



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Πολυτεχνική και Γεωπονική Σχολή

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών των τμημάτων Μηχανικών Χωροταξίας,
Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πολιτικών Μηχανικών και Γεωπονίας Φυτικής
Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος

«Βιώσιμη Διαχείριση Περιβαλλοντικών Αλλαγών και Κυκλική Οικονομία»

Μελέτη των επιπέδων βαρέων μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Pb και Cd) σε εδαφικά
δείγματα στο κέντρο της πόλης του Βόλου

ΠΑΠΑΔΗΜΟΥ ΣΩΤΗΡΙΑ

Βόλος, 2020

Μελέτη των επιπέδων βαρέων μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Pb και Cd) σε εδαφικά δείγματα
στο κέντρο της πόλης του Βόλου

ΠΑΠΑΔΗΜΟΥ ΣΩΤΗΡΙΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

1) Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Χημείας με έμφαση στην ανάλυση και στον προσδιορισμό οργανικών ουσιών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

2) Κεραμάρης Ευάγγελος, Επίκουρος Καθηγητής Πειραματικής Υδραυλικής, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

3) Γκόλια Ευαγγελία, Μέλος Ε.ΔΙ.Π, Χημικός, Γεωπόνος και διδάκτορας Εδαφολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσοι συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα της εργασίας, κ. Ευαγγελία Γκόλια για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξή της, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο και τον κ. Κεραμάρη Ευάγγελο. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Αντωνιάδη Βασίλειο και Θαλασσινό Γεώργιο για την βοήθειά τους, όσον αφορά την διάθεση εργαστηριακού υλικού για την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον κ. Καβαλάρη Χρήστο για την βοήθειά του στην δημιουργία των θεματικών χαρτών. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό τη μελέτη των επιπέδων των βαρέων μετάλλων σε εδάφη του πολεοδομικού συγκροτήματος του δήμου Βόλου. Τον Ιούλιο και τον Νοέμβριο του 2019 συλλέχθηκαν 22 και 19 εδαφικά δείγματα αντιστοίχως, από το κέντρο της πόλης και κυρίως από πάρκα, παιδικές χαρές, πλατείες και μικρές περιοχές αστικού πρασίνου. Επίσης, δείγματα συλλέχθηκαν και κατά μήκος των κύριων οδικών αξόνων της πόλης του Βόλου, κοντά στο λιμάνι και στο σιδηροδρομικό σταθμό. Στα δείγματα προσδιορίστηκαν οι τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, καθώς και οι ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις πέντε μετάλλων: χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο, μόλυβδος και κάδμιο. Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν ήταν κυρίως ουδέτερα προς ελαφρώς αλκαλικά, με πηλοαμμώδη και αμμοπηλώδη σύσταση. Οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις Cu, Zn, Ni, Pb και Cd κατά την δειγματοληψία του Ιουλίου ήταν 20,5mg/kg, 116,4mg/kg, 76,4mg/kg, 75,2mg/kg και 78,6μg/kg, αντίστοιχα, ενώ, κατά τη δειγματοληψία του Νοεμβρίου ήταν 14,5mg/kg, 111,7mg/kg, 78mg/kg, 90,1mg/kg και 84μg/kg, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε μείωση των τιμών των μέσων ολικών συγκεντρώσεων στη χειμερινή δειγματοληψία για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο και αύξηση για τον μόλυβδο, το νικέλιο και το κάδμιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο το νικέλιο εμφάνισε τιμές υψηλότερες της οριακής συγκέντρωσης, που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων στη λιθόσφαιρα της περιοχής. Με τη χρήση των εργαλείων των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών κατασκευάστηκαν θεματικοί χάρτες για κάθε φυσικοχημική παράμετρο του εδάφους και μεταλλικό στοιχείο.

Λέξεις κλειδιά: βαρέα μέταλλα, αστικός ιστός, Βόλος, θεματικοί χάρτες

Study of the levels of heavy metals (Cu, Zn, Ni, Pb & Cd) in soil samples in the city center of Volos

Abstract

In the present master thesis, the concentration levels of heavy metals were studied in the topsoil of Volos municipal area. In July and November of 2019, 22 and 19 soil samples were respectively collected around the city center, mostly from parks, playgrounds, squares and small patches of urban green. In addition, samples were collected along the principal traffic routes of the city of Volos as well as close to the harbor and the railway station. For the soil samples, their physicochemical parameters were measured as well as the total and available concentrations of five metals, namely copper, zinc, nickel, lead and cadmium. The collected soil samples were mostly neutral to slightly alkaline, having sandy - loam and loamy - sand composition. The average total concentrations for Cu, Zn, Ni, Pb and Cd in the July samples were 20,5mg/kg, 116,4mg/kg, 76,4mg/kg, 75,2mg/kg και 78,6µg/kg, respectively, whereas in the November samples, the corresponding concentrations were 14,5mg/kg, 111,7mg/kg, 78,0mg/kg, 90,1mg/kg και 84,0µg/kg. For the winter samples, a decrease of the average total concentrations was observed for copper and zinc, while an increase was observed for nickel, lead and cadmium. It is worth noting that only nickel appeared to exist in concentrations higher than the limits established by the European Union, attributed to an elevated abundance of nickel in the local bedrock. With the aid of Geographic Information System tools, thematic maps were constructed for certain physicochemical parameters of topsoil and metallic element.

Keywords: heavy metals, urban environment, Volos, thematic maps

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	1
1.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	2
1.2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	3
1.2.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	3
1.2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	4
1.3 ΑΣΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	5
1.4 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	5
1.5 ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΑΝΑΛΥΘΗΚΑΝ.....	6
1.5.1 ΝΙΚΕΛΙΟ - <i>Ni</i>	6
1.5.1.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	7
1.5.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	8
1.5.2 ΧΑΛΚΟΣ - <i>Cu</i>	8
1.5.2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	9
1.5.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	10
1.5.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ – <i>Zn</i>	11
1.5.3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	12
1.5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	12
1.5.4 ΚΑΔΜΙΟ - <i>Cd</i>	13
1.5.4.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	14
1.5.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	15
1.5.5 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - <i>Pb</i>	15
1.5.5.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	16
1.5.5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	17
1.6 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	18

2. ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ.....	19
2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	19
2.2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	21
2.2.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΙΚΟΥ pH	21
2.2.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (EC) ΕΔΑΦΟΥΣ	21
2.2.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ($CaCO_3$) ΕΔΑΦΟΥΣ.....	21
2.2.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ.....	22
2.2.5. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΔΤΡΑ (DIETHYLO-TRIAMINO-PENTA-ACETIC ACID)	23
2.2.6. ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΙΛΙΚΟ ΝΕΡΟ (AQUA REGIA)	24
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	25
3.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019	25
3.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019.....	27
3.2.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu	29
3.2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn.....	31
3.2.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni.....	33
3.2.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb.....	34
3.2.5 ΚΑΔΜΙΟ - Cd	36
3.3 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019.....	38
3.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	38
3.3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	41
3.3.2.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu.....	41
3.3.2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn.....	43
3.3.2.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni	44
3.3.2.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb	45
3.3.2.5 ΚΑΔΜΙΟ - Cd	47
3.4 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019	48
3.4.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu	49

3.4.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - <i>Zn</i>	51
3.4.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - <i>Ni</i>	52
3.4.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - <i>Pb</i>	54
3.4.5 ΚΑΔΜΙΟ- <i>Cd</i>	56
3.5 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ - ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019	59
3.5.1 ΧΑΛΚΟΣ - <i>Cu</i>	59
3.5.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - <i>Zn</i>	60
3.5.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - <i>Ni</i>	62
3.5.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - <i>Pb</i>	63
3.5.5 ΚΑΔΜΙΟ - <i>Cd</i>	64
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	66
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67
5.1 ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67
5.2 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67
5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

	Κατάλογος Πινάκων	Σελίδα
Πίνακας 1	Φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφικών δειγμάτων δειγματοληψίας Ιουλίου	25
Πίνακας 2	Διαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Ιουλίου	28
Πίνακας 3	Ολικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Ιουλίου	28
Πίνακας 4	Διαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Νοεμβρίου	48
Πίνακας 5	Ολικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Νοεμβρίου	48

	Κατάλογος Σχημάτων	Σελίδα
	pH	26
Φυσικοχημικές Ιδιότητες Εδαφικών Δειγμάτων	Αγωγιμότητα	26
	Ανθρακικό Ασβέστιο	27
	Εδαφική Σύσταση	27
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	29, 49
Χαλκός	Ολικές Συγκεντρώσεις	30, 50
	Ποσοστό Διαθεσιμότητας	31, 50
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	31, 51
Ψευδάργυρος	Ολικές Συγκεντρώσεις	32, 52
	Ποσοστό Διαθεσιμότητας	33, 52
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	33, 53
Νικέλιο	Ολικές Συγκεντρώσεις	34, 54
	Ποσοστό Διαθεσιμότητας	34, 54
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	34, 54

	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	35, 55
Μόλυβδος	Ολικές Συγκεντρώσεις	35, 56
	Ποσοστό Διαθεσιμότητας	36, 56
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	36, 57
Κάδμιο	Ολικές Συγκεντρώσεις	37, 58
	Ποσοστό Διαθεσιμότητας	37, 58

Κατάλογος Χαρτών		Σελίδα
	pH	38
Φυσικοχημικές Ιδιότητες Εδαφικών Δειγμάτων	Αγωγιμότητα	39
	Ανθρακικό Ασβέστιο	39
	Εδαφική Σύσταση	40
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	41, 59
Χαλκός	Ολικές Συγκεντρώσεις	42, 60
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	43, 60
Ψευδάργυρος	Ολικές Συγκεντρώσεις	43, 61
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	44, 62
Νικέλιο	Ολικές Συγκεντρώσεις	45, 62
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	45, 63
Μόλυβδος	Ολικές Συγκεντρώσεις	46, 63
	Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις	47, 64
Κάδμιο	Ολικές Συγκεντρώσεις	47, 64

Κατάλογος Εικόνων		Σελίδα
Εικόνα 1	Χάρτης σημείων δειγματοληψίας Ιουλίου	19
Εικόνα 2	Χάρτης σημείων δειγματοληψίας Νοεμβρίου	20

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος υφίσταται συνεχώς αλλαγές και τροποποιήσεις εξαιτίας περιβαλλοντικών και ανθρωπογενών παρεμβάσεων. Ανάμεσα στις αλλαγές που υφίσταται, περιλαμβάνονται η ρύπανση και η μόλυνση (Χουλιάρας, 2007). Τα τελευταία χρόνια, η μεγάλη βιομηχανική ανάπτυξη, η εντατικοποίηση των γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων σε συνδυασμό με την υπέρμετρη χρήση εδαφοβελτιωτικών και φυτοπροστατευτικών, η μη ορθολογική διαχείριση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και η αλόγιστη χρήση πλαστικών υλών, που απορρίπτονται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον, οδηγούν στη ρύπανση των εδαφών, των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων και του αέρα (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Κάθε αλλοίωση της σύστασης ή της μορφής των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του εδάφους αποτελεί ρύπανση, η οποία με την σειρά της μπορεί να οδηγήσει σε απότομη και σημαντική διαταραχή της ισορροπίας των οικοσυστημάτων και γενικότερα, σε υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Συνεπώς, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχουν να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες είναι η ρύπανση των εδαφών (Zalidis et al., 2002), δεδομένου ότι το έδαφος αποτελεί σημαντικό κρίκο στην αλυσίδα της ζωής του πλανήτη (Χουλιάρας, 2007) και η διαχείρισή του εντάσσεται στο πλαίσιο της αειφόρου ανάπτυξης (Zalidis et al., 2002).

1.1 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος ιχνοστοιχεία του εδάφους περιλαμβάνει συγκεκριμένα χημικά στοιχεία (μέταλλα, αμέταλλα ή μεταλλοειδή) που βρίσκονται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ίχνη) σε αυτό. Κάποια χαρακτηρίζονται ως απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία είτε των ζωικών είτε και των φυτικών οργανισμών. Τα ιχνοστοιχεία αυτά παρουσιάζουν σημαντικό βιολογικό ενδιαφέρον και συγκεκριμένα είναι το μολυβδαίνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το σελήνιο και το χρώμιο, όπου έχει διαπιστωθεί ότι επιτελούν σημαντικές μεταβολικές λειτουργίες σε ζώντες οργανισμούς (Nordberg et al., 2002 Skordas et al., 2013, Antoniadis et al., 2019b). Αν και τα περισσότερα έχουν θετική επίδραση στους οργανισμούς, όταν οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των ανεκτών για αυτούς ορίων, θεωρούνται ως δυνητικά τοξικά (Potentially Toxic Elements - PTE) (Skordas et al., 2013), αντίθετα η έλλειψή τους οδηγεί τους

οργανισμούς σε τροφοπενίες (Γκόλια, 2003, Bradl *et al.*, 2005).

Τα ιχνοστοιχεία αρσενικό, μόλυβδος, αντιμόνιο, υδράργυρος και κάδμιο, που ανιχνεύονται στο έδαφος, δεν είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία των ζώντων οργανισμών. Όταν εισέρχονται στους οργανισμούς ζώων, φυτών και ανθρώπων μπορούν να δημιουργήσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία τους, προκαλώντας τοξικότητες (Γκόλια, 2003, Bradl *et al.*, 2005), ακόμα και όταν οι οργανισμοί εκτεθούν σε συγκεντρώσεις έστω ελαφρώς υψηλότερες των ανεκτών ορίων τους (Antoniadis *et al.*, 2019b).

Κάποια από τα ιχνοστοιχεία, καλούνται και "βαρέα μέταλλα" εξαιτίας της μεταλλικής τους φύσης και του υψηλού ειδικού βάρους τους, το οποίο είναι μεγαλύτερο από 5g/cm^3 (Antoniadis *et al.*, 2019b). Ενώ ο Phipps το 1981 όριζε ότι για να θεωρηθεί κάποιο ιχνοστοιχείο ως βαρύ μέταλλο πρέπει να χαρακτηρίζεται από ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 6g/cm^3 (Phipps, 1981). Εν τούτοις, ο όρος "βαρέα μέταλλα" αμφισβητείται από ορισμένους ερευνητές (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Παρ' όλα αυτά, κάποια από τα στοιχεία παρουσιάζουν σημαντικό βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον (Γκόλια, 2003).

1.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη, με επικίνδυνες και σε πολλές περιπτώσεις, καταστροφικές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Wang & Chen, 2006), ειδικότερα σε καλλιεργούμενες εκτάσεις που γειτνιάζουν με βιομηχανικές περιοχές (Antoniadis *et al.*, 2019a). Διότι τα βαρέα μέταλλα παραμένουν στο έδαφος αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα και προκαλούν τοξικότητα στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς, εάν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα επιτρεπόμενα όρια (Antoniadis *et al.*, 2017). Τα βαρέα μέταλλα δεν ανασυντίθενται, ούτε διασπώνται, παρά μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες, μεταβάλλονται σε κάποιες χημικές μορφές τους, ανόργανες ή οργανικές (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), για παράδειγμα, είτε ενώνονται με οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια, είτε ενώνονται με νεκρή οργανική ύλη (Bradl *et al.*, 2005).

1.2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η ύπαρξη και συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να επηρεαστεί από φυσικές καθώς και από ανθρωπογενείς πηγές. Η διάβρωση και η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων εξαιτίας κλιματικών συνθηκών (κατακρημνίσεις, άνεμοι, ηλιακή ακτινοβολία) (Κουκουλάκης κ.ά., 2018) και ηφαιστειακών εκρήξεων (Cangemi *et al.*, 2017) αποτελούν φυσικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, λόγω αλληλεπίδρασης λιθόσφαιρας, ατμόσφαιρας και υδρόσφαιρας (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Πολλές φορές όμως τείνουν να συγκεντρώνονται σε επίπεδα μεγαλύτερα των ανώτερων επιτρεπτών ορίων (Golia *et al.*, 2008). Οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων στο έδαφος που προέρχονται από μη ανθρωπογενείς πηγές δεν μπορούν να κανονικοποιηθούν, σε αντίθεση με τις ανθρωπογενείς πηγές που θα πρέπει να τεθούν υπό αυστηρό καθεστώς ελέγχου (Cangemi *et al.*, 2017).

1.2.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις επηρεάζουν σημαντικά την ύπαρξη και την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Σε περιοχές όπου παρατηρούνται πολλαπλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες για δεκαετίες, αυξάνεται η πιθανότητα ύπαρξης στοιχείων που δεν θα υπήρχαν εκεί σε διαφορετική περίπτωση (Antoniadis *et al.*, 2019a). Η περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα αποτελεί σοβαρή οικοτοξικολογική απειλή σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω της αυξημένης χρήσης των βαρέων μετάλλων σε μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Τα βαρέα μέταλλα, λόγω των ποικίλων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανική παραγωγή μηχανημάτων, ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών, οικιακών συσκευών, καταλυτών οχημάτων, κατασκευή και χρήση πυρομαχικών, παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων, γεωργικών φαρμάκων και εδαφοβελτιωτικών (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Η χρήση εδαφοβελτιωτικών συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών σε γεωργικά εδάφη, εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους από τις βιομηχανίες παραγωγής (Skordas *et al.*, 2013). Στα ανόργανα λιπάσματα και συγκεκριμένα στα φωσφορικά ανιχνεύονται συγκεντρώσεις καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού (Bradl *et al.*, 2005). Ακόμη η χρήση φυτοπροστατευτικών (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα) στη γεωργική πρακτική προκαλεί αύξηση των

συγκεντρώσεων των στοιχείων χαλκού, χρωμίου, αρσενικού, μαγγανίου, μολύβδου και ψευδαργύρου σε επιφανειακά εδάφη, διότι εμπεριέχονται στα σκευάσματα ενώσεις των παραπάνω στοιχείων (Skordas *et al.*, 2013). Σε κάποιες περιπτώσεις γεωργικών καλλιεργειών, ως εδαφοβελτιωτικό χρησιμοποιείται ιλύς που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό αστικών ή/και βιομηχανικών περιοχών. Σε ιλύ από βιομηχανικές περιοχές είναι πιθανό να εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Γκόλια, 2003).

Για την παραγωγή όλων των προϊόντων που αναφέρθηκαν, παράγονται επίσης και πολλά παραπροϊόντα. Ακόμη, οι επιπτώσεις στο περιβάλλον επιβαρύνονται όταν συμβαίνει συνδυασμός ανθρωπογενών και φυσικών πηγών ρύπανσης, για παράδειγμα, όταν συνυπάρχουν η απαιτούμενη επεξεργασία ορυκτών, η διάβρωση των πετρωμάτων εξαιτίας των κατακρημνίσεων και των υψηλών θερμοκρασιών λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, η αιολική δραστηριότητα και η συνεχώς αυξανόμενη κίνηση των οχημάτων που καταναλώνουν υγρά καύσιμα, με αποτέλεσμα να εισέρχονται ευκολότερα και ταχύτερα τα βαρέα μέταλλα στο οικοσύστημα, να ρυπαίνουν τα νερά χερσαίων υδατοσυλλογών και θαλασσών, να ρυπαίνουν το έδαφος και κατ' επέκταση τα ζωικά και φυτικά είδη που διαβιούν στο ρυπασμένο οικοσύστημα, κάποια από τα οποία αποτελούν τροφή για το ανθρώπινο είδος (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

1.2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους επηρεάζουν σημαντικά την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων σε αυτό (Thompson and Maguire, 1993, Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Η κινητικότητά τους εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις ιδιότητες του εδάφους, όπως η τιμή του pH, που στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται από 4 μέχρι 8,5, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το ποσό και το είδος της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος, η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, η ποσότητα των ανθρακικών αλάτων που περιέχονται, το ποσό και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου που υπάρχουν, καθώς και τα ορυκτά της αργίλου που περιέχονται στο έδαφος. Τα μεταλλικά κατιόντα γενικά είναι περισσότερο ευκίνητα σε όξινες συνθήκες (Γκόλια, 2003, Massas *et al.*,

2009). Για παράδειγμα, σε πολύ όξινα εδάφη, παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση διαθέσιμου καδμίου (Golia *et al.*, 2008).

1.3 ΑΣΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Στις περιοχές με αυξημένη αστικοποίηση και έντονη βιομηχανική δραστηριότητα προκαλείται αύξηση των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, όπως σε αέρα, έδαφος, χερσαίες και θαλάσσιες υδατοσυλλογές. Η ρύπανση σε αστικούς ιστούς οφείλεται κυρίως στις εξατμίσεις των οχημάτων, σε ανεξέλεγκτες αποβολές αερολυμάτων από τις βιομηχανίες και βιοτεχνίες, σε δραστηριότητες όπως λειτουργία ορυχείων και χυτηρίων κα. Η εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα μπορεί να προσδιοριστεί από το βαθμό ρύπανσης του εδάφους (Golia *et al.*, 2008). Τα παραπάνω, οδήγησαν στην ανάγκη ανάπτυξης και εφαρμογής κατάλληλων τεχνικών βελτίωσης των ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, με στόχο την ελαχιστοποίηση του ρυπαντικού φορτίου σε επιτρεπτά επίπεδα (Zalidis *et al.*, 2002).

Σε πολλές βιομηχανικές περιοχές παρατηρείται το φαινόμενο πολλαπλής ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. Σε περιπτώσεις πολυστοιχειακής ρύπανσης, η ύπαρξη πολλών στοιχείων ταυτόχρονα στο έδαφος προκαλεί σωρευτικά προβλήματα στους ζώντες οργανισμούς ενός οικοσυστήματος από την ύπαρξη οποιουδήποτε μεμονωμένου στοιχείου (Antoniadis *et al.*, 2019a). Η πολυστοιχειακή ρύπανση μπορεί επίσης να μειώσει τα όρια αντοχής της έκθεσης των οργανισμών στα βαρέα μέταλλα (Antoniadis *et al.*, 2017).

1.4 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Τα βαρέα μέταλλα λόγω της μη βιοαποικοδομήσιμης και ανθεκτικής φύσης τους, προκαλούν ρύπανση στο έδαφος και το νερό και σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των ζώντων οργανισμών (Saxena *et al.*, 2019). Οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων από ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη μπορούν να προέλθουν είτε μέσω της κατανάλωσης τροφίμων από ρυπασμένη γεωργική καλλιέργεια, είτε μέσω άμεσης έκθεσης του δέρματος (Κουκουλάκης κ.ά., 2018) με το ρυπασμένο έδαφος από τους υπαλλήλους εργοστασίων ή τους καλλιεργητές της γης (Antoniadis *et al.*, 2019a), είτε με την εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων των τοξικών στοιχείων της

ατμόσφαιρας, είτε με την πόση ρυπασμένου ύδατος και με την οφθαλμική επαφή (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα δημιουργούν φαινόμενα βιολογικής συσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα, όπου μπορεί να είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Μέσω της τροφικής αλυσίδας, οι ρυπογόνες ουσίες μεταφέρονται από τα κατώτερα τροφικά επίπεδα στα ανώτερα και η σταδιακή συσσώρευσή τους είναι τόσο μεγαλύτερη όσο το τροφικό επίπεδο είναι υψηλότερο. Σε ό, τι αφορά το μόλυβδο, το κάδμιο, τον χαλκό και τον ψευδάργυρο, η ύπαρξη των μετάλλων αυτών στο έδαφος και κατ' επέκταση στα εδάφιμα μέρη των φυτών προκαλεί αθροιστική δράση, καθώς η παρουσία του ενός σε ένα τρόφιμο μειώνει τα όρια αντοχής στα υπόλοιπα στοιχεία, κυρίως σε ό, τι αφορά παιδιά και έγκυες γυναίκες (Andrade *et al.*, 2017).

Μπορεί ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα να είναι εν δυνάμει καρκινογόνα (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), μεταλλαξιογόνα και τερατογόνα για τους οργανισμούς. Μπορούν επίσης να δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες και να προκαλούν αναπτυξιακές (Saxena *et al.*, 2019) και νευρολογικές διαταραχές (Andrade *et al.*, 2017) και επομένως η απομάκρυνσή τους από το φυσικό περιβάλλον είναι ζωτικής σημασίας για την μείωση της έκθεσης σε αυτά (Saxena *et al.*, 2019).

Η έκθεση των ανθρώπων στα βαρέα μέταλλα προκαλεί πολυεπίπεδες συνέπειες, οικονομικές, περιβαλλοντικές και κοινωνικές. Τελικά, ένα σημαντικό μεγάλο τμήμα του ανθρώπινου πληθυσμού της γης διαβιεί σε συνθήκες αυξημένης συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων. Το γεγονός αυτό δεν χαρακτηρίζει μόνο τις αναπτυσσόμενες χώρες, αλλά και τις αναπτυγμένες (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), σε συνδυασμό και με πλημμελή εφαρμογή της νομοθεσίας, που ορίζει ανά χώρα τα επιτρεπόμενα επίπεδα των τοξικών βαρέων μετάλλων που θα πρέπει να ανιχνεύονται στο έδαφος, στο νερό, στον αέρα, στα προϊόντα διατροφής και αλλού (Antoniadis *et al.*, 2019b).

1.5 ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΑΝΑΛΥΘΗΚΑΝ

1.5.1 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni

Το νικέλιο, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων είναι μέταλλο και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των Στοιχείων Μετάπτωσης. Ο ατομικός του

αριθμός είναι 28 και το ατομικό του βάρος είναι 58,69g/mol και έχει θερμοκρασία τήξης 1455°C και θερμοκρασία βρασμού 2913°C (<https://periodictable.com>).

Το νικέλιο εμφανίζεται σαν χημικό στοιχείο με σθένη 2⁺ και 3⁺. Σχηματίζει πολλές ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Οι οργανικές ουσίες συγκρατούν πολύ ισχυρά το νικέλιο (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Από τις ενώσεις του, που παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον, σταθερές είναι μόνο οι δισθενείς, από τις οποίες σημαντικότερες είναι: το *οξειδίο του νικελίου*, που χρησιμοποιείται κυρίως στην κεραμική και στην υαλουργία, το *χλωριούχο νικέλιο*, που χρησιμοποιείται στη γαλβανοπλαστική και το *νιτρικό νικέλιο* που χρησιμοποιείται ως καταλύτης (National Center for Biotechnology Information, 2019).

Το νικέλιο σχηματίζει έγχρωμα σύμπλοκα άλατα. Στη μεταλλική του κατάσταση 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 βρίσκει εφαρμογή και ως καταλύτης στη χημική βιομηχανία των υδρογονώσεων. Επιπλέον, 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 από μόλυβδο, αντικαθιστώντας τον ολοκληρωτικά. (National Center for Biotechnology Information, 2019).

1.5.1.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Το νικέλιο στη λιθόσφαιρα απαντάται σε σχετική αφθονία. Βρίσκεται και στον πυρήνα της γης. Επίσης, στην ύπαρξη του νικελίου στη γη έχουν συμβάλει και οι μετεωρίτες. Είναι σιδηρόφιλο στοιχείο και ενώνεται εύκολα με τον σίδηρο, αλλά και το θείο. Βασική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με νικέλιο αποτελεί η αποσάθρωση πυριγενών πετρωμάτων (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Το νικέλιο στην περιοχή του Βόλου, βρίσκεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην λιθόσφαιρα (Antoniadis *et al.*, 2019a).

Στην ύπαρξη του νικελίου ή όχι σε κάποιο έδαφος συμβάλλει η περιεκτικότητα του μητρικού πετρώματος, η εν γένει σύσταση του εδάφους, για παράδειγμα η παρουσία ανόργανων ή οργανικών κolloειδών, καθώς και οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις, όπως η μακροχρόνια χρήση ιλύος σαν εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες. Η μέση τιμή περιεκτικότητας νικελίου στο έδαφος είναι 20mg/kg. (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Οι δυσμενείς επιπτώσεις του νικελίου στο έδαφος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητα προσρόφησης του από το έδαφος, που συγκρατεί τα κατιόντα του νικελίου. Οι συνθήκες συγκράτησης του νικελίου από το έδαφος και η βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά επηρεάζονται από την υφή του εδάφους η οποία προσδιορίζεται από τα επίπεδα της αργίλου, την περιεκτικότητά του σε οργανική ύλη, το pH, την ορυκτολογική του φάση, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και την παρουσία των ορυκτών του νικελίου (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

1.5.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Για την μελέτη των επιπτώσεων του νικελίου στην ανθρώπινη υγεία, οι επιστήμονες εστιάζονται κυρίως στους εργαζόμενους στις βιομηχανίες παραγωγής που χρησιμοποιούν νικέλιο. Οι εργαζόμενοι αυτοί εμφανίζουν υψηλότερο κίνδυνο καρκίνου του αναπνευστικού συστήματος λόγω εισπνοής της σκόνης (Schaumlöffel, 2012) και των αναθυμιάσεων του μετάλλου (Sutherland and Costa, 2002). Στον γενικό πληθυσμό η πιθανότερη επίπτωση του νικελίου στην υγεία σχετίζεται με την άμεση επαφή του δέρματος με το μέταλλο (πχ κοσμήματα, κέρματα) που προκαλεί αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής (Schaumlöffel, 2012). Άλλος τρόπος εισόδου νικελίου στο ανθρώπινο σώμα είναι το κάπνισμα, καθώς ο καπνός, ως φυτό, έχει την ικανότητα να δεσμεύει νικέλιο από το έδαφος. Επίσης, η χρήση μαγειρικών σκευών από ανοξείδωτο ατσάλι, που περιέχει νικέλιο, συμβάλει στην αυξημένη πρόσληψη ιόντων νικελίου (Sutherland and Costa, 2002).

1.5.2 ΧΑΛΚΟΣ - Cu

Ο χαλκός, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων είναι μέταλλο και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των Στοιχείων Μετάπτωσης. Ο ατομικός του

αριθμός είναι 29 και το ατομικό του βάρος είναι 63,546g/mol. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6°C και θερμοκρασία βρασμού 2562°C (<https://periodictable.com>). Ο χαλκός απαντάται στη φύση με τη μορφή μίγματος δύο σταθερών ισοτόπων, του ⁶³Cu (63,09%) και του ⁶⁵Cu (30,91%). Ο χαλκός δεν είναι πολύ ενεργός χημικά (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Ο χαλκός ανάλογα με την ένωση στην οποία εμφανίζεται χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές. Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι οι εξής: Το *οξείδιο του χαλκού*, το οποίο 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 διαφόρων υγειονομικής σημασίας μικροοργανισμών. Το *οξείδιο του δισθενούς χαλκού*, βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία γυαλιού και σμάλτου, καθώς τους προσδίδει γαλαζοπράσινους χρωματισμούς. Ο *θειικός χαλκός*, χρησιμοποιείται στη γεωργία, αλλά και ως αντίδοτο στις δηλητηριάσεις από φώσφορο. Ο *αρσενικόδης χαλκός*, χρησιμοποιείται ως χρώμα αλλά και ως αντιπαρασιτικό (National Center for Biotechnology Information, 2019).

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 στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία (λόγω εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας), με κύριες εφαρμογές του στα καλώδια, σύρματα, ηλεκτροκινητήρες, συνδέσεις, σωλήνες, κ.α. (National Center for Biotechnology Information, 2019).

1.5.2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Ο χαλκός είναι ευρέως διαδεδομένος στη φύση, όπου στο φλοιό της γης βρίσκεται σε ορυκτά βασαλτικής λάβας, γρανίτες και σαν προϊόν αναγωγής άλλων ορυκτών (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), Ο χαλκός στα εδάφη εμφανίζεται κυρίως σε ηφαιστειογενή και ασβεστολιθικά πετρώματα, με μέση περιεκτικότητα από 5 έως 20mg/kg πετρώματος (Γκόλια, 2003), ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η μέση περιεκτικότητα των πετρωμάτων στο φλοιό κυμαίνεται από 25 έως 50mg/kg, ανάλογα

με το είδος, την περιεκτικότητα του ορυκτού καθώς και τις κλιματικές συνθήκες (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Η ρύπανση του εδάφους από χαλκό οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, που εισέρχονται στο περιβάλλον σε ποικίλες ποσότητες. Από τις ανθρωπογενείς πηγές, σημαντικότερες είναι η εξόρυξη από τα μεταλλεία, η λειτουργία χυτηρίων, η παραγωγή πολλών βιομηχανικών προϊόντων, η χρησιμοποίηση ιλύος και περιττωμάτων ζώων στη γεωργία, η αλόγιστη εφαρμογή γεωργικών φαρμάκων (πχ μυκητοκτόνα) και λιπασμάτων, η χρήση χαλκούχων φυραμάτων στην κτηνοτροφία, η εκτεταμένη χρήση προϊόντων για συντήρηση ξυλείας, η καύση γαιάνθρακα, η απόρριψη χωρίς επεξεργασία στερεών αποβλήτων, η εφαρμογή ορυκτού αλατιού στους δρόμους το χειμώνα, κα (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Άλλη πηγή εισόδου του χαλκού είναι η ατμοσφαιρική απόθεση, η οποία είναι αποτέλεσμα της βιοσυσσώρευσης και της έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας, που προκύπτει από την ευρύτατη χρήση του (Γκόλια, 2003).

Η κινητικότητα του χαλκού στο έδαφος εξαρτάται από τη χημική του μορφή και τις χημικές ιδιότητες του εδάφους. Η κατανομή του στα εδάφη εξαρτάται από το pH, την περιεκτικότητα των εδαφών σε σίδηρο και μαγγάνιο, τη συγκέντρωση των άλλων βαρέων μετάλλων και την παρουσία ή όχι οργανικής ύλης, η οποία επηρεάζει και το βαθμό τοξικότητάς του (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

1.5.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο χαλκός αποτελεί μέταλλο υψηλής σημασίας για τον άνθρωπο. Αντιπροσωπεύει το τρίτο πιο άφθονο απαραίτητο μεταβατικό μέταλλο στους ανθρώπινους οργανισμούς και αποθηκεύεται κυρίως στον εγκέφαλο και στο ήπαρ. Συμμετέχει σε πολλά ενζυμικά συστήματα και επιτελεί φυσιολογικές λειτουργίες, όπως μεταβολισμός ενέργειας, παράγοντας αιμοποίησης σε συνεργασία με τον σίδηρο, πήξη του αίματος και αντιοξειδωτική άμυνα. Αλλά η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε υψηλές δόσεις μπορεί να είναι επιβλαβής. Η τοξικότητα από χαλκό σε άτομα χωρίς γενετική προδιάθεση είναι σπάνια. Οξεία τοξικότητα μπορεί να παρατηρηθεί σε άτομα μετά από κατάποση μεγάλης ποσότητας χαλκού είτε τυχαία (ατύχημα) είτε λόγω αυτοκτονικής τάσης. 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, η χρόνια έκθεση σε μεγάλες ποσότητες χαλκού, μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις και εν τέλει ανεπάρκεια στο ήπαρ ή στους νεφρούς, νευρικό σύστημα και σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσει ακόμη και στο θάνατο (Bulcke *et al.*, 2017).

1.5.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ – Zn

Ο ψευδάργυρος, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων είναι μέταλλο και ανήκει στα Στοιχεία Μετάπτωσης. Ο ατομικός του αριθμός είναι 30 και το ατομικό του βάρος είναι 65,38g/mol. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,53°C και θερμοκρασία βρασμού 907°C (<https://periodictable.com>). Ο ψευδάργυρος είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο της γης (Bradl *et al.*, 2005).

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ευρύτατα στην βιομηχανία για την παραγωγή ποικιλίας προϊόντων και είναι το 4ο στοιχείο μεταξύ των μετάλλων που χρησιμοποιούνται περισσότερο σε διάφορες εφαρμογές της καθημερινής ζωής του ανθρώπου (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Όσο αφορά την γεωργική καλλιέργεια, περιέχεται σε βελτιωτικά εδαφών και σε φυτοπροστατευτικά (Bradl *et al.*, 2005). Με την στοιχειακή του μορφή χρησιμοποιείται ως προστατευτική κάλυψη άλλων μετάλλων, όπως είναι ο σίδηρος, για την κατασκευή πλακών ανθεκτικών στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες, ως αναγωγικό μέσο σε χημικές αντιδράσεις, συμμετέχει στο σχηματισμό κραμάτων (National Center for Biotechnology Information, 2019), χρησιμοποιείται ως συντηρητικό ξυλείας (Bradl *et al.*, 2005), σε προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανίας, σε βιομηχανίες ελαστικών, σε παραγωγή μπαταριών, οικιακών συσκευών, σε φαρμακευτικά σκευάσματα (πούδρες, αλοιφές, αντισηπτικά), στην αεροναυπηγική, κα (Bradl *et al.*, 2005, Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει διάφορους τύπους ενώσεων, αντιδρά μέτρια με άλλα μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά βαρέα μέταλλα, αντιδρά επίσης με ανόργανα και οργανικά οξέα και έχει ισχυρές αναγωγικές ιδιότητες (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Οι ενώσεις που σχηματίζονται είναι: *οξειδία του ψευδαργύρου*, που χρησιμοποιούνται

στην παρασκευή χρωμάτων, στη βιομηχανία συνθετικών ελαστικών, αλλά και στα καλλυντικά ως στυπτικό και απολυμαντικό. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των χρωστικών και στα χημικά εργαστήρια ως καταλύτης κατά την επεξεργασία μάλλινων ινών. Ο θειούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως λευκό χρωστικό, με υψηλή μάλιστα ικανότητα επικάλυψης (National Center for Biotechnology Information, 2019).

1.5.3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η παρουσία του ψευδάργυρου στα εδάφη προέρχεται είτε γεωχημικά ως στοιχείο της λιθόσφαιρας, είτε μέσω της ατμοσφαιρικής απόθεσης, είτε εξαιτίας της εισόδου του μέσω ανθρωπογενών παρεμβάσεων με την χρήση εδαφοβελτιωτικών και φυτοπροστατευτικών, καθώς και με την χρήση ιλύος των βιολογικών καθαρισμών (Γκόλια, 2003), διεργασιών εξόρυξης και τήξης (Bradl *et al.*, 2005) και εξαιτίας άλλων πηγών κυρίως βιομηχανικής φύσης. Όσον αφορά την γεωχημική του προέλευση, η μέση ολική περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στο φλοιό της γης είναι 70mg/kg ξηρού βάρους, ενώ η μέση τιμή αναφοράς του ψευδαργύρου του εδάφους της εύκρατης υγρής ζώνης της Ευρώπης, χωρίς την ύπαρξη ανθρωπογενών παρεμβάσεων είναι 28mg/kg (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Η ατμοσφαιρική ύπαρξη του ψευδαργύρου προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων (γαιάνθρακας, λιγνίτης, πετρέλαιο) (Γκόλια, 2003), από τις βιομηχανίες πρωτογενούς και δευτερογενούς παραγωγής ψευδαργύρου (Κουκουλάκης κ.ά., 2018) και από τις ηφαιστειακές εκρήξεις (Cangemi *et al.*, 2017), όπου μέσω των κατακρημνίσεων εναποτίθεται στα χερσαία οικοσυστήματα και συσσωρεύεται στο έδαφος και στα φυτά.

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το pH, η περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), το οργανικό υλικό και ο τύπος του εδάφους (Bradl *et al.*, 2005).

1.5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο ψευδάργυρος αποτελεί αναγκαίο ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη του ανθρώπινου οργανισμού, καθώς είναι απαραίτητος για τη λειτουργία πολυάριθμων

μεταλλοενζύμων (Γκόλια, 2003, Bradl *et al.*, 2005), για την λειτουργία της γεύσης, της οσμής και για την επούλωση των τραυμάτων (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Η έλλειψη ψευδαργύρου συνήθως είναι αποτέλεσμα ανεπαρκούς διατροφικής πρόσληψης, ειδικά σε περιόδους ανάπτυξης του ανθρώπινου οργανισμού, εγκυμοσύνης και θηλασμού. Τα κλινικά συμπτώματα ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν δερματίτιδα, αναιμία, πλημμελή επούλωση τραυμάτων και νευροφυσιολογικές διαταραχές. Η τοξικότητα ψευδαργύρου στους ανθρώπους είναι σπάνια. Η σημασία της τοξικότητάς του καθορίζεται από τη χημική ένωση στην οποία εμφανίζεται (Bradl *et al.*, 2005).

1.5.4 ΚΑΔΜΙΟ - Cd

Το κάδμιο, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων είναι μέταλλο και ανήκει στην ομάδα των Στοιχείων Μετάπτωσης. Ο ατομικός του αριθμός είναι 48 και το ατομικό του βάρος είναι 112,41g/mol και έχει θερμοκρασία τήξης 321,07°C και θερμοκρασία βρασμού 767°C (<https://periodictable.com>).

Το κάδμιο, όπως και ο ψευδάργυρος, σχηματίζει δισθενή κατιόντα και εμφανίζεται στη φύση σε διάφορες ενώσεις από τις οποίες μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το *θειούχο κάδμιο*, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή κίτρινου χρώματος. Στη στοιχειακή του μορφή, το κάδμιο έχει την ικανότητα να δεσμεύει νετρόνια και γι' αυτό χρησιμοποιείται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες για τη ρύθμιση της ταχύτητας των πυρηνικών αντιδράσεων. Το κάδμιο επίσης σχηματίζει ευδιάλυτα κράματα, ενώ μπορεί να αντικαταστήσει τον ψευδάργυρο στις επικαταλάσεις, για την επικάλυψη του σιδήρου ή άλλων μετάλλων (επικαδμίωση-ηλεκτρολυτική επίστρωση), με σκοπό την προστασία τους από τη διάβρωση (μεγάλη εφαρμογή στην αεροναυπηγική). Χρησιμοποιείται επίσης, ως σταθεροποιητής πλαστικών, στην παραγωγή γεωργικών φαρμάκων και γεωργικών λιπασμάτων και στην κατασκευή ηλεκτρικών συσσωρευτών (μπαταρίες καδμίου-νικελίου και ηλεκτρόδια) οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πλειάδα εφαρμογών, εξαιτίας του μικρού τους βάρους (National Center for Biotechnology Information, 2019). Η χρήση καδμίου στη βιομηχανική παραγωγή έχει την τάση να μειώνεται σε παγκόσμια κλίμακα, εξαιτίας των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση του (Bradl *et al.*, 2005).

1.5.4.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η μέση περιεκτικότητα στον στερεό φλοιό της γης είναι περίπου 0,2mg/kg, (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), ενώ σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές, η μέση περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε κάδμιο προσδιορίζεται από 0,1 έως 11mg/kg πετρώματος και εξαρτάται από το είδος του πετρώματος (Γκόλια, 2003). Η μέση συγκέντρωσή του στα επιφανειακά εδάφη είναι 0,53mg/kg, ενώ κάθε άλλη τιμή μεγαλύτερη από αυτή έχει ανθρωπογενή προέλευση (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Απαντάται κυρίως σε ιζηματογενή, ηφαιστειακά και σχιστολιθικά πετρώματα. Η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του εντοπίζεται σε ιζηματογενή πετρώματα (Γκόλια, 2003). Από γεωχημικής άποψης, το κάδμιο βρίσκεται πάντα ενωμένο με τον ψευδάργυρο και η αναλογία ψευδαργύρου:καδμίου κυμαίνεται από 27:1 ως 7000:1. (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Το κάδμιο του εδάφους προέρχεται από αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών, από ατμοσφαιρικές αποθέσεις, από εισροές μέσω των γεωργικών καλλιεργειών (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), από τη χρήση της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό (Bradl *et al.*, 2005), από μεταλλουργικά και μεταλλευτικά απορρίμματα, από βιομηχανικά και αστικά υγρά και στερεά απόβλητα και από διάφορες άλλες πηγές, όπως είναι απορρίμματα ορυχείων, δράση ηφαιστειών, κα (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Η συγκέντρωση καδμίου στον αέρα ποικίλει μεταξύ αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών περιοχών. Η μικρότερη συγκέντρωση στον αέρα εμφανίζεται πάνω από αγροτικές περιοχές από 1 έως 6ng/m³, ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζεται πάνω από βιομηχανικές περιοχές και ειδικά πάνω από βιομηχανίες επιμετάλλωσης φτάνοντας τα 11000ng/m³. Στα καλλιεργούμενα εδάφη των αγροτικών περιοχών ανιχνεύονται μεγάλες συγκεντρώσεις καδμίου, λόγω της ύπαρξης του στοιχείου αυτού στα φωσφορικά λιπάσματα (Γκόλια, 2003).

Το κάδμιο όπως και όλα τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται, κυρίως σε αστικά περιβάλλοντα με τον άνεμο από περιοχές που βρίσκονται κοντά σε ορυχεία, χυτήρια, βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, παραγωγής χάλυβα και χρωμάτων, από σημεία καύσης ορυκτών και υγρών καυσίμων, καύσης στερεών αποβλήτων, κυρίως πλαστικών, από σημεία καταστροφής μπαταριών νικελίου-καδμίου, από πυρκαγιές,

και από άλλες πηγές (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Από τα σημεία αυτά το κάδμιο εναποτίθεται με τις κατακρημνίσεις στο έδαφος και στις χερσαίες και θαλάσσιες υδατοσυλλογές, (Bradl *et al.*, 2005) από όπου εισχωρεί στα ενδημικά και καλλιεργούμενα φυτά και μετά στα ζώα μέσω της τροφικής αλυσίδας (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Εκτός από το κάδμιο που περιέχεται στο νερό των κατακρημνίσεων, εμπεριέχεται και στα υδατικά απόβλητα των ορυχείων, τα οποία απορρίπτονται χωρίς επεξεργασία στο έδαφος (Bradl *et al.*, 2005). Το κάδμιο έχει την ιδιότητα να μην μετακινείται εύκολα μέσα στο έδαφος και ως εκ τούτου να συσσωρεύεται στα επιφανειακά στρώματα (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

1.5.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Το κάδμιο δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο ή ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι πολύ τοξικό σε φυτά και ζώα (Γκόλια, 2003). Το στοιχείο αυτό διαλυτοποιείται εύκολα σε οργανικά οξέα, ενώ η σκόνη και οι υδρατμοί του είναι πολύ τοξικοί (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Στους ανθρώπους το κάδμιο επηρεάζει τον μεταβολισμό του ασβεστίου, της βιταμίνης D και του κολλαγόνου και προκαλεί οστεοπόρωση, λόγω αυξημένης αποβολής ασβεστίου από τα ούρα. Η μακροχρόνια εισπνοή και λήψη από του στόματος καδμίου επηρεάζουν την υγεία των νεφρών και των πνευμόνων, με αποτέλεσμα εμφάνιση πρωτεϊνουρίας, διαταραχές νεφρικής λειτουργίας και πνευμονικό εμφύσημα. Ειδικότερα, οι καπνιστές επιβαρύνονται με επιπλέον ποσότητες καδμίου, γιατί ο καπνός, ως φυτό, συγκρατεί το κάδμιο του εδάφους. Γενικά, το κάδμιο μεταφέρεται στα καλλιεργούμενα φυτά από το έδαφος και προκαλεί αυξημένη έκθεση του μετάλλου αυτού στον γενικό πληθυσμό (Bradl *et al.*, 2005).

1.5.5 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb

Ο μόλυβδος, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων είναι μέταλλο και ανήκει σε Κύρια ομάδα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 82 και το ατομικό του βάρος είναι 207,2g/mol. Έχει θερμοκρασία τήξης 327,5°C και θερμοκρασία βρασμού 1749°C (<https://periodictable.com>). Ο μόλυβδος απαντάται κυρίως ως ιόν με τη μορφή του Pb²⁺, αλλά και ως Pb⁴⁺ (Γκόλια, 2003).

Ο μόλυβδος είναι γνωστός από την αρχαιότητα. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία εξαιτίας κυρίως των χημικών ιδιοτήτων του, όπως χαμηλή θερμοκρασία τήξης, ελαστικότητα, κακή αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα στη διάβρωση και συνδέεται εύκολα με άλλα μέταλλα για σχηματισμό κραμάτων (Caito and Aschner, 2017). Τα κράματα που σχηματίζει είναι αυτά του *μολύβδου-κασσιτέρου*, που χρησιμοποιείται για συγκολλήσεις, *μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου*, που χρησιμοποιούνταν παλιότερα για τυπογραφικά στοιχεία και *μολύβδου-αρσενικού*, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή κυνηγετικών σκαγιών και εκρηκτικών υλών (National Center for Biotechnology Information, 2019). Επίσης, χρησιμοποιείται ως επικάλυμμα προστασίας από την ραδιενέργεια και άλλες ακτινοβολίες, κατασκευή αγωγών, μπαταριών, καλωδίων, νομισμάτων, γεωργικών φαρμάκων και παραγωγή πλαστικών (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Επίσης κατά το παρελθόν χρησιμοποιούνταν ως πρόσθετο σε υγρά καύσιμα, κυρίως στη βενζίνη (Bradl *et al.*, 2005).

Οι κύριες ενώσεις του μολύβδου είναι: το *μίνιο ή οξειδίο μεικτό* που χρησιμοποιείται για αντιοξειδωτικά βερνίκια, ο *λιθάργυρος* με εφαρμογές στην υαλουργία και στην κεραμική, το *θασικό ανθρακικό* (λευκό μολύβδου) που χρησιμοποιείται ως λευκό χρώμα για βερνίκια ο *τετρααιθυλικός μόλυβδος* ο οποίος είναι εξαιρετικά δηλητηριώδης και χρησιμοποιείται ως αντιεκτονωτικό. (National Center for Biotechnology Information, 2019)

1.5.5.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε μη ρυπασμένα εδάφη είναι μικρότερες από 20mg/kg (Γκόλια, 2003), ενώ άλλοι ερευνητές προσδιορίζουν τη μέση σύνθεση του φλοιού της γης σε μόλυβδο να είναι 16mg/kg (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Στη λιθόσφαιρα ο μόλυβδος τείνει να συγκεντρώνεται σε ορυκτά που περιέχουν πυρίτιο και σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο (Γκόλια, 2003). Η κατανομή του μολύβδου στο έδαφος επηρεάζεται από το τοπογραφικό ανάγλυφο, το είδος του μητρικού πετρώματος, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τα οξείδια αργιλίου και σιδήρου (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), τα οργανικά και ανόργανα συστατικά του εδάφους (Bradl *et al.*, 2005), την βιολογική ενεργότητα των μικροοργανισμών και την θερμοκρασία. Η ακινητοποίηση του μολύβδου στο

έδαφος με τον μηχανισμό της προσρόφησης, δεν επιτρέπει εύκολα την κίνηση του μετάλλου προς υπόγειους υδροφορείς (Κουκουλάκης κ.ά., 2018).

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μία από τις σημαντικότερες εισροές στον βιογεωχημικό κύκλο του μολύβδου και μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και σε απομακρυσμένα οικοσυστήματα (Bradl *et al.*, 2005). Όμως υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, παραγωγής ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών, μπαταριών κ. Το στοιχείο αυτό εμφανίζει πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής στο περιβάλλον και εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, διότι παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με την μικροβιακή δράση (Γκόλια, 2003).

1.5.5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο μόλυβδος δεν αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ιδιαίτερα τοξικός σε φυτά και ζώα (Γκόλια, 2003, Caito and Aschner, 2017). Όσον αφορά τα ζώα, τα ψάρια και την άγρια φύση, ο μόλυβδος αποτελεί μια μη ειδική τοξική ουσία, η οποία αναστέλλει πολλές ενζυμικές δραστηριότητες. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στο σώμα για όλη τη διάρκεια της ζωής του ατόμου, ενώ απελευθερώνεται και αποβάλλεται πολύ αργά. Η δηλητηρίαση είναι δοσοεξαρτώμενη και συσσωρευτική. Ο τρόπος που εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα ο μόλυβδος εξαρτάται από τη φυσική και χημική του μορφή. Αφότου το μέταλλο περάσει στον οργανισμό, κατανέμεται μέσω του αίματος αρχικά στους μαλακούς ιστούς, όπως νεφρούς, μυελό των οστών, ήπαρ και εγκέφαλο και κατόπιν στα οστά και στα δόντια. Τα τυπικά συμπτώματα δηλητηρίασης από μόλυβδο περιλαμβάνουν αιματολογικές διαταραχές και δυσλειτουργίες του κεντρικού νευρικού και αναπαραγωγικού συστήματος. Ειδικότερα για τα παιδιά και τους εφήβους, η δηλητηρίαση από το μόλυβδο αποτελεί μεγάλο περιβαλλοντικό και δημόσιο πρόβλημα. Ο συνηθέστερος τρόπος επαφής των παιδιών με το μόλυβδο είναι μέσω του αέρα, όπου με την σκόνη που προέρχεται από μπογιές και βερνίκια, κυρίως από το χώρο του σπιτιού, το μέταλλο εισέρχεται στον παιδικό οργανισμό με την αναπνοή. Ο μόλυβδος απελευθερώνεται και από τις κατεστραμμένες μπογιές και βερνίκια. Τα παιδιά ηλικίας κάτω των 6 ετών επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη δηλητηρίαση με μόλυβδο και δεν έχει βρεθεί μέχρι στιγμής κανένα ασφαλές επίπεδο (Bradl *et al.*, 2005) καθώς

έχουν την ικανότητα να απορροφούν τριπλάσια ποσότητα μολύβδου από το γαστρεντερικό τους σύστημα από ότι οι ενήλικες (Caito and Aschner, 2017). Επίσης επηρεάζει τη βιωσιμότητα του εμβρύου και την ανάπτυξή του (Bradl *et al.*, 2005), καθώς η έκθεση στο μόλυβδο κατά την ενδομήτρια περίοδο μπορεί να έχει διαφορετικές επιδράσεις στον αναπτυσσόμενο εγκέφαλο από ότι η έκθεση στην παιδική ηλικία (Caito and Aschner, 2017).

1.6 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τους Καρτάλη και Φείδα (2015) τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι οι ανάγκες για αξιόπιστες και ενημερωμένες πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια της γης, την κοινωνία και το περιβάλλον δεν μπορούσαν να ικανοποιηθούν με τους παραδοσιακούς τρόπους συλλογής, καταγραφής, ενημέρωσης και επεξεργασίας πληροφοριών. Παράλληλα, η ραγδαία ανάπτυξη της Πληροφορικής δημιούργησε νέες προοπτικές τόσο στην αξιοποίηση όσο και την τεκμηρίωση της πληροφορίας με την χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών. Τα δεδομένα πλέον διατηρούνται ενήμερα, σε βάσεις δεδομένων, όπου υφίστανται αποτελεσματική διαχείριση με την χρήση ολοκληρωμένων πληροφοριακών συστημάτων. Η αυτοματοποίηση αυτή είναι διαδεδομένη πλέον ευρέως, τόσο στον ιδιωτικό όσο και στον δημόσιο τομέα και επιτυγχάνεται με την χρήση Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων (ΓΠΣ).

Τα ΓΠΣ είναι ένα μέσο το οποίο παράγει χάρτες, διαγράμματα και καταλόγους ποιοτικών χαρακτηριστικών. Παρέχει δηλαδή μια ολοκληρωμένη τεχνολογία απαραίτητη για την ανάλυση και την λήψη αποφάσεων που αφορούν στην γη, στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

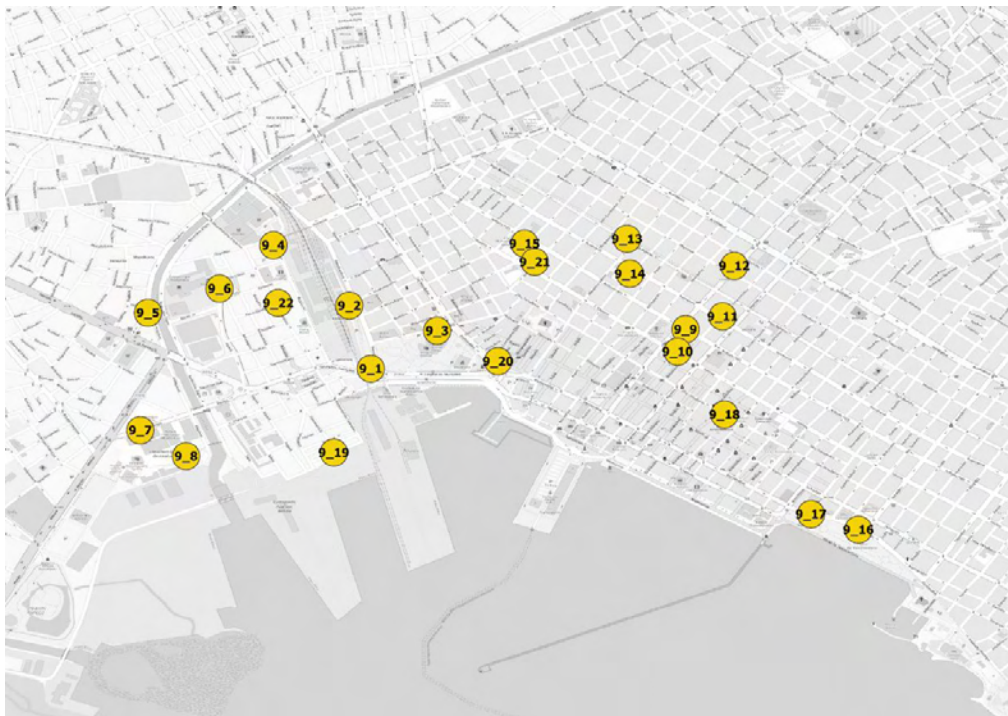
Το ΓΠΣ ορίζεται σαν μια οργανωμένη συλλογή εξοπλισμού (hardware), λογισμικού (software), γεωγραφικών δεδομένων (geographic data) και εξειδικευμένου προσωπικού, σχεδιασμένη για να συλλέγει, επιβεβαιώνει, επεξεργάζεται, αποθηκεύει, ενημερώνει και αλλάζει, διαχειρίζεται και ανταλλάσσει, ανακτά και παρουσιάζει, αναλύει και συνδυάζει όλους τους τύπους των γεωγραφικών πληροφοριών.

2. ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

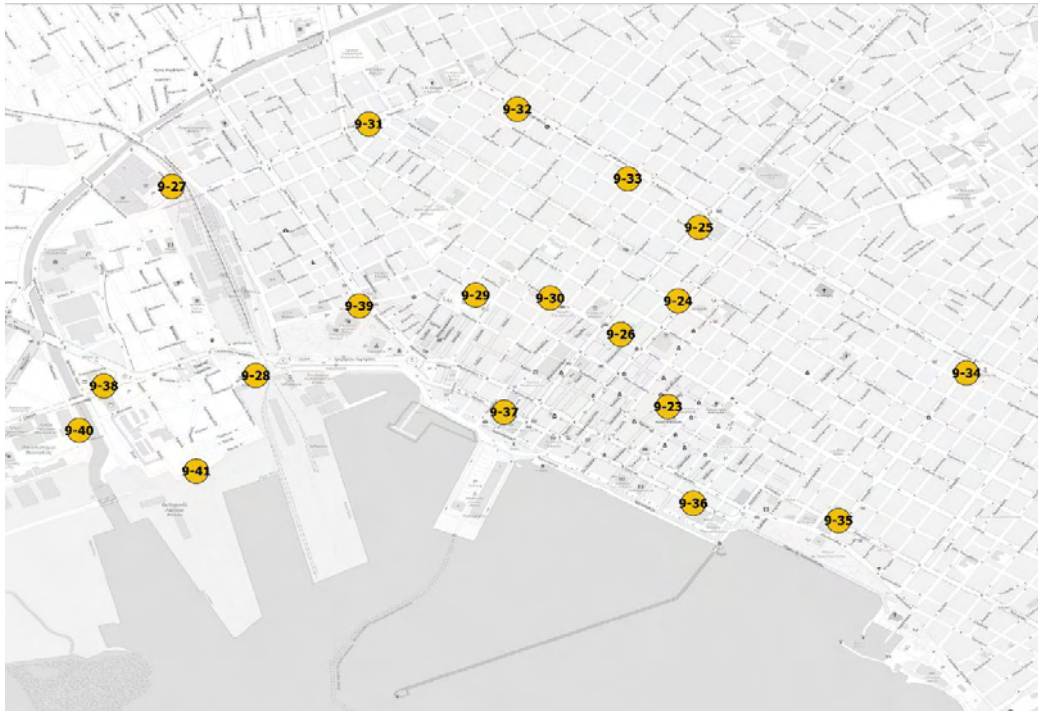
Για τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες επιφανειακών εδαφικών δειγμάτων, βάθους 0-10cm. Από κάθε σημείο δειγματοληψίας που απεικονίστηκε στο χάρτη συγκεντρώθηκε σύνθετο εδαφικό δείγμα αποτελούμενο από 4 υπο-δείγματα.

Συγκεκριμένα, τον Ιούλιο του 2019 ελήφθησαν 22 σύνθετα, επιφανειακά εδαφικά δείγματα τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 1. Το Νοέμβρη του 2019 συνελέγησαν 19 σύνθετα, επιφανειακά εδαφικά δείγματα τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 2.



Εικόνα 1: Χάρτης σημείων δειγματοληψίας Ιουλίου

Η επιλογή των σημείων της δειγματοληψίας του Νοεμβρίου βασίστηκε στα σημεία που κατά την δειγματοληψία του Ιουλίου είχαν βρεθεί οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η δειγματοληψία του εδάφους πραγματοποιήθηκε σε δυο διαφορετικές χρονικές περιόδους, διότι οι διαφορετικές καιρικές συνθήκες επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Η διαθέσιμη και ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα ίδια εδαφικά επιφανειακά δείγματα είναι μικρότερη κατά τους χειμερινούς μήνες και κυρίως αν έχει προηγηθεί βροχόπτωση πριν τη χειμερινή δειγματοληψία (Γκόλια, 2003, Κουκουλάκης κ.ά., 2018, Saxena *et al.*, 2019).



Εικόνα 2: Χάρτης σημείων δειγματοληψίας Νοεμβρίου

Στην δειγματοληψία του Ιουλίου που πραγματοποιήθηκε τις 4, 5 και 10/7 παρατηρήθηκε μέση τιμή της θερμοκρασίας στους 28°C, με μηδενικά ύψη βροχής και ήταν παραπάνω από 10 ημέρες η περιοχή χωρίς βροχοπτώσεις. Σε αντίθεση, με την δειγματοληψία του Νοεμβρίου που πραγματοποιήθηκε στις 16 και 18/11 παρατηρήθηκε μέση τιμή της θερμοκρασίας στους 17°C, με μηδενικά ύψη βροχής τις συγκεκριμένες 2 μέρες των δειγματοληψιών αλλά, με συνεχή βροχόπτωση σχεδόν 5 ημερών πριν την δειγματοληψία.

Η περιοχή, που καταλαμβάνει ο οικιστικός ιστός του Βόλου, περιβάλλεται βορειοανατολικά από τον ορεινό όγκο του Πηλίου, νότια από το υγρό στοιχείο του Παγασητικού Κόλπου και δυτικά από πεδινές εκτάσεις. Η πόλη είναι κτισμένη με προσανατολισμό κυρίως προς τον Παγασητικό κόλπο και εκτείνεται ως τις παρυφές του Πηλίου. Ο μόνιμος πληθυσμός της Δημοτικής Ενότητας Βόλου ανέρχεται σε 86.046 κατοίκους, σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Το κλίμα της πόλης έχει τα χαρακτηριστικά του μεσογειακού κλίματος των παραθαλασσίων περιοχών. Η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 14,4°C. Ο Βόλος είναι μια από τις μεγαλύτερες πόλεις και ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της χώρας.

Μετά τη δειγματοληψία, τα εδαφικά δείγματα αφέθηκαν να αεροξηρανθούν, προκειμένου να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας και έπειτα

κοσκινίστηκαν σε κόσκινα των 2mm. Το κοσκινισμένο έδαφος συλλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στις εδαφικές αναλύσεις, οι οποίες αναφέρονται στους Page *et al.* (1982) και αναλύονται στην επόμενη ενότητα

2.2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

2.2.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΙΚΟΥ pH

Για τον υπολογισμό του εδαφικού pH, αρχικά ζυγίστηκαν, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01g), 10g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα σε falcon των 50mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 25mL απιονισμένου νερού σε κάθε falcon, προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία 1:2,5 και ανακινήθηκαν για 10 λεπτά στον ανακινητήρα. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε όρθια κατάσταση ηρεμίας για 30 λεπτά και εν τέλει μετρήθηκε το pH, με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης pH σε καθένα από τα δείγματα και καταγράφηκε η ένδειξη του οργάνου. Πριν τη μέτρηση του εδαφικού pH των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε καλιμπράρισμα του ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης pH με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 7 και pH 4.

2.2.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (EC) ΕΔΑΦΟΥΣ

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αρχικά ζυγίστηκαν 20g εδάφους, σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (0,01g), από το κάθε εδαφικό δείγμα σε falcon των 50mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 20mL απιονισμένου νερού σε κάθε falcon, προκειμένου να επιτευχθεί αναλογία 1:1 και ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα για 20 λεπτά. Έπειτα, ακολούθησε η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου σε καθένα από τα δείγματα και καταγράφηκε η ένδειξη του οργάνου. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε millisiemens/centimeter (mS/cm).

2.2.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ($CaCO_3$) ΕΔΑΦΟΥΣ

Για τον υπολογισμό του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά, προστέθηκε σε κωνική φιάλη των 500mL, ποσότητα εδάφους περίπου 3g. Στη συνέχεια σε falcon των 30mL, τοποθετήθηκε αραιό υδροχλωρικό οξύ 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 τον συνολικό όγκο του CO₂ που εκλύθηκε, ενώ ο υπολογισμός του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου στο έδαφος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του εξής τύπου: % CaCO₃=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. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Για την συγκεκριμένη ανάλυση ζυγίστηκαν 50g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε πλαστικά ποτήρια των 250mL και στη συνέχεια, προστέθηκε σε καθένα από αυτά ποσότητα 50mL 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 μηχανικό αναδευτήρα, όπου και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά (προστέθηκε και ορισμένη ποσότητα νερού βρύσης, για τη διευκόλυνση της ανάδευσης). Ακολούθως, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους του 1L και συμπληρώθηκαν με νερό βρύσης μέχρι τη χαραγή και ανακινήθηκαν.

Ακολούθως, μετά από 40 δευτερόλεπτα από την ανακίνηση, μετρήθηκαν και καταγράφηκαν η πυκνότητα και η θερμοκρασία του διαλύματος, χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο Βουγιούκου και το θερμόμετρο αντίστοιχα (μέτρηση A – 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 B – πυκνότητα της αργίλου, καθώς έχει καθιζάνει και η ιλύς).

Η μέτρηση και καταγραφή των θερμοκρασιών έγινε με σκοπό τη διόρθωση των τιμών πυκνότητας A και B 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:

$$A' = A + \Sigma\Theta A$$

$$B' = B + \Sigma\Theta B,$$

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

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:

$$\text{Άργιλος\%} = 100 * B' / \Gamma$$

$$\text{Ιλύς\%} = (A' - B') * 100 / \Gamma$$

Άμμος\% = 100 - (Άργιλος % + Ιλύς %), όπου $\Gamma = 50$ g εδάφους, που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή. Μετά τον προσδιορισμό των ποσοστών αργίλου, ιλύος και άμμου, χρησιμοποιήθηκε το τρίγωνο του Βουγιούκου για τον προσδιορισμό της σύστασης των εδαφικών δειγμάτων.

2.2.5. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ DTPA (DIETHYLO-TRIAMINO-PENTA-ACETIC ACID)

Αρχικά ζυγίστηκαν 20g εδάφους από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε falcon των 50mL και κατόπιν προστέθηκε σε καθένα από αυτά ποσότητα 40mL διαλύματος DTPA, το οποίο παρασκευάστηκε με ανάμειξη 9,835g DTPA (diethylo-triamino-penta-acetic acid), 7,4g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 74,5g τριαιθανολαμίνης σε 5L απιονισμένου νερού. Το pH του διαλύματος DTPA, ρυθμίστηκε στο 7,3 με τη χρήση σταγόνων υδροχλωρικού οξέος. Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ανακινητήρα, όπου και πραγματοποιήθηκε ανακίνησή τους 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 αραιώση των πυκνών διηθημάτων (2,5mL 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 φασματοφωτόμετρο

ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα για τον προσδιορισμό των χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου.

2.2.6. ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΙΛΙΚΟ ΝΕΡΟ (AQUA REGIA)

Για την συγκεκριμένη ανάλυση αρχικά, ζυγίστηκαν από το κάθε εδαφικό δείγμα, 2g εδάφους και μεταφέρθηκαν σε σωλήνες πέψης των 250mL. Έπειτα οι σωλήνες πέψης τοποθετήθηκαν σε ειδικό block μέσα σε απαγωγό αερίων και κατόπιν προστέθηκαν σε κάθε έναν από αυτούς 15mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 5mL πυκνού νιτρικού οξέος (αναλογία 3:1), ενώ πωματίστηκαν με τη χρήση ογκομετρικών φιαλών 50mL (για παγίδευση των αερίων). Παρέμειναν 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 50mL, με 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 αραίωση (1mL από το κάθε διήθημα, με μικροπιπέτα, σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό). Η μέτρησή τους έγινε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα για τον προσδιορισμό των χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν το καλοκαίρι του 2019 από περιοχές πρασίνου του κέντρου του Βόλου, δηλαδή από πάρκα και παιδικές χαρές καθώς και από παρτέρια που βρίσκονται στους κεντρικούς άξονες της πόλης.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφικών δειγμάτων δειγματοληψίας Ιουλίου

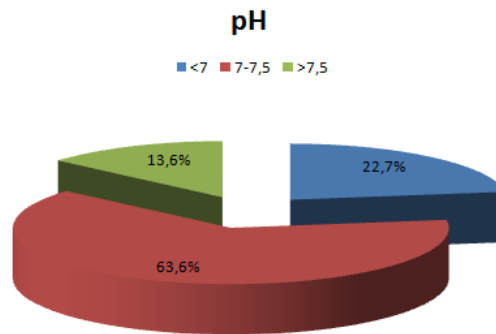
	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃) (%)	Άργιλος (%)
Ελάχιστη Τιμή	6,6	1,3	8,0	2,0
Μέγιστη Τιμή	7,6	49,9	36,6	14,0
Μέση Τιμή	7,2	17,1	20,5	5,8
CV%	3	91	43	75

Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Συγκριτικά με τα αποτελέσματα των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν στον αστικό ιστό του Βόλου το καλοκαίρι του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019α), παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών του pH. Η μέση τιμή του pH είναι χαμηλότερη από εκείνη που είχε βρεθεί σε προγενέστερες βιβλιογραφικές αναφορές (Massas *et al.*, 2009, Argyraki *et al.*, 2018). Στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας δεν παρατηρήθηκε διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας και του καλοκαιριού του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019α), όμως διαπιστώνεται ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με προγενέστερη μελέτη (Massas *et al.*, 2009). Σε ότι αφορά στο ποσοστό της μέσης τιμής του ανθρακικού ασβεστίου παρατηρείται αύξηση στην παρούσα εργασία συγκριτικά με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές (Massas *et al.*, 2009, Argyraki *et al.*, 2018, Γκόλια κ.ά., 2019α). Στο ποσοστό της μέσης τιμής της αργίλου παρατηρείται μείωση σε σχέση με άλλες εργασίες (Massas *et al.*, 2009, Γκόλια κ.ά., 2019α).

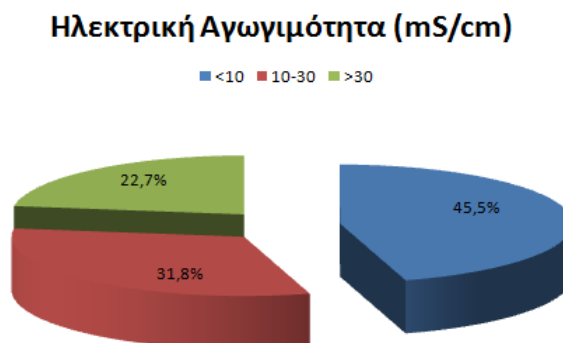
Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται οι 3 κλάσεις των τιμών του pH που βρέθηκαν στα εδαφικά δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία. Στα δείγματα

παρατηρούνται μικρές διακυμάνσεις στο pH καθώς σε 14 από τα 22 δείγματα, ποσοστό 63,6%, βρέθηκαν τιμές pH μεταξύ 7 και 7,5.



Σχήμα 1: Κατανομή του pH του εδάφους σε κλάσεις. Το ποσοστό (%) αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

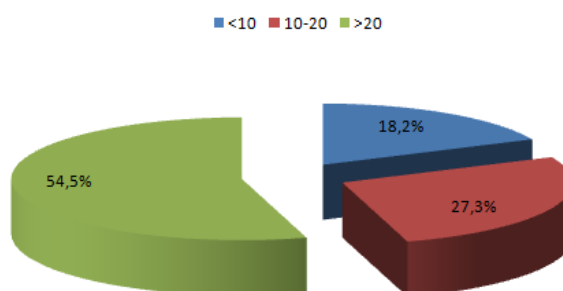
Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται οι 3 κλάσεις των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (mS/cm) που βρέθηκαν στα εδαφικά δείγματα. Στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρήθηκαν σχετικά μεγάλες διακυμάνσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό 45,5% επί των δειγμάτων, 10 στα 22, παρατηρήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα να είναι μικρότερη από 10mS/cm.



Σχήμα 2: Κατανομή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (mS/cm) του εδάφους σε κλάσεις. Το ποσοστό (%) αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 3 απεικονίζονται οι 3 κλάσεις του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου που βρέθηκε στα εδαφικά δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία. Το μεγαλύτερο ποσοστό 54,5% επί των δειγμάτων, δηλαδή στα 12 από τα 22, παρατηρήθηκε ποσοστό μεγαλύτερο του 20%.

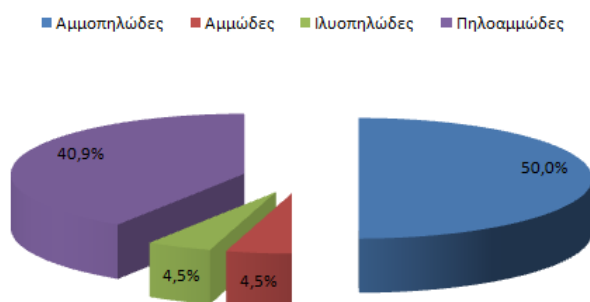
Ανθρακικό Ασβέστιο CaCO_3 (%)



Σχήμα 3: Κατανομή του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) του εδάφους σε κλάσεις. Το ποσοστό (%) αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 4 απεικονίζονται οι 4 διαφορετικοί τύποι εδαφών που βρέθηκαν στα εδαφικά δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν το καλοκαίρι. Στα δείγματα η πλειονότητα ανήκει στα αμμοπηλώδη και πηλοαμμώδη με ποσοστά 50% και 40,9% αντίστοιχα.

Εδαφική Σύσταση



Σχήμα 4: Εδαφική σύσταση. Το ποσοστό (%) αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές των διαθέσιμων, προς το φυτό, συγκεντρώσεων του χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου στα εδαφικά δείγματα στην καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Πίνακας 2: Διαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Ιουλίου

	Cu_{DTPA}	Zn_{DTPA}	Ni_{DTPA}	Pb_{DTPA}	Cd_{DTPA}
	mg/kg ξηρού εδάφους				μg/kg ξηρού εδάφους
Ελάχιστη Τιμή	0,40	0,58	0,00	0,00	1,10
Μέγιστη Τιμή	7,63	23,24	2,79	33,53	35,40
Μέση Τιμή	2,11	9,42	1,46	9,99	5,86
CV%	77	74	44	80	123

Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του χαλκού στην παρούσα μελέτη εμφανίζουν μείωση των τιμών τους συγκριτικά με άλλες εργασίες στον Ελλαδικό χώρο (Massas *et al.*, 2009, Γκόλια κ.ά., 2019α). Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι σχεδόν όμοιες της εργασίας των Massas *et al.* (2009), ενώ εμφανίζουν μείωση σε σχέση με τις μέσες τιμές που βρέθηκαν στον Βόλο το καλοκαίρι του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019α). Οι μέσες διαθέσιμες συγκεντρώσεις του νικελίου παρουσιάζουν αύξηση των τιμών τους σε σχέση με την εργασία των Massas *et al.* (2009), διότι το νικέλιο στην περιοχή του Βόλου, βρίσκεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην λιθόσφαιρα (Antoniadis *et al.*, 2019a). Σε ότι αφορά στις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του μολύβδου, είναι μειωμένες σε σχέση με την εργασία των Massas *et al.* (2009).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων του χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου στα εδαφικά δείγματα στην καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Πίνακας 3: Ολικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου, καδμίου δειγματοληψίας Ιουλίου

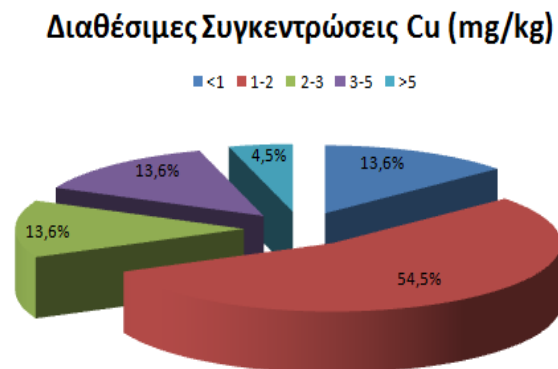
	Cu_{AquaRegia}	Zn_{AquaRegia}	Ni_{AquaRegia}	Pb_{AquaRegia}	Cd_{AquaRegia}
	mg/kg ξηρού εδάφους				μg/kg ξηρού εδάφους
Ελάχιστη Τιμή	11,79	45,06	23,28	0,00	43,50
Μέγιστη Τιμή	39,44	246,11	117,84	149,70	145,30
Μέση Τιμή	20,53	116,38	76,38	75,19	78,59
CV%	36	44	30	51	41

Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Οι μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε άλλες αστικές περιοχές στην Ελλάδα και στην Ευρώπη. Σε κάθε περίπτωση οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων της παρούσας εργασίας βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες από τις τιμές των άλλων μελετών (Massas *et al.*, 2009, Argyraki *et al.*, 2018, Γκόλια κ.ά., 2019α), εκτός του νικελίου όπου στην μελέτη των Massas *et al.* (2009) η μέση συγκέντρωση του νικελίου είναι υψηλότερη. Σε άλλη μελέτη βρέθηκαν μέσες ολικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου να είναι υψηλότερες (Vázquez de la Cueva *et al.*, 2014) συγκριτικά με την παρούσα εργασία.

3.2.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu

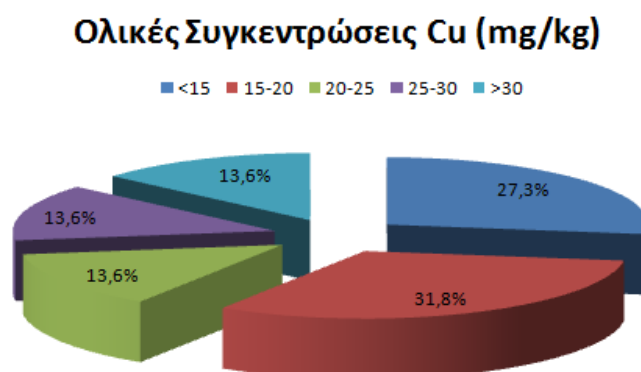
Στο Σχήμα 5α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του χαλκού, όπου βρέθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 2mg/kg. Ποσοστό 4,5% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 5mg/kg εδάφους. Συγκριτικά με την μελέτη των Γκόλια κ.ά. (2019α) ανιχνεύτηκαν δείγματα που οι διαθέσιμες προς το φυτό συγκεντρώσεις του χαλκού ήταν μεγαλύτερες.



Σχήμα 5α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

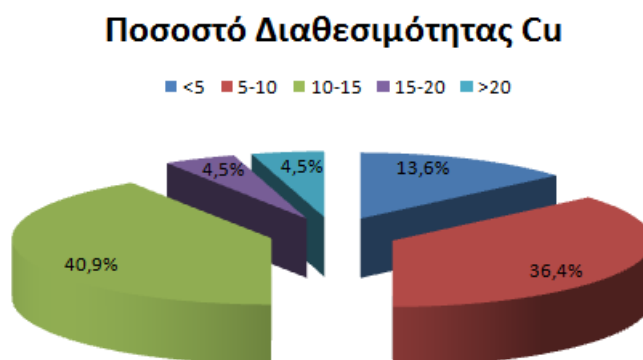
Στο Σχήμα 5β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων, 31,8%, δηλαδή 7 από τα 22 δείγματα, παρατηρήθηκαν να έχουν ολικές συγκεντρώσεις χαλκού μεταξύ των 15 έως και

20mg/kg. Σε ποσοστό 13,6% των δειγμάτων, σε 3 από τα 22, παρατηρείται συγκέντρωση μεγαλύτερη από 30mg/kg, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 140mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται επομένως ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου το καλοκαίρι του 2019 είναι χαμηλές, συγκρινόμενες με τις τιμές της μελέτης που πραγματοποιήθηκε στον αστικό ιστό του Βόλου το καλοκαίρι του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019α).



Σχήμα 5β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 5γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος, επί τοις εκατό, δηλαδή $ΠΔ\% = \frac{Cu_{DTPA} * 100}{Cu_{AquaRegia}}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 40,9% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του χαλκού. Αυτό σημαίνει ότι 9 από τα 22 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν στα φυτά το 10-15% της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού που βρίσκεται στο έδαφος Συγκριτικά με την μελέτη των Γκόλια κ.ά. (2019α) βρέθηκε ότι το ποσοστό διαθεσιμότητας του χαλκού ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό της παρούσας μελέτης.

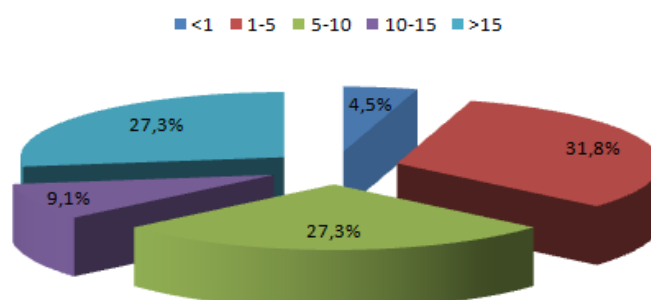


Σχήμα 5γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cu στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn

Στο Σχήμα 6α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του ψευδαργύρου, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 5mg/kg. Ποσοστό 27,3% των δειγμάτων, δηλαδή 6 από 22, έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 15mg/kg εδάφους. Συγκριτικά με την μελέτη των Γκόλια κ.ά. (2019α) ανιχνεύτηκαν δείγματα όπου η μέγιστη τιμή των διαθέσιμων προς το φυτό συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου ήταν μεγαλύτερες.

Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg)

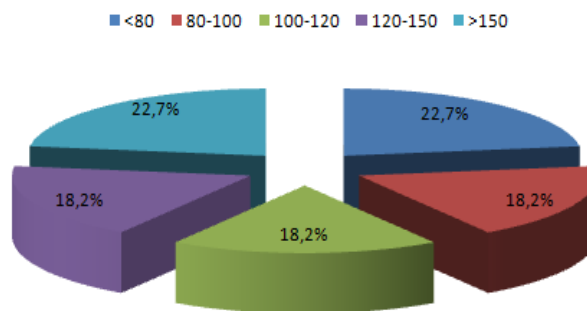


Σχήμα 6α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Zn (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 6β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 22,7% των δειγμάτων, δηλαδή 5 από τα 22, εμφανίζει την μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση ψευδαργύρου, που είναι μικρότερη της οριακής

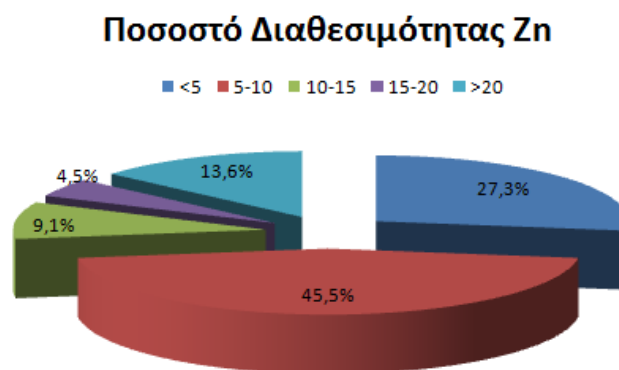
συγκέντρωσης των 300mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρούνται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές. Συγκρινόμενες με τις τιμές της μελέτης που πραγματοποιήθηκε στον αστικό ιστό του Βόλου το καλοκαίρι του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019α), όπου δεν βρέθηκε καμία τιμή ολικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου μικρότερη των 100mg/kg.

Ολικές Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg)



Σχήμα 6β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Zn (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

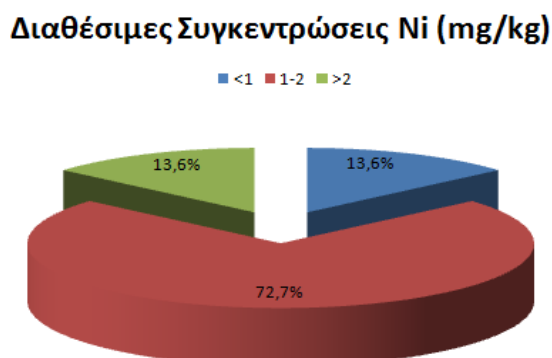
Στο Σχήμα 6γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος, επί τοις εκατό $PΔ\% = Zn_{DTPA} * 100 / Zn_{AquaRegia}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 45,5% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου. Αυτό σημαίνει ότι 10 από τα 22 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 5-10% της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου που βρίσκεται στο έδαφος. Συγκριτικά με την μελέτη των Γκόλια κ.ά. (2019α) βρέθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου ήταν το 50% της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου που βρίσκεται στο έδαφος.



Σχήμα 6γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Zn στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni

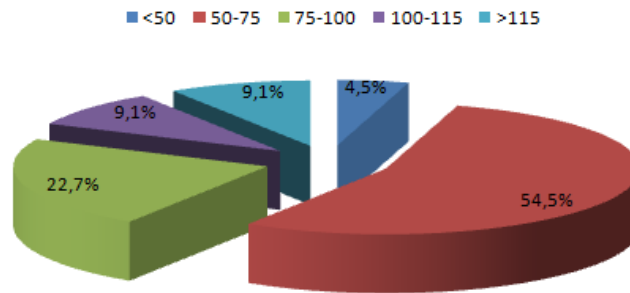
Στο Σχήμα 7α απεικονίζεται η κατανομή σε 3 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του νικελίου. Το μεγαλύτερο ποσοστό 72,7% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 2mg/kg. Ποσοστό 13,6% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 2mg/kg εδάφους.



Σχήμα 7α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Ni (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 7β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού νικελίου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 54,4% των δειγμάτων, δηλαδή 12 από τα 22, παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 50 έως 75mg/kg. Σε ποσοστό 40,9% των δειγμάτων, δηλαδή 9 από τα 22, εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από την οριακή συγκέντρωση των 75mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του νικελίου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι υψηλές.

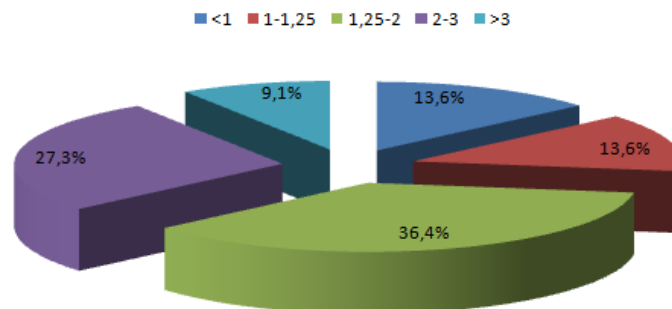
Ολικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/kg)



Σχήμα 7β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Ni (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 7γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του νικελίου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του νικελίου στο έδαφος, επί τοις εκατό $Pd\% = Ni_{DTPA} * 100 / Ni_{AquaRegia}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 36,4% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του νικελίου. Αυτό σημαίνει ότι 8 από τα 22 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 1,25-2% της ολικής συγκέντρωσης του νικελίου του εδάφους.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Ni

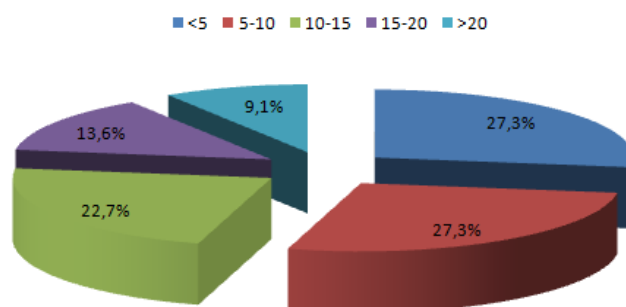


Σχήμα 7γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Ni στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb

Στο Σχήμα 8α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μολύβδου. Το 27,3% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση χαμηλότερη από 5mg/kg. Ποσοστό 9,1% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20mg/kg εδάφους.

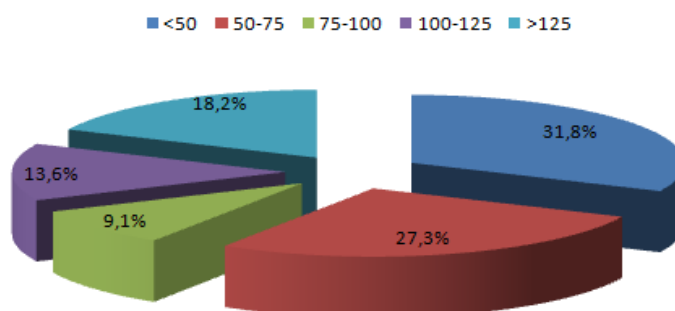
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg)



Σχήμα 8α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Pb (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 8β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Το 31,8% των δειγμάτων, δηλαδή 7 από τα 22, παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που είναι μικρότερες 50mg/kg. Σε ποσοστό 18,2% των δειγμάτων, δηλαδή 4 από τα 22, εμφανίζεται η μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση μολύβδου, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 300mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται επομένως ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του μολύβδου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές.

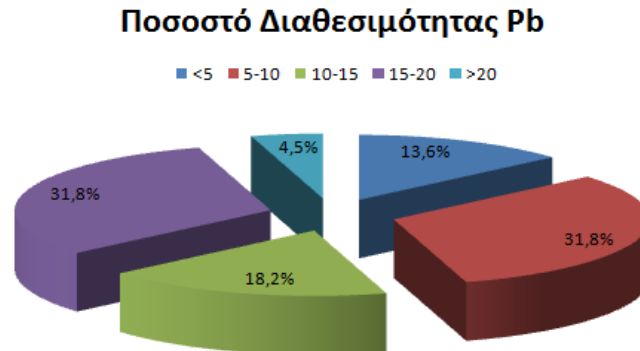
Ολικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg)



Σχήμα 8β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Pb (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 8γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του μολύβδου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος, επί τοις εκατό $PΔ\% = P_{b_{DTPA}} * 100 / P_{b_{AquaRegia}}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 31,8% των δειγμάτων

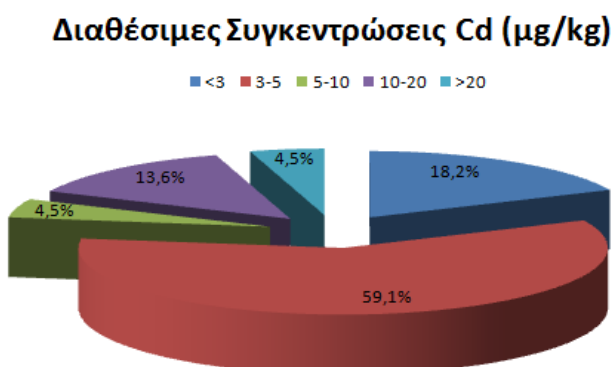
έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του μολύβδου. Αυτό σημαίνει ότι 7 από τα 22 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 15-20% της ολικής συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος.



Σχήμα 8γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Pb στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2.5 ΚΑΔΜΙΟ - Cd

Στο Σχήμα 9α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του καδμίου. Το 59,1% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 3 έως και 5μg/kg. Ποσοστό 4,5% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20μg/kg εδάφους.

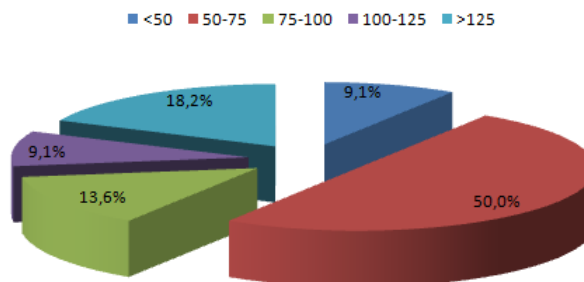


Σχήμα 9α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cd (μg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 9β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού καδμίου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 50% των δειγμάτων, δηλαδή 11 από τα 22, παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 50 έως 75μg/kg. Το 18,2% των δειγμάτων, δηλαδή 4 από τα 22,

εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 3mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές.

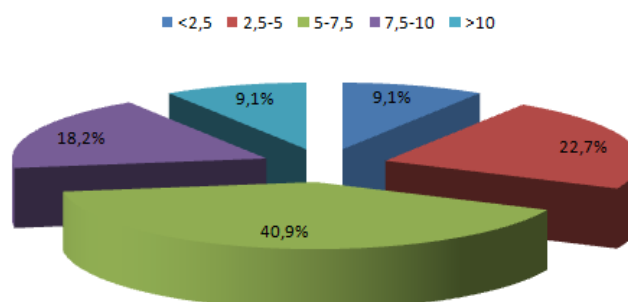
Ολικές Συγκεντρώσεις Cd (μg/kg)



Σχήμα 9β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cd (μg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 9γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του καδμίου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος, επί τοις εκατό $ΠΔ\% = Cd_{DTPA} * 100 / Cd_{AquaRegia}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 40,9% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του καδμίου. Αυτό σημαίνει ότι 9 από τα 22 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 5-7,5% της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Cd



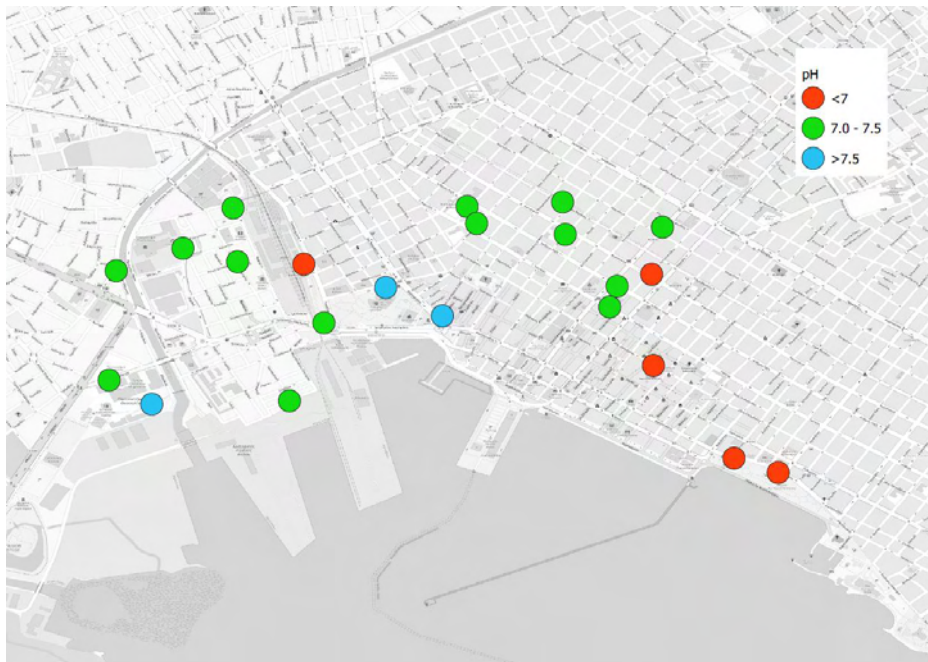
Σχήμα 9γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cd στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.3 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2019

3.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

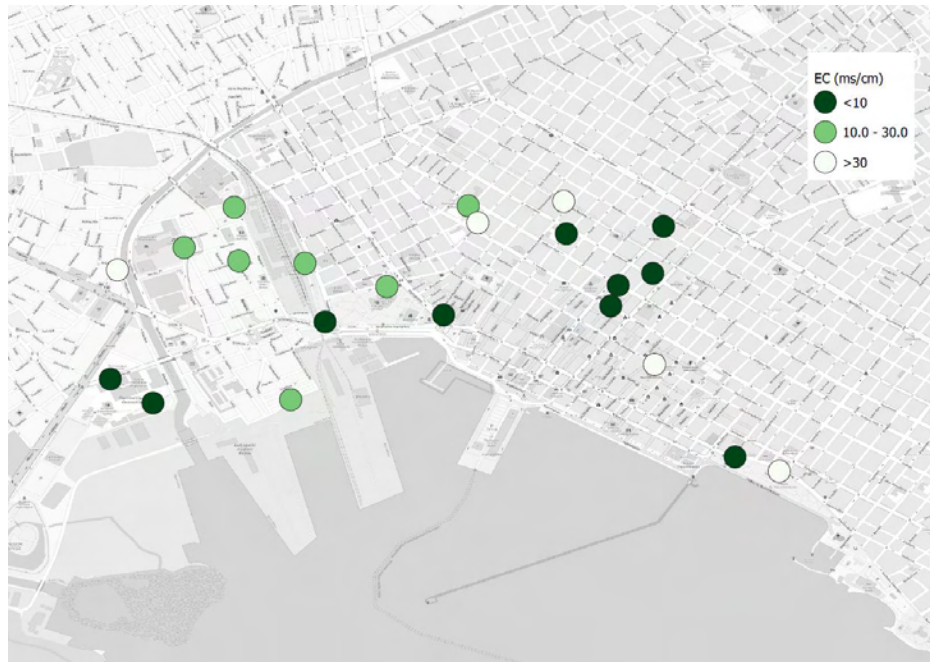
Με βάση τις τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν τον Ιούλιο του 2019, κατασκευάστηκαν οι θεματικοί χάρτες που παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Στο χάρτη 1 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της τιμής του pH των εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή μελέτης.



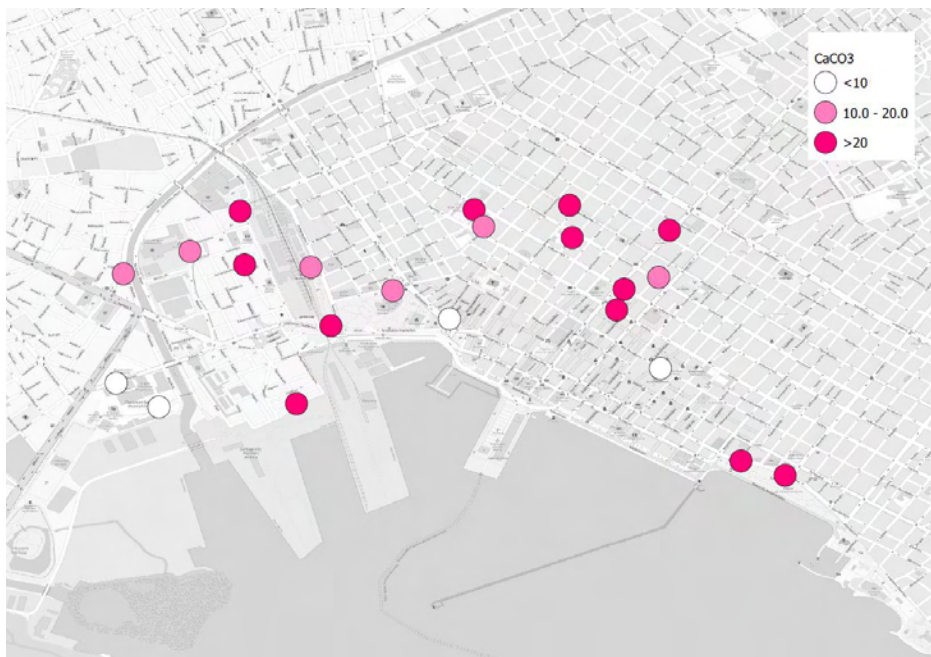
Χάρτης 1: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του εδαφικού pH

Παρατηρείται ότι σε όλη την περιοχή που μελετήθηκε, ελάχιστα είναι τα εδαφικά δείγματα στα οποία η τιμή του pH είναι ελαφρώς χαμηλότερη από το 7. Γενικά, τα εδάφη που μελετήθηκαν ήταν στην πλειονότητά τους ουδέτερα έως ελαφρά αλκαλικά. Στις περιοχές κοντά στο σταθμό των τρένων, των λεωφορείων του ΚΤΕΛ και στο λιμάνι, τα εδάφη έχουν αλκαλικές τιμές pH, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό, καθώς η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων ελαττώνεται με την αύξηση της τιμής του pH (Γκόλια, 2003, Marjanović *et al.*, 2009).



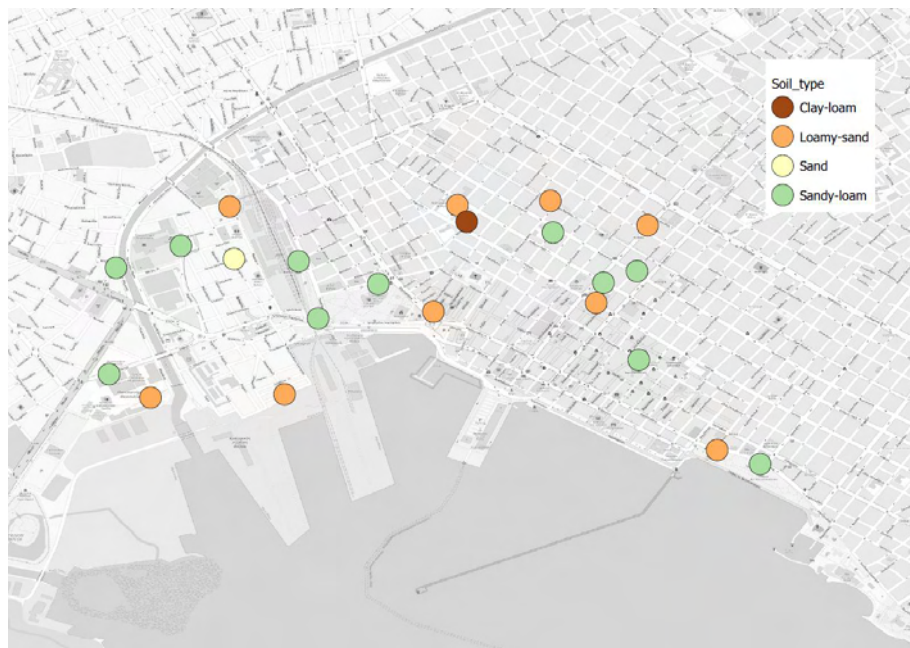
Χάρτης 2: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Από τη μελέτη του χάρτη 2 προκύπτει ότι οι μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρούνται κοντά στη θάλασσα, στο παραλιακό μέτωπο. Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε εισχώρηση της θάλασσας στον υδροφόρο ορίζοντα. Υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (αλατότητας) παρατηρήθηκαν και μέσα στο πολεοδομικό συγκρότημα του Βόλου, πιθανώς λόγω δραστηριοτήτων ανθρωπογενούς προέλευσης (Shohel *et al.*, 2017).



Χάρτης 3: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του % ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$)

Το ανθρακικό ασβέστιο (Χάρτης 3) εμφανίζει υψηλές τιμές, γεγονός που χαρακτηρίζει συχνά τον αστικό χώρο (Horváth et al., 2018). Εδαφικά δείγματα με τιμές ανθρακικού ασβεστίου μεγαλύτερες από 20% παρατηρήθηκαν σε όλη την περιοχή μελέτης και συγκρινόμενη με αντίστοιχη μελέτη και καταγραφή της προηγούμενης χρονιάς (Γκόλια κ.ά., 2019β) ομοίως τα εδαφικά δείγματα σε όλο το πολεοδομικό συγκρότημα είναι μεγάλης περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο. Η σημασία των υψηλών τιμών του ανθρακικού ασβεστίου είναι μεγάλη, καθώς είναι γνωστό από τη διεθνή βιβλιογραφία ότι το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να δεσμεύσει μεγάλες συγκεντρώσεις καδμίου, χαλκού και ψευδαργύρου. Με τον τρόπο αυτό εδάφη τα οποία είναι έντονα ρυπασμένα μπορούν να είναι λιγότερο επικίνδυνα, καθώς οι διαθέσιμες προς τα φυτά ή/και τον άνθρωπο συγκεντρώσεις των μετάλλων μπορούν να είναι μικρότερες λόγω της δέσμευσής τους από το ανθρακικό ασβέστιο (Li et al., 2020).



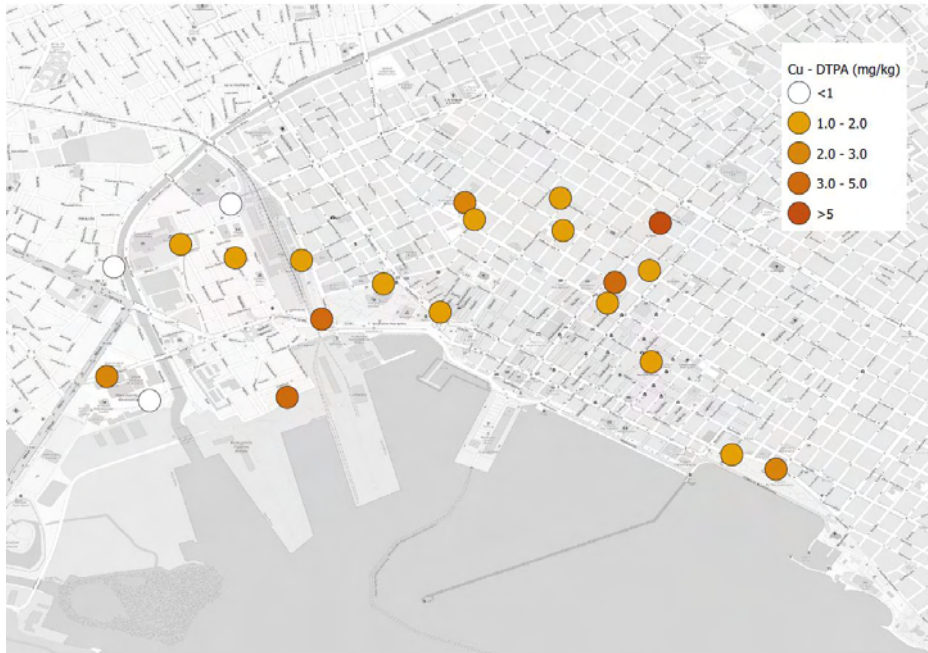
Χάρτης 4: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της εδαφικής σύστασης

Η κοκκομετρική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων (Χάρτης 4) είναι ανάλογη της αντίστοιχης μελέτης της προηγούμενης χρονιάς (Γκόλια κ.ά., 2019β). Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται διάσπαρτα σε όλη την έκταση της περιοχής μελέτης είναι αμμοπηλώδη (sandy-loam). Γενικά, μετρίως χονδρόκοκκα εδάφη είναι δυνατό να ευνοήσουν τη μικρή μετακίνηση ιόντων βαρέων μετάλλων προς βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής. Επομένως, ενδέχεται να ευνοήσουν την ελάττωση των

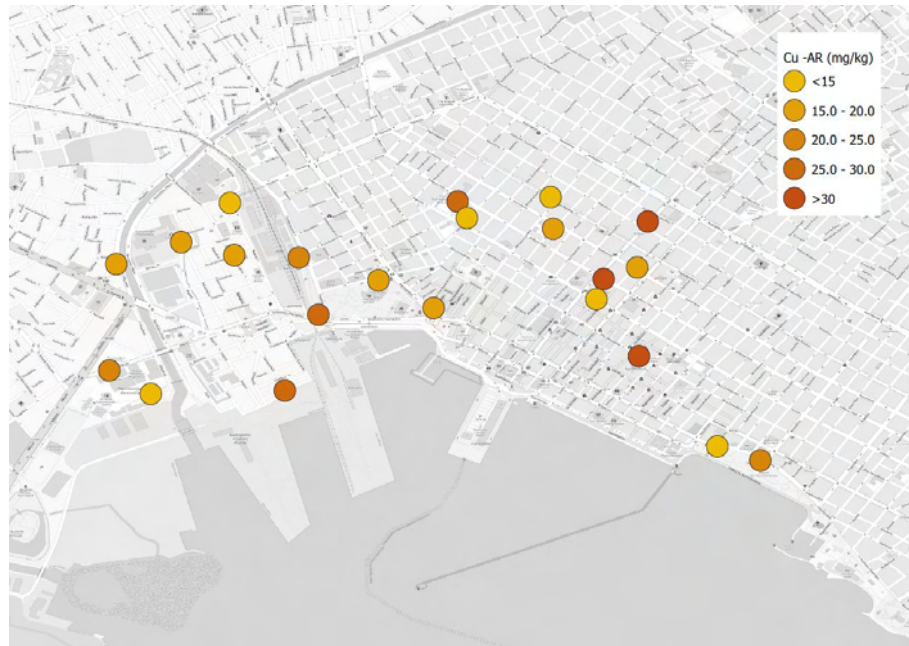
συγκεντρώσεων των μεταλλικών αυτών κατιόντων στα επιφανειακά εδαφικά δείγματα, όταν οι κλιματικές και όχι μόνο συνθήκες προκαλέσουν την έκπλυση (leaching) (Jalali and Latifi, 2018).

3.3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.3.2.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu



Χάρτης 5: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης χαλκού. Οι τιμές των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του χαλκού στο μεγαλύτερο μέρος της περιοχής μελέτης κυμαίνονται από 1 έως και 3mg/kg. Μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται κατά μήκος των κεντρικών οδικών αξόνων, αλλά και σε χώρους πρασίνου, όπως το πάρκο του Αγίου Κωνσταντίνου και η Πλατεία Ελευθερίας στο κέντρο του Βόλου. Στο λιμάνι του Βόλου παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές διαθέσιμων συγκεντρώσεων χαλκού συγκριτικά με την θερινή δειγματοληψία του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019β).



Χάρτης 6: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης χαλκού

Οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού είναι μικρότερες από αυτές που παρουσιάστηκαν το έτος 2018 στην ίδια περιοχή μελέτης (Γκόλια κ.ά., 2019β). Στον κεντρικό οδικό άξονα που συνδέει την πόλη του Βόλου με το Πήλιο, κατά μήκος της Ελ. Βενιζέλου στην περιοχή της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και στην Πλατεία Ελευθερίας παρατηρούνται υψηλότερες τιμές ολικών συγκεντρώσεων χαλκού. Στην περιοχή της Κίτρινης Αποθήκης, στην Ανθ. Γαζή, και κοντά σε δημοτικό σχολείο της περιοχής, στην πλατεία του Αγίου Νικολάου από την πλευρά της 28^{ης} Οκτωβρίου οι τιμές και πάλι είναι υψηλές, πιθανώς λόγω υψηλής κίνησης οχημάτων σε όλη τη διάρκεια του 24ώρου στους συγκεκριμένους δρόμους. Στο λιμάνι του Βόλου, στην περιοχή των Παλαιών και στους χώρους της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας οι τιμές είναι επίσης υψηλές, όπως και στους χώρους πλησίον του σιδηροδρομικού σταθμού. Στα ΚΤΕΛ Βόλου οι τιμές είναι υψηλές αλλά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του προηγούμενου έτους (Γκόλια κ.ά., 2019β).

3.3.2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn



Χάρτης 7: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης ψευδαργύρου

Οι τιμές των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου (Χάρτης 7) είναι υψηλές στους ίδιους οδικούς άξονες που αναφέρθηκαν στα σχόλια του Χάρτη 6, αλλά υψηλότερες κοντά στο σιδηροδρομικό σταθμό του Βόλου, στα ΚΤΕΛ και στο λιμάνι, κάτι που παρατηρήθηκε και το προηγούμενο έτος (Γκόλια κ.ά., 2019β).



Χάρτης 8: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου

Σε ότι αφορά στις ολικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, οι τιμές είναι υψηλές στους οδικούς άξονες, εκεί όπου υπάρχει συνεχής κίνηση οχημάτων και χώρος στάθμευσης ταξί (πλατεία Ελευθερίας). Επίσης υψηλές τιμές παρατηρούνται στην Αναλήψεως και από την πλευρά της Ελ. Βενιζέλου και της Κ. Καρτάλη. Οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν κοντά στις γραμμές του τρένου, στην περιοχή των ΚΤΕΛ αλλά και στο λιμάνι και κοντά στην Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών).

3.3.2.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni



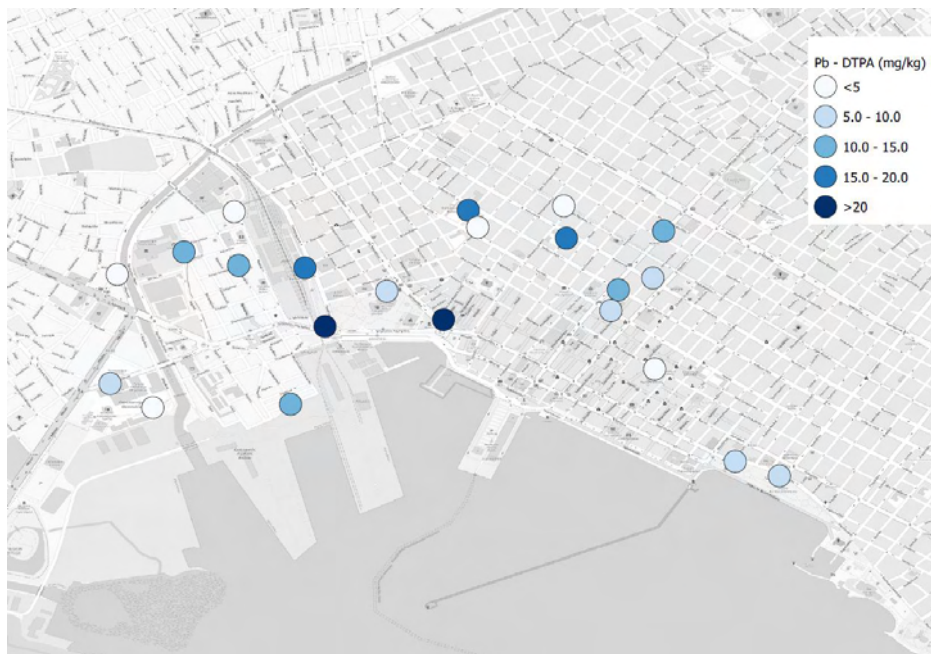
Χάρτης 9: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης νικελίου. Οι τιμές της διαθέσιμης συγκέντρωσης του νικελίου (Χάρτης 9) παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους σε περιοχές με υψηλή κίνηση οχημάτων αλλά και έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα, όπως στην πλατεία του Αγίου Νικολάου, στην περιοχή της Κίτρινης Αποθήκης, όπου γίνονται και έργα επισκευής-ανακατασκευής, καθώς και στο χώρο στάθμευσης της Πολυτεχνικής Σχολής, κοντά στο εμπορικό λιμάνι της πόλης.



Χάρτης 10: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης νικελίου

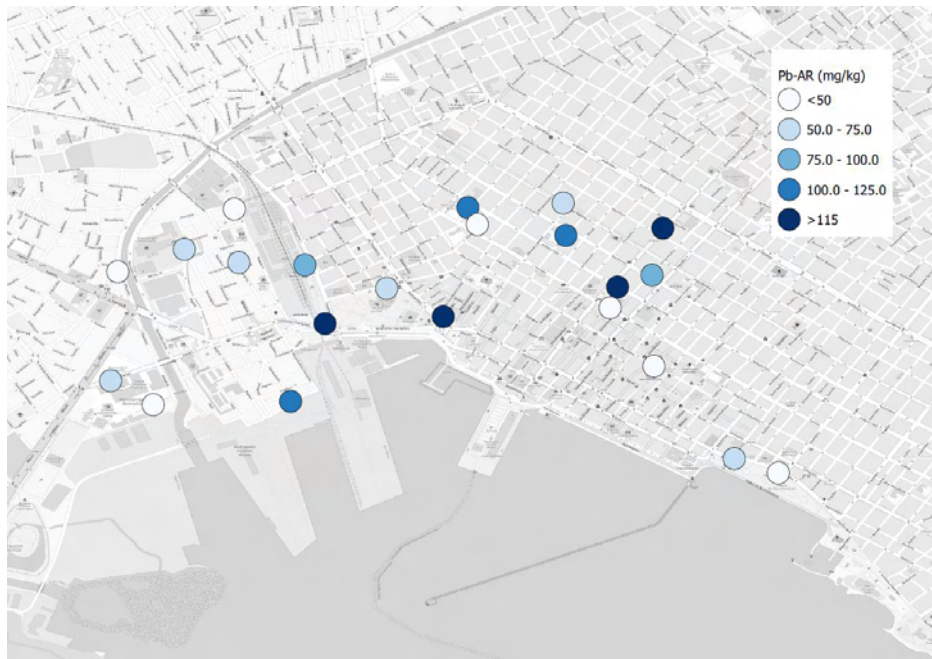
Υψηλές ολικές συγκεντρώσεις νικελίου (Χάρτης 10) παρατηρούνται στους κεντρικούς οδικούς άξονες, ιδιαίτερα στην Ελευθερίου Βενιζέλου, αλλά και στην περιοχή του λιμανιού, προς την πλευρά της λεωφόρου Αθηνών.

3.3.2.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb



Χάρτης 11: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης μολύβδου

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του μολύβδου (Χάρτης 11) παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές τους κυρίως στην περιοχή του λιμανιού και στην περιοχή του σιδηροδρομικού σταθμού του Βόλου. Επίσης, σε οδικούς άξονες που συνδέουν την πόλη με το Πήλιο.



Χάρτης 12: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης μολύβδου. Οι ολικές συγκεντρώσεις του μολύβδου (Χάρτης 12) και οι υψηλότερες τιμές τους συνδέονται με την κίνηση τροχοφόρων, παρά το γεγονός ότι στη βενζίνη τα τελευταία χρόνια δεν προστίθεται μόλυβδος (αμόλυβδη βενζίνη). Οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις του μολύβδου παρατηρούνται πλησίον του σιδηροδρομικού σταθμού, στη λεωφόρο Δημητριάδος, στις αρχές της Ιάσονος, στην Ελ. Βενιζέλου με Αναλήψεως και στην Κ. Καρτάλη κάτω από την Αναλήψεως.

3.3.2.5 ΚΑΔΜΙΟ - Cd



Χάρτης 13: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης καδμίου

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του καδμίου (Χάρτης 13) παρουσιάζουν μια ισοκατανομή σε όλη την έκταση της περιοχής μελέτης, με υψηλότερες τιμές στην Ελ. Βενιζέλου κοντά στην Νομαρχία, αλλά και στην Πλατεία Ελευθερίας.



Χάρτης 14: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης καδμίου

Σε ότι αφορά στις ολικές συγκεντρώσεις του καδμίου (Χάρτης 14), οι υψηλές τιμές εστιάζονται στις εγκαταστάσεις του λιμανιού και στους δρόμους με έντονη και συνεχή κίνηση οχημάτων. Οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις καδμίου ανευρίσκονται στην Ελ. Βενιζέλου με την Αναλήψεως, στην Πλατεία Ελευθερίας και στην πλατεία Αγίου Νικολάου.

3.4 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ - ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι τιμές των διαθέσιμων, προς το φυτό, συγκεντρώσεων του χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου στα εδαφικά δείγματα στην χειμερινή δειγματοληψία.

Πίνακας 4: Διαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου δειγματοληψίας Νοεμβρίου

	Cu_{DTPA}	Zn_{DTPA}	Ni_{DTPA}	Pb_{DTPA}	Cd_{DTPA}
	mg/kg ξηρού εδάφους				μg/kg ξηρού εδάφους
Ελάχιστη Τιμή	0,40	1,11	0,40	9,68	5,57
Μέγιστη Τιμή	4,47	18,98	1,98	23,68	23,46
Μέση Τιμή	2,08	8,82	1,32	17,76	13,48
CV%	65	65	35	21	43

Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων του χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου στα εδαφικά δείγματα στην χειμερινή δειγματοληψία.

Πίνακας 5: Ολικές συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου, καδμίου δειγματοληψίας Νοεμβρίου

	Cu_{AquaRegia}	Zn_{AquaRegia}	Ni_{AquaRegia}	Pb_{AquaRegia}	Cd_{AquaRegia}
	mg/kg ξηρού εδάφους				μg/kg ξηρού εδάφους
Ελάχιστη Τιμή	10,23	44,79	23,57	67,99	29,99
Μέγιστη Τιμή	20,00	195,89	99,23	111,80	110,23
Μέση Τιμή	14,54	111,73	78,03	90,09	84,03
CV%	22	38	23	14	26

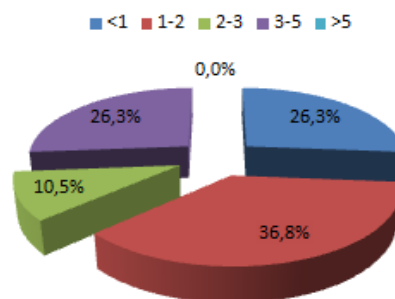
Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Οι μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, μολύβδου και καδμίου συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε άλλες αστικές περιοχές στην Ευρώπη. Οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων της παρούσας εργασίας βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες από τις τιμές της μελέτης των Marjanović *et al.* (2009). Αντιθέτως, σε άλλη μελέτη βρέθηκαν οι μέσες ολικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, νικελίου και μολύβδου να είναι υψηλότερες (Zhang, 2006).

3.4.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu

Στο Σχήμα 10α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του χαλκού, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό 36,8% των δειγμάτων, 7 από τα 19, έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 2mg/kg. Συγκριτικά με το καλοκαίρι παρατηρήθηκε μια αύξηση των δειγμάτων στην κλάση μικρότερη από 1mg/kg, κάτι που φανερώνει τη μείωση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του χαλκού. Κατά μέσο όρο υπάρχει μείωση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του χαλκού σε ποσοστό 64,5% συγκριτικά με την καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Cu (mg/kg)

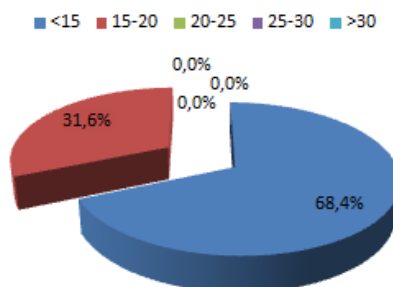


Σχήμα 10α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 10β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της συγκέντρωσης του ολικού χαλκού και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Σε ποσοστό 68,4% των δειγμάτων, δηλαδή σε 13 από 19, παρατηρείται συγκέντρωση μικρότερη από 15mg/kg. Το 31,6% των δειγμάτων, δηλαδή 6 από 19 ανιχνεύεται ολική συγκέντρωση χαλκού μεταξύ 15 και 20mg/kg, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 140mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού που βρίσκονται στο κέντρο του

Βόλου είναι χαμηλές. Από τα 19 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την χειμερινή δειγματοληψία κανένα δεν βρέθηκε να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20 mg/kg. Διαπιστώνεται επίσης μείωση κατά 29,2% της ολικής συγκέντρωσης χαλκού σε σχέση με την καλοκαιρινή δειγματοληψία.

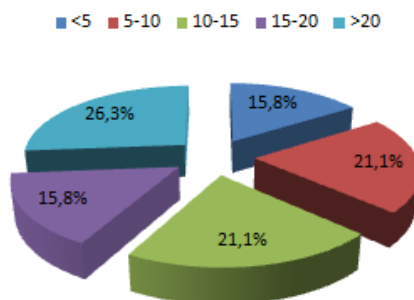
Ολικές Συγκεντρώσεις Cu (mg/kg)



Σχήμα 10β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 10γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος επί τοις εκατό, δηλαδή $P\% = \frac{Cu_{DTPA} * 100}{Cu_{AquaRegia}}$. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι το 26,3% των δειγμάτων έχει το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του χαλκού. Αυτό σημαίνει ότι 5 από τα 19 δείγματα, έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά μεγαλύτερο από το 20% της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού που βρίσκεται στο έδαφος. Συγκριτικά με την δειγματοληψία του καλοκαιριού διαπιστώνεται αύξηση του ποσοστού διαθεσιμότητας της ολικής συγκέντρωσης χαλκού του εδάφους.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Cu

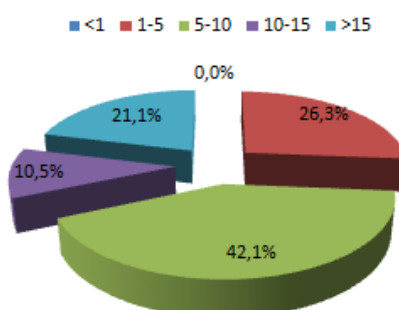


Σχήμα 10γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cu στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.4.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn

Στο Σχήμα 11α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του ψευδαργύρου, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 5 έως και 10mg/kg. Ποσοστό 21,1% των δειγμάτων, δηλαδή 4 από 19, έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 15mg/kg εδάφους. Συγκριτικά με την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι, το ποσοστό των δειγμάτων που είχαν διαθέσιμη συγκέντρωση ψευδαργύρου μεγαλύτερη από 15mg/kg έχει μειωθεί. Κατά μέσο όρο παρατηρείται μείωση κατά 6,4% των διαθέσιμων συγκεντρώσεων ψευδαργύρου μεταξύ των χειμερινών και καλοκαιρινών δειγματοληψιών.

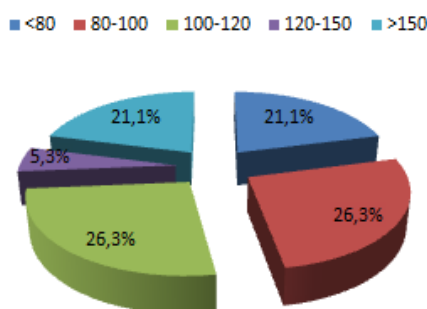
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg)



Σχήμα 11α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Zn (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 11β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 21,1% των δειγμάτων, δηλαδή 4 από τα 19, έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 300mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρούνται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές. Συγκριτικά με το καλοκαίρι παρατηρείται μείωση των ολικών συγκεντρώσεων ψευδαργύρου κατά 4%.

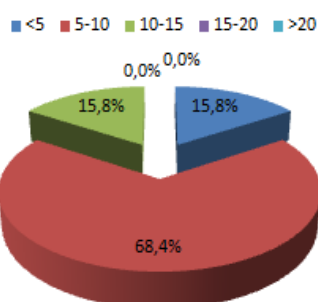
Ολικές Συγκεντρώσεις Zn (mg/kg)



Σχήμα 11β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Zn (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 11γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος επί τοις εκατό, $ΠΔ\% = \frac{Zn_{DTPA}}{Zn_{AquaRegia}} * 100$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 68,4% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του ψευδαργύρου. Αυτό σημαίνει ότι 13 από τα 19 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 10-15% της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου που βρίσκεται στο έδαφος. Το ίδιο ποσοστό διαθεσιμότητας παρατηρήθηκε και κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Zn



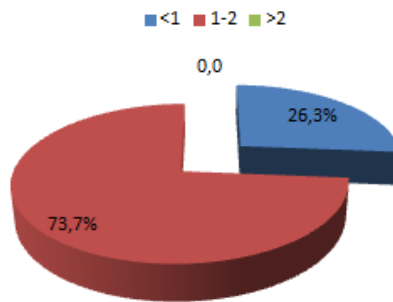
Σχήμα 11γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Zn στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.4.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni

Στο Σχήμα 12α απεικονίζεται η κατανομή σε 3 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του νικελίου. Το μεγαλύτερο ποσοστό, δηλαδή το 73,7% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 2mg/kg. Ποσοστό 26,3% των δειγμάτων,

δηλαδή 5 από τα 19, έχει συγκέντρωση μικρότερη από 1mg/kg εδάφους. Από τα 19 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την χειμερινή δειγματοληψία δεν παρατηρούνται συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 2mg/kg. Συγκριτικά με την καλοκαιρινή δειγματοληψία παρατηρείται μείωση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του νικελίου κατά 9,6%.

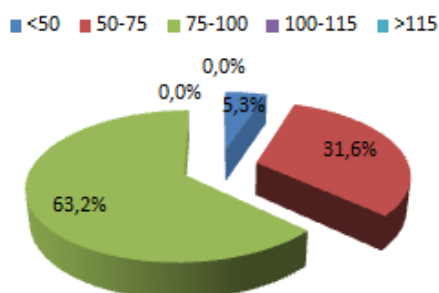
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Ni (mg/kg)



Σχήμα 12α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Ni (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 12β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού νικελίου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 63,2% των δειγμάτων, δηλαδή 12 από τα 19, παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 75 έως 100mg/kg, όπου εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από την οριακή συγκέντρωση των 75mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του νικελίου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι υψηλές. Επίσης στην χειμερινή δειγματοληψία δεν παρατηρούνται δείγματα που ξεπερνούν 100mg/kg, αλλά συγκριτικά με το καλοκαίρι παρατηρείται μια στατιστικώς σημαντική αύξηση των ολικών συγκεντρώσεων νικελίων κατά 2,2%.

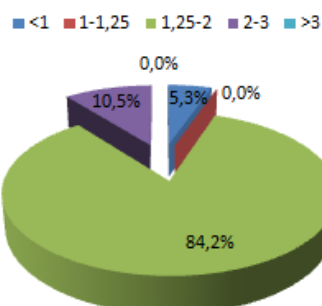
Ολικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/kg)



Σχήμα 12β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Ni (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 12γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του νικελίου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του νικελίου στο έδαφος, επί τοις εκατό $P\Delta\% = \frac{Ni_{DTPA} * 100}{Ni_{AquaRegia}}$. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι το 84,2% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του νικελίου. Αυτό σημαίνει ότι 16 από τα 19 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 1,25-2% της ολικής συγκέντρωσης του νικελίου του εδάφους. Το ίδιο ποσοστό διαθεσιμότητας και μεταφοράς νικελίου στα φυτά παρατηρήθηκε και κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Ni



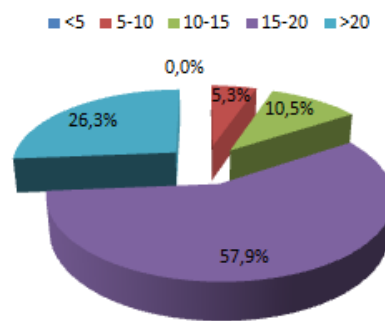
Σχήμα 12γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Ni στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.4.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb

Στο Σχήμα 13α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μολύβδου. Το 57,9% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 15 έως και

20mg/kg. Ποσοστό 26,3% των δειγμάτων, δηλαδή 5 από τα 19 δείγματα, έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20mg/kg εδάφους. Συγκριτικά με το καλοκαίρι παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των δειγμάτων που βρίσκονται στην κλάση που η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από 20mg/kg εδάφους και επίσης κατά μέσο όρο υπάρχει αύξηση 78% της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μολύβδου το χειμώνα συγκριτικά με το καλοκαίρι.

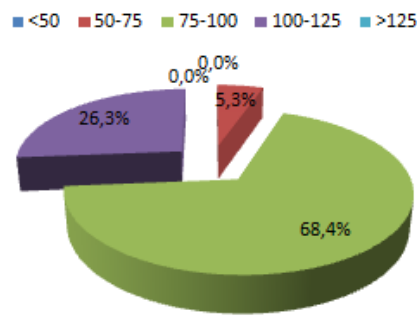
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg)



Σχήμα 13α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Pb (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 13β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 68,4% των δειγμάτων, δηλαδή 13 από τα 19, παρουσιάζει συγκεντρώσεις από 75 έως και 100mg/kg. Το 26,3% των δειγμάτων, δηλαδή 5 από τα 19, εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 300mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρείται επομένως ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του μολύβδου που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές. Από τα 19 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την χειμερινή δειγματοληψία δεν βρέθηκε κανένα δείγμα να ξεπερνάει τα 125mg/kg, αλλά παρατηρήθηκε αύξηση των ολικών συγκεντρώσεων του μολύβδου, καθώς δεν βρέθηκε κανένα δείγμα να έχει ολική συγκέντρωση κάτω από τα 50mg/kg. Συγκριτικά με το καλοκαίρι σημειώθηκε αύξηση κατά 20% των ολικών συγκεντρώσεων του μολύβδου.

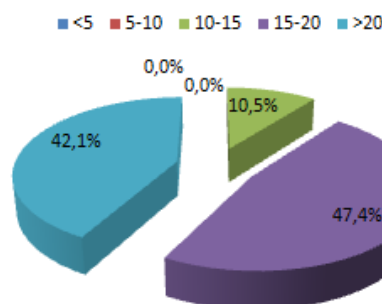
Ολικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/kg)



Σχήμα 13β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Pb (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 13γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του μολύβδου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος, επί τοις εκατό $PΔ\% = Pb_{DTPA} * 100 / Pb_{AquaRegia}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 47,4% των δειγμάτων έχει το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του μολύβδου. Αυτό σημαίνει ότι 9 από τα 19 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 15-20% της ολικής συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος. Το ίδιο ποσοστό διαθεσιμότητας και μεταφοράς ολικού μολύβδου στα φυτά παρατηρήθηκε και κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Pb



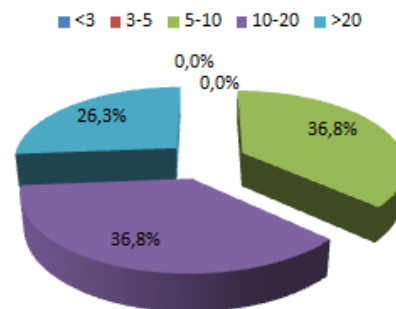
Σχήμα 13γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Pb στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.4.5 ΚΑΔΜΙΟ- Cd

Στο Σχήμα 14α απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του καδμίου. Το 36,8% των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 10 έως και 20μg/kg. Ποσοστό 26,3% των δειγμάτων, δηλαδή 5 από τα 19, έχει συγκέντρωση

μεγαλύτερη από 20μg/kg εδάφους. Από τα 19 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την χειμερινή δειγματοληψία δεν βρέθηκε κανένα με τιμή μικρότερη των 5μg/kg. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού των δειγμάτων, όπου η διαθέσιμη συγκέντρωση καδμίου τους είναι μεγαλύτερη των 20μg/kg. Συγκριτικά με το καλοκαίρι σημειώθηκε αύξηση κατά 130% των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του καδμίου.

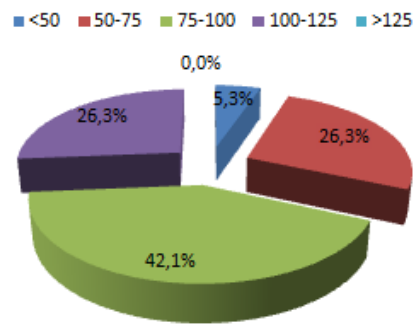
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις Cd (μg/kg)



Σχήμα 14α: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cd (μg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 14β παρουσιάζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού καδμίου και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Ποσοστό 42,1% των δειγμάτων, δηλαδή 8 από τα 19, παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 75 έως 100μg/kg. Το 26,3% των δειγμάτων, δηλαδή 5 από τα 19, εμφανίζει την μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση καδμίου, που είναι μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 3mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Παρατηρούνται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του καδμίου που ανιχνεύονται στο κέντρο του Βόλου είναι χαμηλές. Από τα 19 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την χειμερινή δειγματοληψία δεν βρέθηκε κανένα δείγμα με τιμή μεγαλύτερη των 125μg/kg. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού των δειγμάτων όπου η ολική συγκέντρωση καδμίου είναι μικρότερη των 50μg/kg. Σε σύγκριση με τις μετρήσεις της καλοκαιρινής δειγματοληψίας σημειώθηκε αύξηση κατά 7% των ολικών συγκεντρώσεων του καδμίου.

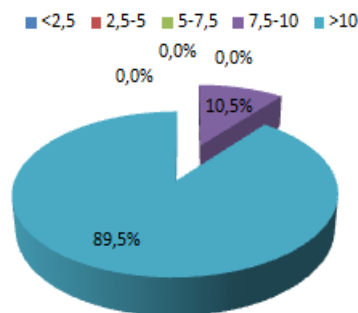
Ολικές Συγκεντρώσεις Cd (μg/kg)



Σχήμα 14β: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cd (μg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 14γ παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του καδμίου. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος, επί τοις εκατό $PΔ\% = Cd_{DTPA} * 100 / Cd_{AquaRegia}$. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το 89,5% των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του καδμίου. Αυτό σημαίνει ότι 17 από τα 19 δείγματα έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά μεγαλύτερο από το 10% της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου που ανιχνεύεται στο έδαφος. Σε σύγκριση με την καλοκαιρινή δειγματοληψία δεν βρέθηκε κανένα δείγμα με ποσοστό διαθεσιμότητας καδμίου μικρότερο από 7,5%.

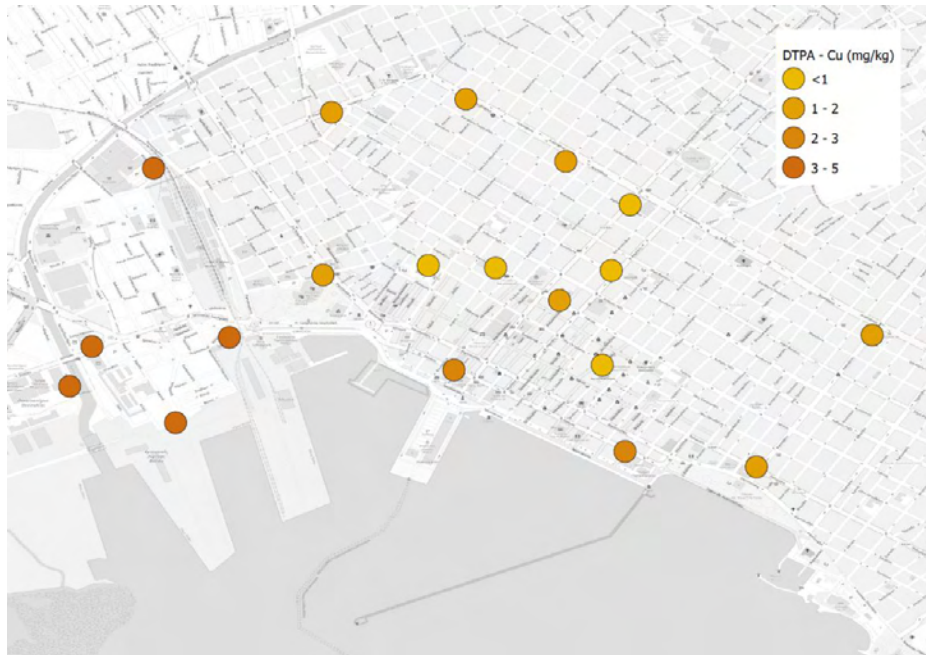
Ποσοστό Διαθεσιμότητας Cd



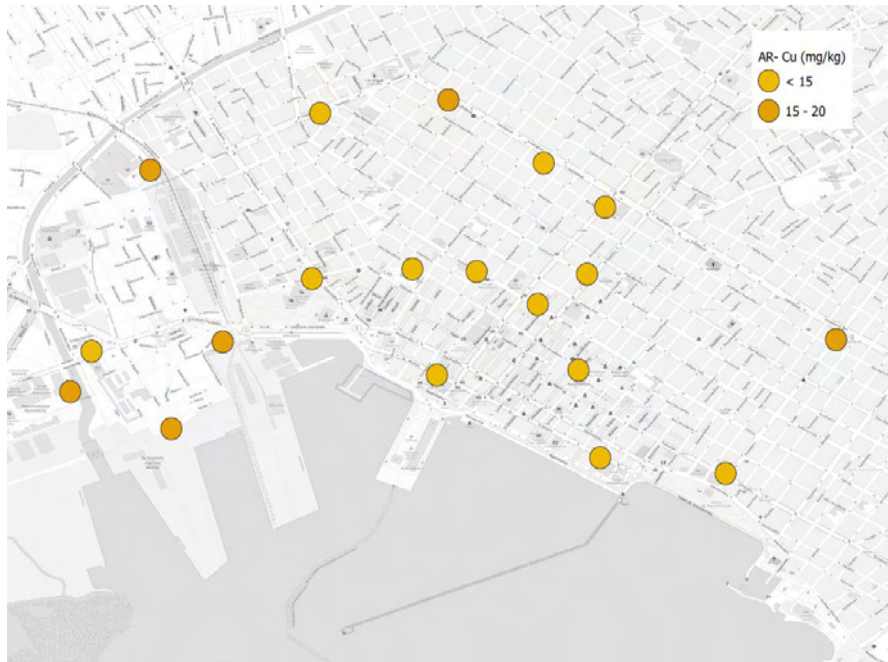
Σχήμα 14γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cd στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.5 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ - ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019

3.5.1 ΧΑΛΚΟΣ - Cu



Χάρτης 15: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης χαλκού. Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του χαλκού (Χάρτης 15) κατά τη δειγματοληψία του Νοεμβρίου 2019, μετά από αρκετές ημέρες βροχόπτωσης, είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του Ιουλίου της ίδιας χρονιάς. Εξακολουθούν να εμφανίζονται υψηλότερες τιμές κοντά στο λιμάνι, στο σιδηροδρομικό σταθμό και στην περιοχή του ΚΤΕΛ, δηλαδή δυτικά της πόλης του Βόλου.



Χάρτης 16: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης χαλκού. Οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού (Χάρτης 16) κατά τη χειμερινή περίοδο, μετά από αρκετές ημέρες βροχόπτωσης, είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του Ιουλίου της ίδιας χρονιάς. Εμφανίζονται υψηλές τιμές κοντά στο λιμάνι, στο σιδηροδρομικό σταθμό, στην περιοχή των ΚΤΕΛ και στην λεωφόρο Αναλήψεως.

3.5.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ - Zn



Χάρτης 17: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης ψευδαργύρου

Υψηλότερες οι τιμές της διαθέσιμης συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (Χάρτης 17) είναι εστιασμένες στην περιοχή του λιμανιού, των ΚΤΕΛ και του σιδηροδρομικού σταθμού.



Χάρτης 18: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου

Από τη μελέτη του χάρτη 18 της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου προκύπτει ότι κατά τη χειμερινή δειγματοληψία οι τιμές είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες της θερινής δειγματοληψίας. Επίσης μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις εντός της περιοχής που περικλείεται από τους δρόμους Αθ. Διάκου, Γκλαβάνη και Γ. Καρτάλη, δηλαδή σε περιοχές που κατά τη δειγματοληψία του Ιουλίου εμφανίστηκαν υψηλές τιμές. Διατηρούνται υψηλές οι τιμές σε οδικούς άξονες, όπως στην περιοχή Οξυγόνου, στην Αναλήψεως, στην Κασσαβέτη και στην Πολυμέρη. Οι μέγιστες τιμές παραμένουν στην περιοχή κοντά στο λιμάνι, στην πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στην περιοχή του ΚΤΕΛ (Παλαιά Βόλου) και στο χώρο του σιδηροδρομικού σταθμού.

3.5.3 ΝΙΚΕΛΙΟ - Ni



Χάρτης 19: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης νικελίου

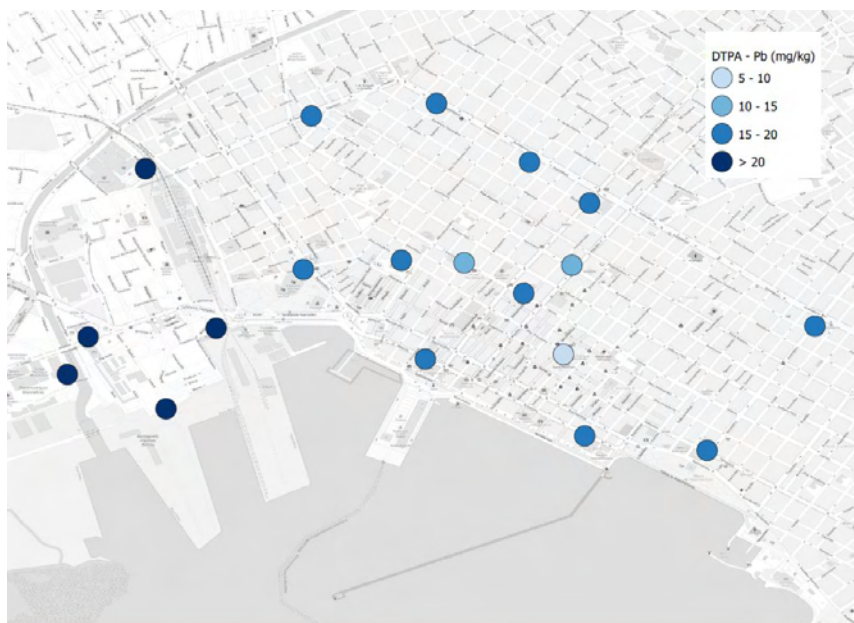
Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του νικελίου (Χάρτης 19) είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της θερινής δειγματοληψίας, με σχεδόν μηδενικές τιμές στην περιοχή του Αγίου Νικολάου έως και την περιοχή της Πλατείας Ελευθερίας.



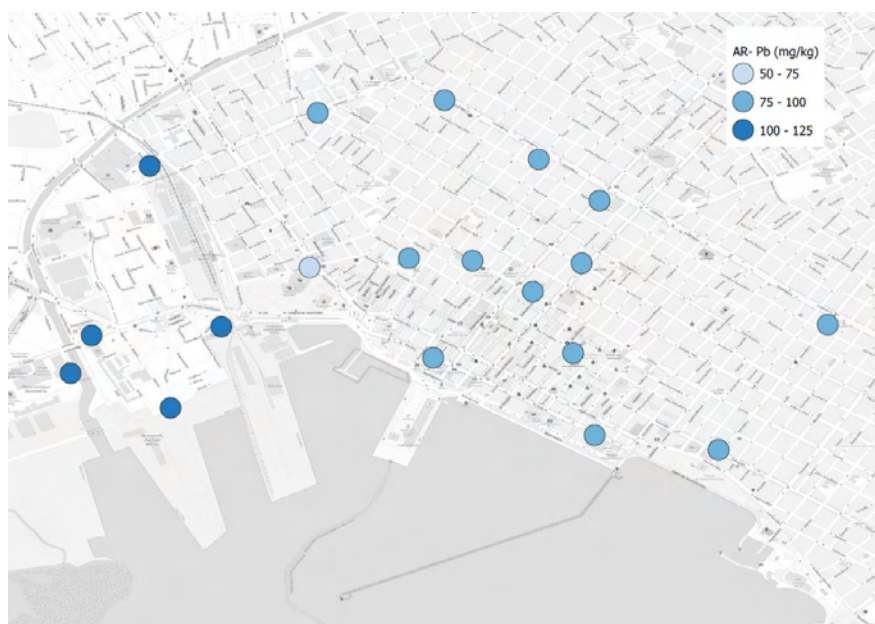
Χάρτης 20: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης νικελίου

Στον Χάρτη 20 απεικονίζονται οι ολικές συγκεντρώσεις του νικελίου κατά την χειμερινή δειγματοληψία. Οι υψηλότερες τιμές εστιάζονται κοντά στο λιμάνι, στο ΚΤΕΛ, στο σιδηροδρομικό σταθμό και στην περιοχή των Παλαιών Βόλου. Στην περιοχή της Κασσαβέτη και της Πολυμέρη επίσης παρουσιάζονται υψηλές ολικές συγκεντρώσεις νικελίου που όμως είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες θερινές.

3.5.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ - Pb



Χάρτης 21: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης μολύβδου



Χάρτης 22: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης μολύβδου

Στους χάρτες διαθέσιμης (Χάρτης 21) και ολικής συγκέντρωσης (Χάρτης 22) μολύβδου παρατηρείται ακριβώς η ίδια κατανομή συγκεντρώσεων. Στους κεντρικούς οδικούς άξονες, όπως Αναλήψεως, Ελ. Βενιζέλου, Κασσαβέτη και Πολυμέρη παρατηρούνται υψηλές τιμές. Οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται, όπως και στην θερινή δειγματοληψία, στο λιμάνι, στο ΚΤΕΛ και στο σιδηροδρομικό σταθμό.

3.5.5 ΚΑΔΜΙΟ - Cd



Χάρτης 23: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της διαθέσιμης συγκέντρωσης καδμίου



Χάρτης 24: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης μολύβδου

Στη διαθέσιμη (Χάρτης 23) καθώς και στην ολική συγκέντρωση (Χάρτης 24) του καδμίου οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στην περιοχή του σιδηροδρομικού σταθμού. Αποδεικνύεται ότι κατά μήκος της διαδρομής των τρένων οι τιμές είναι σταθερά υψηλές και μεταξύ τους όμοιες, γεγονός που δείχνει ότι οι υψηλές τιμές οφείλονται στη δραστηριότητα των συρμών. Επίσης, στους κεντρικούς οδικούς άξονες της πόλης, όπως στην Πολυμέρη και στην Δημητριάδος εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ στην Αναλήψεως, στη Ελ. Βενιζέλου και στην Παγασών οι τιμές διαθέσιμης και ολικής συγκέντρωσης του καδμίου είναι υψηλές αλλά, υψηλότερες από τις αντίστοιχες της θερινής δειγματοληψίας.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι, για την περίοδο Ιουλίου Νοεμβρίου 2019, οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων: χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος και κάδμιο σε επιφανειακά εδάφη στην πόλη του Βόλου είναι χαμηλότερες των οριακών συγκεντρώσεων που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ για το νικέλιο καταγράφηκε υπέρβαση που αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωσή του στην λιθόσφαιρα της περιοχής μελέτης.

Η σύγκριση των μέσων ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων που μελετήθηκαν μεταξύ των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν τον Ιούλιο και το Νοέμβριο του 2019 έδειξε ότι υπήρξε μείωση των τιμών σε χαλκό και ψευδάργυρο στην δειγματοληψία του Νοεμβρίου. Η συγκεκριμένη μείωση ενδεχομένως οφείλεται στην έκπλυση των μετάλλων λόγω της ισχυρής βροχόπτωσης που προηγήθηκε της δειγματοληψίας του Νοεμβρίου. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος εμφανίζονται σε πειράματα έκπλυσης να είναι περισσότερο ευκίνητα μέταλλα (Massas *et al.*, 2019, Argyraki *et al.*, 2018, Antoniadis *et al.*, 2019b) σε σχέση με το κάδμιο και τον μόλυβδο, των οποίων οι συγκεντρώσεις δεν βρέθηκε να είναι μειωμένες στη δειγματοληψία του Νοεμβρίου.

Οι τιμές συγκέντρωσης των μετάλλων που καταγράφηκαν στις δύο δειγματοληψίες (Ιούλιος και Νοέμβριος 2019) αποτελούν μόνο ένδειξη ρύπανσης, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης στο κέντρο του Βόλου, καθόσον οι υψηλότερες ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων παρατηρήθηκαν σε σημεία πλησίον κεντρικών οδικών αξόνων, στο λιμάνι καθώς και στον σιδηροδρομικό σταθμό.

Θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν ενδελεχείς μελέτες με γνώμονα την χρονική και χωρική διακύμανση, ώστε να μελετηθούν οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων ανά εποχή, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το βαθμό ρύπανσης της πόλης του Βόλου. Η δημιουργία θεματικών χαρτών θα μπορούσε επίσης να αποτελέσει ένα σοβαρό επιστημονικό εργαλείο απεικόνισης και εξέλιξης της ρύπανσης.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

5.1 ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γκόλια, Ε. (2003) *Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης.* Διδακτορική Διπλωματική Εργασία στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Βόλος.

Γκόλια, Ε., Κάντζου, Ο. Δ., Χαρτοδιπλωμένου, Μ. Α., Λακιώτης, Κ., Ζούντα, Δ., Μαμαλούδης, Χ., Αντωνιάδης, Β. (2019α) «Καταγραφή των επίπεδων χαλκού και ψευδαργύρου σε περιοχές αστικού πρασίνου - η περίπτωση του Δήμου Βόλου». *11^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωργικής Μηχανικής*. Βόλος, 8/11/2019.

Γκόλια, Ε., Χαρτοδιπλωμένου, Μ. Α., Ζούντα, Δ., Κάντζου, Ο. Δ., Λακιώτης, Κ., Μαμαλούδης, Χ., Παρχαρίδου, Κ., Θαλασσινός, Γ., Μπαθρέλλος, Γ., Σκυλοδήμου Χ., Αντωνιάδης, Β. (2019β) «Παρακολούθηση της χωρικής μεταβλητότητας των επίπεδων βαρέων μετάλλων στο κέντρο της πόλης του Βόλου». *11^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωργικής Μηχανικής*. Βόλος, 8/11/2019.

Καρτάλης, Κ., Φειδάς, Χ. (συγγ.) (2015) *Αρχές και εφαρμογές δορυφορικής τηλεπισκόπησης*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.

Κουκουλάκης, Π., Καλαβρουζιώτης, Ι., Κόκκινος, Π. (συγγ.) (2018) *Η γεωχημική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον*, Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.

Χουλιάρης, Ν. (συγγ.) (2007) *Μαθήματα εφαρμοσμένης εδαφολογίας*, Αθήνα: Εκδόσεις Ιων.

5.2 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andrade, V. M., Aschner, M., & Marreilha dos Santos, A. P. (2017). Neurotoxicity of Metal Mixtures. In *Advances in Neurobiology*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-60189-2_12

Antoniadis, V., Golia, E. E., Liu, Y. T., Wang, S. L., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2019). Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk

- assessment in the industrial area of Volos, Greece. *Environment International*.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.053>
- Antoniadis, V., Golia, E. E., Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2017). Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9882-5>
- Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Levizou, E., Shahid, M., Niazi, N. K., Vithanage, M., ... Rinklebe, J. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? - A review. *Environment International*, 127, 819–847. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.039>
- Argyraki, A., Kelepertzis, E., Botsou, F., Paraskevopoulou, V., Katsikis, I., & Trigoni, M. (2018). Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas. *Journal of Geochemical Exploration*, 187, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.004>
- Bradl, H., Kim, C., Kramar, U., & StÜben, D. (2005). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Interface Science and Technology* (Vol. 6). Elsevier Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(05\)80021-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80021-3)
- Bulcke, F., Dringen, R., & Scheiber, I. F. (2017). Neurotoxicity of Copper. In M. Aschner & L. G. Costa (Eds.), *Neurotoxicity of Metals* (p. 377). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60189-2>
- Caito, S., & Aschner, M. (2017). Developmental Neurotoxicity of Lead. In M. Aschner & L. G. Costa (Eds.), *Neurotoxicity of Metals* (p. 377). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60189-2>
- Cangemi, M., Speziale, S., Madonia, P., D'Alessandro, W., Andronico, D., Bellomo, S., ... Kyriakopoulos, K. (2017). Potentially harmful elements released by volcanic ashes: Examples from the Mediterranean area. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 337, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.015>

- Golia, E. E., Dimirkou, A., & Mitsios, I. K. (2008). Levels of heavy metals pollution in different types of soil of Central Greece. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9346-9>
- Horváth, A., Kalicz, P., Farsang, A., Balázs, P., Berki, I., & Bidló, A. (2018). Influence of human impacts on trace metal accumulation in soils of two Hungarian cities. *Science of The Total Environment*, 637–638, 1197–1208. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.033>
- Jalali, M., & Latifi, Z. (2018). Measuring and simulating effect of organic residues on the transport of cadmium, nickel, and zinc in a calcareous soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 184, 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.05.001>
- Li, X., Zhang, Q., & Yang, B. (2020). Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue. *Chemosphere*, 239, 124660. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124660>
- Marjanović, M. D., Vukčević, M. M., Antonović, D. G., Dimitrijević, S. I., Jovanović, Đ. M., Matavulj, M. N., & Ristić, M. Đ. (2009). Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade. *Citeseer*. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.615.3496&rep=rep1&type=pdf>
- Massas, I., Ehaliotis, C., Gerontidis, S., & Sarris, E. (2009). Elevated heavy metal concentrations in top soils of an Aegean island town (Greece): total and available forms, origin and distribution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151(1–4), 105–116. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0253-2>
- Nordberg, G. F. ., Sandstrom, B., Becking, G., & Goyer, R. A. (2002). Essentiality and Toxicity of Metals. In B. Sarkar (Ed.), *Heavy Metals in the Environment* (1st ed., p. 742). New York: MARCEL DEKKER, INC.
- Page, A. L., Miller, H. R., & Keeney, R. D. (1982). Methods of soil analysis part II—chemical and microbiological properties. Madison: Inc. Soil Science of America.

- Phipps, D. A. (1981). Chemistry and Biochemistry of Trace Metals in Biological Systems. In N. W. Lepp (Ed.), *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants: Effects of Trace Metals on Plant Function* (pp. 1–54). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-7339-1_1
- Saxena, G., Purchase, D., Mulla, S. I., Saratale, G. D., & Bharagava, R. N. (2019). Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Sites: Eco-environmental Concerns, Field Studies, Sustainability Issues, and Future Prospects (pp. 71–131). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/398_2019_24
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.JTEMB.2012.01.002>
- Shohel, M., Simol, H. A., Reid, E., Reid, J. S., & Salam, A. (2017). Dew water chemical composition and source characterization in the IGP outflow location (coastal Bhola, Bangladesh). *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10(8), 981–990. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0487-7>
- Skordas, K., Papastergios, G., & Filippidis, A. (2013). Major and trace element contents in apples from a cultivated area of central Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(10), 8465–8471. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3188-1>
- Sutherland, J. E., & Costa, M. (2002). Nickel. In B. Sarkar (Ed.), *Heavy Metals in the Environment* (1st ed., p. 743). New.
- Thompson, M., & Maguire, M. (1993). Estimating and using sampling precision in surveys of trace constituents of soils. *The Analyst*, 118(9), 1107. <https://doi.org/10.1039/an9931801107>
- Vázquez de la Cueva, A., Marchant, B. P., Quintana, J. R., de Santiago, A., Lafuente, A. L., & Webster, R. (2014). Spatial variation of trace elements in the peri-urban soil of Madrid. *Journal of Soils and Sediments*, 14(1), 78–88. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0772-5>

- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>
- Zalidis, G., Stamatiadis, S., Takavakoglou, V., Eskridge, K., & Misopolinos, N. (2002). Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. In *Agriculture, Ecosystems and Environment*. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00249-3](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00249-3)
- Zhang, C. (2006). Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.028>

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- National Center for Biotechnology Information, PubChem Database **Nickel**, AtomicNumber=28 (2019), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Nickel>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. **Copper**, AtomicNumber=29 (2019), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Copper>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. **Zinc**, AtomicNumber=30 (2019), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Zinc>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. **Cadmium**, AtomicNumber=48 (2019), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Cadmium>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. **Lead**, AtomicNumber=82 (2019), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Lead>
- Periodictable - **Nickel** (2019), <https://periodictable.com/Elements/028/index.html>
- Periodictable - **Copper** (2019), <https://periodictable.com/Elements/029/index.html>
- Periodictable - **Zinc** (2019), <https://periodictable.com/Elements/030/index.html>
- Periodictable - **Cadmium** (2019), <https://periodictable.com/Elements/048/index.html>
- Periodictable - **Lead** (2019), <https://periodictable.com/Elements/082/index.html>