kg εδάφους, ενώ στις παρενθέσεις καταγράφονται οι μέσες τιμές για τα αντίστοιχα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων). Η ΒΙ.ΠΕ. Βόλου είναι ξεκάθαρο ότι θεωρείται επιβαρυσμένη περιοχή και τα επίπεδα βαρέων μετάλλων στο έδαφος αναμένονταν αυξημένα σε σχέση με άλλες περιοχές, όπου λαμβάνουν χώρα άλλες δραστηριότητες αντί της βιομηχανικής εκμετάλλευσης. Πράγματι αυτό είναι γεγονός και ενισχύεται από τα ευρήματα των (Saha *et al.*, 2016), όπου οι τιμές τους για το χρώμιο (Cr = 61 mg/kg), το νικέλιο (Ni = 29 mg/kg), το μόλυβδο (Pb = 11 mg/kg) και τον ψευδάργυρο (Zn = 45 mg/kg), ήταν κατώτερες σε σχέση με τις δικές μας σε καλλιεργήσιμα εδάφη στο Μπαγκλαντές. Επίσης, ο (Li *et al.*, 2014) στην έρευνα του σε 72 περιοχές στην Κίνα, όπου πραγματοποιούνται δραστηριότητες εξόρυξης βρήκε μέσες τιμές ολικών συγκεντρώσεων χρωμίου και νικελίου κατώτερες από τις τιμές μας, ενώ στα υπόλοιπα μέταλλα υψηλότερες. Συγκεκριμένα, Cr = 84 (451), Ni = 107 (281), Cu = 212 (31), Pb = 641 (23) και Zn = 1163 (76). Για την ποσοτικοποίηση της ρύπανσης των εδαφών εκτιμήθηκαν οι επιμέρους παράγοντες ρύπανσης των 20 εδαφών για κάθε υπό εξέταση μέταλλο, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 21. Οι μέσες τιμές των παραγόντων ρύπανσης για κάθε μέταλλο φαίνονται στον Πίνακα 17 και είναι ως εξής: Al = 1.17, Co = 3.37, Cr = 7.53, Cu = 0.80, Fe = 1.73, Mn = 1.41, Ni = 9.70, Pb = 0.85 και Zn = 1.09. Σύμφωνα με τον (Banu *et al.*, 2013) τα υπό εξέταση εδάφη χαρακτηρίζονται ως εδάφη πολύ υψηλού βαθμού ρύπανσης για το νικέλιο και το χρώμιο (επειδή $CF_{Ni,Cr} > 6$), ως σημαντικού βαθμού ρύπανσης για το κοβάλτιο (επειδή $3 < CF_{Co} < 6$), ως μέτριου βαθμού ρύπανσης για το αργίλιο, το σίδηρο, το μαγγάνιο και τον ψευδάργυρο (επειδή $1 < CF_{Al,Fe,Mn,Zn} < 3$) και ως χαμηλού βαθμού ρύπανσης για το μόλυβδο (επειδή $CF_{Pb} < 1$). Οι παράγοντες ρύπανσης που εκτιμήθηκαν σε σύγκριση με αυτούς που καταγράφει ο (Saha *et al.*, 2016) ήταν υψηλότεροι στα μέταλλα Cr, Ni, Pb και Zn ενώ για το χαλκό ήταν χαμηλότερος.

Συγχρόνως, εκτιμήθηκε και ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία κατόπιν άμεσης κατάποσης ενός από τα υπό εξέταση εδάφη. Η μέση τιμή του HI_{ing} (Hazard Index – Ingestion) ήταν 0.52 και πολύ κατώτερη από τις τιμές που κατέγραψε ο (Li *et al.*, 2014), σε ρυπασμένες περιοχές εξόρυξης στην Κίνα. Επίσης ο (N. Li *et al.*, 2015) κατέγραψε τιμές HQ χαμηλότερες από τις δικές μας για το χρώμιο και το νικέλιο, ενώ υψηλότερες για το μόλυβδο και το χαλκό (δεν έγινε αναφορά για τα υπόλοιπα μέταλλα της δικής μας

έρευνας). Ομοίως, ο (P. Li *et al.*, 2015) μελέτησε υψηλής ρύπανσης εδάφη στην Κίνα και βρήκε τιμές HQ παρόμοιες με τις δικές μας για το χρώμιο και το νικέλιο, υψηλότερες για το μόλυβδο, το χαλκό και τον ψευδάργυρο ενώ δε βρήκε αντίστοιχες τιμές για το κοβάλτιο.

Από όλα τα μέταλλα που εξετάστηκαν, το χρώμιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο ήταν εκείνα που συνέβαλαν περισσότερο στο μέσο H_{ing} (σύνολο των HQ) και μάλιστα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 75%, με το χρώμιο να καταλαμβάνει περίπου το 40% του συνολικού κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία. Παρόμοιες έρευνες όπως του (P. Li *et al.*, 2015) ανέδειξαν το μόλυβδο και το Αρσενικό (το οποίο δεν εκτιμήθηκε στην έρευνά μας) ως τα κύρια μέταλλα που συνέβαλλαν στη μέση τιμή του H_{ing} ενώ άλλες όπως του (N. Li *et al.*, 2015), το μόλυβδο ακολουθούμενο από το κάδμιο (το οποίο στην περίπτωσή μας ήταν μη ανιχνεύσιμο).

3.3. Συμπεράσματα

- Τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν (ολικές συγκεντρώσεις), με εξαίρεση το κάδμιο το οποίο ήταν μη ανιχνεύσιμο, ήταν πολύ πιο υψηλά σε σχέση με τα επίπεδα υποβάθρου (background levels), πράγμα που οφείλεται στην αύξηση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων στη ΒΙ.ΠΕ. Βόλου τα τελευταία χρόνια, αλλά και στη μη ορθή τήρηση των αντίστοιχων νομοθεσιών.
- Οι παράγοντες ρύπανσης των εδαφών για το χρώμιο και το νικέλιο κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα και μάλιστα πάνω από το 6, με αποτέλεσμα τα εδάφη να θεωρούνται πολύ ρυπασμένα ως προς τα μέταλλα αυτά, αλλά συγχρόνως υποδηλώνεται το είδος των βιομηχανικών δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στη ΒΙ.ΠΕ. Βόλου και προκαλούν επιβάρυνση των εδαφών.
- Οι αναλύσεις της εκτίμησης του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία από άμεση κατάποση ενός από τα υπό εξέταση εδάφη, έδειξαν πως το χρώμιο ήταν το βαρύ μέταλλο που συνέβαλε περισσότερο στον συνολικό κίνδυνο αφού το HQ_{Cr} ήταν σε επίπεδο περίπου 40%, ακολουθούμενο από το κοβάλτιο και το νικέλιο, τα οποία συνδυαστικά αποτελούσαν το 78% του συνολικού κινδύνου. Τα υπόλοιπα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα.
- Τα εδάφη που εξετάστηκαν δεν αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία από άποψη άμεσης κατάποσης και γι' αυτό δεν απαιτείται κάποιου είδους κίνηση για την μείωση των βαρέων μετάλλων σε αυτά. Παρόλ' αυτά, από άποψη ρύπανσης τα επίπεδα είναι υψηλά ιδιαίτερα στην περίπτωση του χρωμίου και του νικελίου και θα ήταν καλό δραστηριότητες που προκαλούν τέτοιου είδους επιβαρύνσεις να μετριαστούν.

Βιβλιογραφία

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE and CASE (2017) 'Lead Toxicity Case Studies in Environmental Medicine', *Case Studies in Environmental Medicine (Csem)*, WB2832, pp. 1–182. Available at: https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/CSEM-Lead_toxicity_508.pdf.
- Ahmad, A., Khan, I. and Diwan, H. (2013) 'Chromium toxicity and tolerance in crop plants', in *Crop Improvement Under Adverse Conditions*, pp. 309–332. doi: 10.1007/978-1-4614-4633-0_14.
- Antoniadis, V. *et al.* (2017) 'Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review', *Earth-Science Reviews*. Elsevier B.V, 171, pp. 621–645. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.06.005.
- Banu, Z. *et al.* (2013) 'Contamination and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal in the Sediment of Turag River, Bangladesh: An Index Analysis Approach', *Journal of Water Resource and Protection*, 5(2), pp. 239–248. doi: 10.4236/jwarp.2013.52024.
- Baruthio, F. (1992) 'Toxic effects of chromium and its compounds', *Biological Trace Element Research*, 32(1–3), pp. 145–153. doi: 10.1007/BF02784599.
- Benavides, M. P., Gallego, S. M. and Tomaro, M. L. (2005) 'Cadmium toxicity in plants', *Brazilian Journal of Plant Physiology*, pp. 21–34. doi: 10.1590/S1677-04202005000100004.
- Bremner, I. (1998) 'Manifestations of copper excess', in *American Journal of Clinical Nutrition*.
- Chen, C., Huang, D. and Liu, J. (2009) 'Functions and toxicity of nickel in plants: Recent advances and future prospects', *Clean - Soil, Air, Water*, pp. 304–313. doi: 10.1002/clen.200800199.
- Connolly, E. L. and Guerinot, M. (2002) 'Iron stress in plants.', *Genome biology*, 3(8), p. REVIEWS1024. doi: 10.1186/gb-2002-3-8-reviews1024.
- El-Jaoual, T. and Cox, D. A. (1998) 'Manganese toxicity in plants', *Journal of Plant Nutrition*, 21(2), pp. 353–386. doi: 10.1080/01904169809365409.
- Faroon, O. M. *et al.* (2004) 'Toxicological Profile for Cobalt', *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (April), p. 486. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/286524>.
- Flick, D. F., Kraybill, H. F. and DImitroff, J. M. (1971) 'Toxic effects of cadmium: A review', *Environmental Research*, 4(2), pp. 71–85. doi: 10.1016/0013-9351(71)90036-3.
- Gallego, S. M. *et al.* (2012) 'Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms', *Environmental and Experimental Botany*, pp. 33–46. doi: 10.1016/j.envexpbot.2012.04.006.
- Gerber, G. B., Leonard, A. and Hantson, P. (2002) 'Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds', *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), pp. 25–34. doi: 10.1016/S1040-8428(01)00178-0.
- Hasan, S. A. *et al.* (2009) 'Cadmium: Toxicity and tolerance in plants', *Journal of Environmental Biology March J. Environ. Biol*, 30(2), pp. 165–174.
- Jaishankar, M. *et al.* (2014) 'Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals', *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), pp. 60–72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
- Kim, R. Y. *et al.* (2015) 'Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review', *Environmental Geochemistry and Health*. Springer Netherlands,

37(6), pp. 1041–1061. doi: 10.1007/s10653-015-9695-y.

Klaassen, C. D. (2001) *The Basic Science of Poisons*. 8th edn, Casarett and Doull's Toxicology. 8th edn.

Krewski, D. et al. (2009) *Human Health Risk Assessment For Aluminium, Aluminium Oxide, and Aluminium Hydroxide*, Department of Epidemiology and Community Medicine, Faculty of medicine, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada. doi: 10.1080/10937400701597766.HUMAN.

Küpper, H. (2017) 'Lead toxicity in plants', in *Lead: Its Effects on Environment and Health*, pp. 491–500. doi: 10.1515/9783110434330-015.

Li, N. et al. (2015) '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*. Elsevier B.V., 521–522, pp. 144–151. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.081.

Li, P. et al. (2015) 'Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier, 113, pp. 391–399. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.12.025.

Li, Z. et al. (2014) 'A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 468–469, pp. 843–853. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.090.

Massas, I. et al. (2010) 'Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; The case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece)', *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1–4), pp. 51–63. doi: 10.1007/s11270-009-0321-4.

Millaleo, R. et al. (2010) 'MANGANESE AS ESSENTIAL AND TOXIC ELEMENT FOR PLANTS: TRANSPORT, ACCUMULATION AND RESISTANCE MECHANISMS', *Journal of soil science and plant nutrition*, 10(4), pp. 470–481. doi: 10.4067/S0718-95162010000200008.

National Center for Biotechnology Information (2017a) *Aluminum | Al - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5359268#section=Top> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017b) *Cadmium | Cd - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23973> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017c) *Chromium | Cr - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23976> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017d) *Cobalt | Co - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/104730> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017e) *Copper | Cu - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23978>.

National Center for Biotechnology Information (2017f) *Iron | Fe - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23925> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017g) *Lead | Pb - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5352425> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017h) *Manganese | Mn - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23930> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017i) *Nickel | Ni - PubChem*. Available at:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/935> (Accessed: 25 November 2017).

National Center for Biotechnology Information (2017j) *Zinc | Zn - PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23994> (Accessed: 25 November 2017).

Palit, S., Sharma, A. and Talukder, G. (1994) 'Effects of cobalt on plants', *The Botanical Review*, 60(2), pp. 149–181. doi: 10.1007/BF02856575.

Panda, S. K. and Choudhury, S. (2005) 'Chromium stress in plants', *Brazilian Journal of Plant Physiology*, pp. 95–102. doi: 10.1590/S1677-04202005000100008.

Papanikolaou, G. and Pantopoulos, K. (2005) 'Iron metabolism and toxicity', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 202(2), pp. 199–211. doi: 10.1016/j.taap.2004.06.021.

Plum, L. M., Rink, L. and Hajo, H. (2010) 'The essential toxin: Impact of zinc on human health', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(4), pp. 1342–1365. doi: 10.3390/ijerph7041342.

Rieuwerts, J. S. *et al.* (1998) 'Factors influencing metal bioavailability in soils: Preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals', *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(2), pp. 61–75. doi: 10.3184/095422998782775835.

Rout, G. R. and Das, P. (2003) 'Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc', *Agronomie*, 23(1), pp. 3–11. doi: Doi 10.1051/Agro:2002073.

Rout, G. R., Samantaray, S. and Das, P. (2001) 'Aluminium toxicity in plants: a review', *Agronomie*, 21(1), pp. 3–21. doi: 10.1051/agro:2001105.

Royal Society of Chemistry (2017a) *Aluminium - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017b) *Cadmium - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/48/cadmium> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017c) *Chromium - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017d) *Cobalt - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/27/cobalt> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017e) *Copper - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017f) *Iron - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/26/iron> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017g) *Lead - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/82/lead> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017h) *Manganese - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/25/manganese> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017i) *Nickel - Element information, properties and uses | Periodic Table*.

Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel> (Accessed: 15 December 2017).

Royal Society of Chemistry (2017j) *Zinc - Element information, properties and uses | Periodic Table*. Available at: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc> (Accessed: 15 December 2017).

Saha, N. *et al.* (2016) '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(4), pp. 3414–3426. doi: 10.1007/s11356-015-5575-3.

Schaumlöffel, D. (2012) 'Nickel species: Analysis and toxic effects', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. Elsevier GmbH., 26(1), pp. 1–6. doi: 10.1016/j.jtemb.2012.01.002.

Shaheen, S. M. *et al.* (2017) 'Biosolids application affects the competitive sorption and lability of cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in fluvial and calcareous soils', *Environmental Geochemistry and Health*, pp. 1–15. doi: 10.1007/s10653-017-9927-4.

Shanker, A. K. *et al.* (2005) 'Chromium toxicity in plants', *Environment International*, pp. 739–753. doi: 10.1016/j.envint.2005.02.003.

Silva, S. (2012) 'Aluminium Toxicity Targets in Plants', *Journal of Botany*, 2012, pp. 1–8. doi: 10.1155/2012/219462.

Simonsen, L. O., Harbak, H. and Bennekou, P. (2012) 'Cobalt metabolism and toxicology-A brief update', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 432, pp. 210–215. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.009.

Singh, R. P. *et al.* (1997) 'Response of higher plants to lead contaminated environment', *Chemosphere*, pp. 2467–2493. doi: 10.1016/S0045-6535(97)00087-8.

Sreekanth, T. V. M. *et al.* (2013) 'Occurrence, physiological responses and toxicity of nickel in plants', *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp. 1129–1140. doi: 10.1007/s13762-013-0245-9.

Toxicology, D. and Medicine, E. (2011) 'Chromium (Cr) Toxicity | ATSDR - CSEM', pp. 1–67.

Yruela, I. (2005) 'Copper in plants', *Brazilian Journal of Plant Physiology*, pp. 145–156. doi: 10.1590/S1677-04202005000100012.

Yruela, I. (2009) 'Copper in plants: Acquisition, transport and interactions', *Functional Plant Biology*, 36(5), pp. 409–430. doi: 10.1071/FP08288.

Βιβλιογραφία εικόνων

aluminium-4.jpg (706×706) (no date). Available at: <http://images-of-elements.com/aluminium-4.jpg> (Accessed: 23 November 2017).

Chromium_crystals_and_1cm3_cube.jpg (5279×3153) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Chromium_crystals_and_1cm3_cube.jpg (Accessed: 24 November 2017).

File:Cadmium-crystal bar.jpg - Wikimedia Commons (no date). Available at: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cadmium-crystal_bar.jpg (Accessed: 23 November 2017).

Iron_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5135×3197) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ad/Iron_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (Accessed: 24 November 2017).

Kobalt_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5616×3744) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a8/Kobalt_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (Accessed: 23 November 2017).

Lead_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (5260×3341) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e6/Lead_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (Accessed: 23 November 2017).

Mangan_1-crop.jpg (285×283) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/86/Mangan_1-crop.jpg (Accessed: 23 November 2017).

NatCopper.png (1534×1373) (no date). Available at: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c5/NatCopper.png> (Accessed: 24 November 2017).

Nickel_chunk.jpg (600×632) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/57/Nickel_chunk.jpg (Accessed: 23 November 2017).

Zinc_fragment_sublimed_and_1cm3_cube.jpg (5135×3138) (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f9/Zinc_fragment_sublimed_and_1cm3_cube.jpg (Accessed: 24 November 2017).

Appendix statistics

Εδαφικές ιδιότητες

Δείγμα	pH	EC (ms/cm)	CaCO ₃ %	Exch. K (mg/kg)	CEC (cmol _c /kg)	OC %	Clay %	Silt %	Sand %
1	7.52	0.31	1.87	425.53	20.26	1.52	45.50	30.00	24.50
2	7.45	0.14	0.89	300.85	21.52	0.55	48.00	32.50	19.50
3	7.75	0.15	2.01	217.73	20.26	1.56	45.50	37.50	17.00
4	7.88	0.28	3.04	280.07	24.47	1.37	58.00	37.50	4.50
5	7.92	0.18	2.53	248.90	18.37	1.29	48.00	37.50	14.50
6	7.96	0.37	4.76	394.36	26.36	1.60	60.50	35.00	4.50
7	7.99	0.12	5.71	238.51	24.47	1.52	55.50	40.00	4.50
8	7.93	0.21	9.25	248.90	20.68	1.17	48.00	37.50	14.50
9	8.05	0.22	20.55	217.73	10.39	1.60	50.50	27.50	22.00
10	8.04	0.32	14.44	290.46	19.21	1.52	50.50	22.50	27.00
11	7.81	0.81	22.04	228.12	16.69	1.48	35.50	32.50	32.00
12	7.99	0.26	14.90	300.85	23.63	2.69	40.50	32.50	27.00
13	8.11	0.35	7.05	300.85	14.80	1.76	28.00	27.50	44.50
14	8.17	0.14	9.46	280.07	23.63	1.29	40.50	27.50	32.00
15	8.09	0.31	8.23	238.51	21.10	1.25	40.50	32.50	27.00
16	8.10	0.36	4.72	300.85	24.05	1.01	45.50	35.00	19.50
17	8.08	0.48	3.18	259.29	22.57	1.33	48.00	32.50	19.50
18	8.24	0.33	4.64	280.07	25.31	1.09	50.50	32.50	17.00
19	8.16	0.31	18.28	280.07	20.26	1.17	30.50	37.50	32.00
20	7.92	0.46	7.25	145.00	17.32	1.56	38.00	40.00	22.00

Πίνακας 1. Στον πίνακα καταγράφονται οι μετρήσεις των 20 εδαφικών δειγμάτων για τις εξής εδαφικές ιδιότητες: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου, ανταλλάξιμο κάλιο, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, ποσοστό οργανικού άνθρακα, αλλά και τα ποσοστά της αργίλου, ιλύος και άμμου αντίστοιχα.

DTPA – Διαθέσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.86	2.96	1.30	XXX	0.98	XXX	XXX	1.51	XXX
2	1.39	7.48	1.28	XXX	0.98	XXX	XXX	3.25	XXX
3	1.06	3.92	1.15	XXX	0.66	XXX	XXX	1.51	XXX
4	1.50	3.58	1.78	XXX	1.31	XXX	XXX	1.43	XXX
5	1.20	3.62	2.38	XXX	1.64	XXX	XXX	1.21	XXX
6	3.04	3.80	2.38	XXX	1.31	XXX	XXX	2.04	XXX
7	1.34	4.38	2.04	XXX	0.98	XXX	XXX	2.11	XXX
8	1.22	4.84	2.04	XXX	0.98	XXX	XXX	2.04	XXX
9	1.15	4.52	1.62	XXX	0.98	XXX	XXX	1.96	XXX
10	0.83	4.16	1.50	XXX	0.98	XXX	XXX	2.19	XXX
11	0.84	7.50	3.00	XXX	0.66	XXX	XXX	1.96	XXX
12	0.80	5.68	4.34	XXX	1.31	XXX	XXX	2.79	XXX
13	0.95	7.70	2.64	XXX	1.31	XXX	XXX	7.92	XXX
14	0.84	16.16	1.92	XXX	0.98	XXX	XXX	3.02	XXX
15	1.17	2.50	1.58	XXX	1.31	XXX	XXX	2.34	XXX
16	1.72	19.94	1.54	XXX	0.98	XXX	XXX	2.04	XXX
17	0.86	16.58	1.26	XXX	0.98	XXX	XXX	1.58	XXX
18	1.16	16.72	1.08	XXX	0.98	XXX	XXX	1.89	XXX
19	0.82	3.96	3.09	XXX	1.31	XXX	XXX	3.09	XXX
20	0.96	4.40	2.62	XXX	0.66	XXX	XXX	2.34	XXX

Πίνακας 2. Στον πίνακα καταγράφονται οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για τα εκχυλίσματα με DTPA των 20 εδαφικών δειγμάτων, για τα μέταλλα χαλκό, μαγγάνιο, ψευδάργυρο, χρώμιο, μόλυβδο, κάδμιο, κοβάλτιο, νικέλιο, σίδηρο. Το χρώμιο, το κάδμιο, το κοβάλτιο και ο σίδηρος εμφανίζονται με XXX καθώς κατά τη μέτρησή τους στη φλόγα της ατομικής απορρόφησης ήταν μη ανιχνεύσιμα.

Dithionite – oxides (total free)

	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	Σ(oxides)
1	561.88	3705.91	1322.31	10.23	66.35	49.01	125.59
2	481.33	2960.76	881.54	8.76	53.01	32.67	94.45
3	448.55	3705.91	1157.02	8.16	66.35	42.88	117.40
4	447.15	3288.62	1157.02	8.14	58.88	42.88	109.91
5	390.24	2682.56	716.25	7.10	48.03	26.55	81.68
6	467.03	3397.91	1101.93	8.50	60.84	40.84	110.18
7	395.39	2831.59	550.96	7.20	50.70	20.42	78.32
8	419.21	2821.66	826.45	7.63	50.52	30.63	88.78
9	135.82	884.25	495.87	2.47	15.83	18.38	36.68
10	219.27	1430.70	716.25	3.99	25.62	26.55	56.16
11	169.64	943.86	440.77	3.09	16.90	16.34	36.32
12	290.85	1818.18	661.16	5.29	32.55	24.51	62.35
13	277.70	1003.48	440.77	5.05	17.97	16.34	39.36
14	309.09	1738.70	661.16	5.63	31.13	24.51	61.26
15	326.55	2414.31	550.96	5.94	43.23	20.42	69.59
16	356.55	2493.79	606.06	6.49	44.65	22.46	73.60
17	425.27	2682.56	771.35	7.74	48.03	28.59	84.36
18	426.97	2583.21	661.16	7.77	46.25	24.51	78.53
19	224.61	1281.67	495.87	4.09	22.95	18.38	45.42
20	257.94	2255.34	771.35	4.69	40.38	28.59	73.67

Πίνακας 3. Στον πίνακα καταγράφονται οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για τα εκχυλίσματα με διθειονικό νάτριο των 20 εδαφικών δειγμάτων, για τα καλά κρυσταλλωμένα οξείδια των μετάλλων μαγγάνιο, σίδηρο, αργίλιο, τόσο σε mg/kg εδάφους όσο και σε mmol/kg εδάφους.

Oxalate – oxides (amorphous)

	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	Σ(oxides)
1	414.26	435.23	472.73	7.54	7.79	17.52	32.85
2	502.55	373.06	400.00	9.15	6.68	14.83	30.65
3	509.34	331.61	363.64	9.27	5.94	13.48	28.69
4	509.34	891.19	290.91	9.27	15.96	10.78	36.01
5	461.80	497.41	363.64	8.41	8.91	13.48	30.79
6	570.46	1326.42	509.09	10.38	23.75	18.87	53.00
7	441.43	518.13	581.82	8.03	9.28	21.56	38.88
8	393.89	538.86	400.00	7.17	9.65	14.83	31.64
9	95.08	2984.46	181.82	1.73	53.44	6.74	61.91
10	258.06	518.13	472.73	4.70	9.28	17.52	31.50
11	108.66	3253.89	290.91	1.98	58.26	10.78	71.02
12	244.48	145.08	727.27	4.45	2.60	26.96	34.00
13	414.26	497.41	254.55	7.54	8.91	9.43	25.88
14	366.72	331.61	363.64	6.67	5.94	13.48	26.09
15	380.31	725.39	145.45	6.92	12.99	5.39	25.30
16	488.96	580.31	290.91	8.90	10.39	10.78	30.07
17	509.34	455.96	472.73	9.27	8.16	17.52	34.96
18	495.76	663.21	581.82	9.02	11.87	21.56	42.46
19	230.90	145.08	400.00	4.20	2.60	14.83	21.63
20	258.06	476.68	254.55	4.70	8.54	9.43	22.67

Πίνακας 4. Στον πίνακα καταγράφονται οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για τα εκχυλίσματα με οξαλικό αμμώνιο των 20 εδαφικών δειγμάτων, για τα καλά κρυσταλλωμένα οξείδια των μετάλλων μαγγάνιο, σίδηρο, αργίλιο, τόσο σε mg/kg εδάφους όσο και σε mmol/kg εδάφους.

Aqua regia (βασιλικό νερό) – Concentrations (Ολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων)

	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Δείγμα	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	31363.64	36.68	382.17	21.60	41232.23	766.00	305.66	24.59	142.80
2	31136.36	30.89	353.50	21.50	37203.79	746.50	249.06	16.39	78.45
3	32727.27	36.68	401.27	24.20	44786.73	823.00	286.79	16.39	83.25
4	27954.55	30.89	331.21	23.65	31279.62	770.00	194.34	24.59	88.35
5	27045.45	23.17	264.33	21.75	23459.72	668.50	154.72	24.59	72.90
6	31363.64	38.61	484.08	27.20	38388.63	826.00	333.96	16.39	94.10
7	27045.45	42.47	509.55	26.45	37677.73	780.00	335.85	24.59	90.05
8	22500.00	44.40	544.59	25.50	36729.86	726.00	349.06	24.59	77.35
9	11590.91	32.82	340.76	24.50	19905.21	402.00	245.28	24.59	42.80
10	16590.91	34.75	414.01	27.60	28436.02	584.00	275.47	24.59	67.50
11	10454.55	28.96	277.07	24.65	21563.98	428.00	179.25	24.59	55.10
12	18681.82	32.82	366.24	26.65	27014.22	582.50	218.87	24.59	77.85
13	16590.91	71.43	869.43	36.55	39099.53	680.50	184.91	32.79	66.40
14	21136.36	42.47	595.54	33.35	32464.45	679.00	426.42	24.59	61.50
15	21818.18	40.54	509.55	42.35	39336.49	694.50	337.74	24.59	62.05
16	25000.00	40.54	512.74	49.10	39336.49	784.50	328.30	24.59	79.70
17	30681.82	40.54	468.15	83.95	42654.03	811.00	311.32	16.39	82.80
18	29545.45	40.54	487.26	45.50	44312.80	811.00	328.30	16.39	76.45
19	14318.18	32.82	429.94	16.90	27251.18	529.50	279.25	32.79	61.90
20	19545.45	38.61	484.08	19.25	42891.00	633.00	300.00	16.39	63.00

Πίνακας 5. Στον πίνακα καταγράφονται οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης για τα εκχυλίσματα βασιλικού νερού των 20 εδαφικών δειγμάτων, για τα μέταλλα αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο σε mg/kg εδάφους.

Contamination Factors – Παράγοντες ρύπανσης

Δείγμα	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
BG (mg/kg)	20000	11.3	59.9	38.9	20000	488	29	27	70
1	1.57	3.25	6.38	0.56	2.06	1.57	10.54	0.91	2.04
2	1.56	2.73	5.90	0.55	1.86	1.53	8.59	0.61	1.12
3	1.64	3.25	6.70	0.62	2.24	1.69	9.89	0.61	1.19
4	1.40	2.73	5.53	0.61	1.56	1.58	6.70	0.91	1.26
5	1.35	2.05	4.41	0.56	1.17	1.37	5.34	0.91	1.04
6	1.57	3.42	8.08	0.70	1.92	1.69	11.52	0.61	1.34
7	1.35	3.76	8.51	0.68	1.88	1.60	11.58	0.91	1.29
8	1.13	3.93	9.09	0.66	1.84	1.49	12.04	0.91	1.11
9	0.58	2.90	5.69	0.63	1.00	0.82	8.46	0.91	0.61
10	0.83	3.08	6.91	0.71	1.42	1.20	9.50	0.91	0.96
11	0.52	2.56	4.63	0.63	1.08	0.88	6.18	0.91	0.79
12	0.93	2.90	6.11	0.69	1.35	1.19	7.55	0.91	1.11
13	0.83	6.32	14.51	0.94	1.95	1.39	6.38	1.21	0.95
14	1.06	3.76	9.94	0.86	1.62	1.39	14.70	0.91	0.88
15	1.09	3.59	8.51	1.09	1.97	1.42	11.65	0.91	0.89
16	1.25	3.59	8.56	1.26	1.97	1.61	11.32	0.91	1.14
17	1.53	3.59	7.82	2.16	2.13	1.66	10.74	0.61	1.18
18	1.48	3.59	8.13	1.17	2.22	1.66	11.32	0.61	1.09
19	0.72	2.90	7.18	0.43	1.36	1.09	9.63	1.21	0.88
20	0.98	3.42	8.08	0.49	2.14	1.30	10.34	0.61	0.90

Πίνακας 6. Στον πίνακα καταγράφονται οι επιμέρους συντελεστές ρύπανσης του κάθε εδαφικού δείγματος για τα μέταλλα αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο.

Hazard Quotients – Πηλικά κινδύνου

Δείγμα	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
RfD (mg/kg BW/d)	1	0.0003	0.003	0.04	0.7	0.14	0.02	0.0035	0.3
1	0.043	0.167	0.175	0.001	0.081	0.007	0.021	0.010	0.001
2	0.043	0.141	0.161	0.001	0.073	0.007	0.017	0.006	0.000
3	0.045	0.167	0.183	0.001	0.088	0.008	0.020	0.006	0.000
4	0.038	0.141	0.151	0.001	0.061	0.008	0.013	0.010	0.000
5	0.037	0.106	0.121	0.001	0.046	0.007	0.011	0.010	0.000
6	0.043	0.176	0.221	0.001	0.075	0.008	0.023	0.006	0.000
7	0.037	0.194	0.233	0.001	0.074	0.008	0.023	0.010	0.000
8	0.031	0.203	0.249	0.001	0.072	0.007	0.024	0.010	0.000
9	0.016	0.150	0.156	0.001	0.039	0.004	0.017	0.010	0.000
10	0.023	0.159	0.189	0.001	0.056	0.006	0.019	0.010	0.000
11	0.014	0.132	0.127	0.001	0.042	0.004	0.012	0.010	0.000
12	0.026	0.150	0.167	0.001	0.053	0.006	0.015	0.010	0.000
13	0.023	0.326	0.397	0.001	0.077	0.007	0.013	0.013	0.000
14	0.029	0.194	0.272	0.001	0.064	0.007	0.029	0.010	0.000
15	0.030	0.185	0.233	0.001	0.077	0.007	0.023	0.010	0.000
16	0.034	0.185	0.234	0.002	0.077	0.008	0.022	0.010	0.000
17	0.042	0.185	0.214	0.003	0.083	0.008	0.021	0.006	0.000
18	0.040	0.185	0.222	0.002	0.087	0.008	0.022	0.006	0.000
19	0.020	0.150	0.196	0.001	0.053	0.005	0.019	0.013	0.000
20	0.027	0.176	0.221	0.001	0.084	0.006	0.021	0.006	0.000

Πίνακας 7. Στον πίνακα καταγράφονται τα επιμέρους hazard quotients (πηλικά κινδύνου) του κάθε εδαφικού δείγματος για τα μέταλλα αργίλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο.

Hazard Indices (Ingestion) – Δείκτες κινδύνου (κατάποση)

Δείγμα	HI
1	0.51
2	0.45
3	0.52
4	0.42
5	0.34
6	0.55
7	0.58
8	0.60
9	0.39
10	0.46
11	0.34
12	0.43
13	0.86
14	0.61
15	0.57
16	0.57
17	0.56
18	0.57
19	0.46
20	0.54

Πίνακας 8. Στον πίνακα καταγράφονται οι δείκτες κινδύνου (*hazard indices*) για τα 20 εδάφη, από τα οποία πραγματοποιήθηκε λήψη των εδαφικών δειγμάτων.