



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



«Επίπεδα βαρέων μετάλλων σε έδαφος και καλλιέργεια δημητριακών στην περιοχή των Μεταλλείων Δομοκού»

“Heavy metal levels in soil and cereal plants in Metalleia, Domokos”

ΓΡΑΜΜΕΝΟΥ ΑΣΠΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ

ΒΟΛΟΣ, 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική παρουσία στο έδαφος εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών υλικών, ωστόσο η αυξανόμενη συγκέντρωσή τους οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς πηγές. Αν και αποτελούν θρεπτικά συστατικά σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις καθίστανται τοξικά τόσο για τα φυτά όσο και για τον άνθρωπο. Στη παρούσα μελέτη μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Zn, Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Co, Ni από εδαφικά και φυτικά δείγματα σιτηρών από την περιοχή Μεταλλεία Δομοκού. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι τα εδαφικά δείγματα ήταν μετρίως αλκαλικά. Οι ολικές συγκεντρώσεις του Ni, Cr, Fe, Mn ήταν υψηλές και οι συγκεντρώσεις των εκχυλίσιμων στοιχείων με DTPA ήταν υψηλές για τα Fe και Mn. Στα φυτικά δείγματα ανιχνεύθηκαν μόνο συγκεντρώσεις Mn και Zn μέσα στα επιτρεπτά όρια ενώ για όλα τα υπόλοιπα στοιχεία οι τιμές τους ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, κάτι το οποίο οφείλεται στους μηχανισμούς ανθεκτικότητας που αναπτύσσουν τα φυτά.

ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε από τη φοιτήτρια Γραμμένου Ασπασία του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου από μένα και όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν είναι αναγνωρισμένες και περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία της πτυχιακής.

Όνομα

Γραμμένου Ασπασία

Υπογραφή

Γραμμένου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου για την πολύτιμη βοήθεια τους στην ολοκλήρωση των σπουδών μου. Καθώς και στον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας, κύριο Αντωνιάδη Βασίλειο ο οποίος συνέβαλε τα μέγιστα για την ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Δαναλάτο Νικόλαο και κ. Γκόλια Ευαγγελία καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Θαλασσινό Γιώργο για την βοήθεια του στη διεκπεραίωση των εργαστηριακών αναλύσεων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ.....	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....	7
1.1 Βαρέα μέταλλα.....	7
1.2 Βαρέα μέταλλα στο πείραμα.....	8
1.2.1 Χαλκός (Cu).....	8
1.2.2 Ψευδάργυρος (Zn).....	9
1.2.3 Μόλυβδος (Pb).....	10
1.2.4 Σίδηρος (Fe).....	11
1.2.5 Μαγγάνιο (Mn).....	12
1.2.6 Χρώμιο (Cr).....	12
1.2.7 Κάδμιο (Cd).....	13
1.2.8 Νικέλιο (Ni).....	14
1.2.9 Κοβάλτιο (Co).....	14
1.2.10 RFD (reference dose ή oral reference dose).....	15
1.3 Βαρέα μέταλλα και ρύπανση στην Ελλάδα.....	16
1.4 Σιτηρά.....	16
1.4 Σκοπός της εργασίας.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και Μέθοδοι.....	20
2.1 Μέθοδος δειγματοληψίας.....	20
2.2.1 Φυτό.....	20
2.2.2 Έδαφος.....	20
2.2.2.1 Μέτρηση pH.....	20
2.2.2.2 Κοκκομετρική σύσταση.....	21
2.2.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	21
2.2.2.4 Οργανική ουσία.....	21
2.2.2.5 Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA.....	21
2.2.2.6 Ολικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό.....	22
2.3 Στατιστική ανάλυση.....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και συζήτηση.....	23
Πίνακας 3.1 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο έδαφος DTPA.....	23
Πίνακας 3.2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο έδαφος Aqua regia.....	24
Πίνακας 3.3 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε στελέχη φυτών.....	25
Πίνακας 3.4 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε σπόρους φυτών.....	25
Πίνακας 3.5 Εδαφικές παράμετροι.....	26
Πίνακας 3.6 Συντελεστής μεταφοράς Tc.....	27
Πίνακας 3.7 Συντελεστής ρύπανσης Cf.....	28
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	29
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	30
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	38
Ελληνική βιβλιογραφία.....	38
Αγγλική βιβλιογραφία.....	39
Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα φυσικά στοιχεία που είναι σχετικά πυκνά, με πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 g/cm³. Ειδικότερα εφαρμόζεται στα στοιχεία κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn) και κοβάλτιο (Co) που σχετίζονται προβλήματα ρύπανσης. Και στα στοιχεία χαλκό (Cu), σίδηρο (Fe) και μαγγάνιο (Mn) όταν αυτά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος και μπορούν να προκαλέσουν τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Για τον ακριβή προσδιορισμό του όρου βαρέα μέταλλα υπάρχουν αρκετοί ορισμοί που βασίζονται σε ορισμένα χαρακτηριστικά όπως τον ατομικό αριθμό, την πυκνότητα, το ατομικό βάρος ή τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων. Αυτοί που σχετίζονται με το ατομικό βάρος αναφέρονται σε μέταλλα που έχουν πολύ μεγάλο ατομικό βάρος, γενικά μεγαλύτερο του 20.

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή δεν ξεπερνούν το 0,1 % στο φλοιό της γης υπό φυσιολογικές συνθήκες, επομένως η αυξανόμενη συγκέντρωσή τους οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς πηγές. Σημαντικές φυσικές πηγές για τη συγκέντρωση τοξικών ανόργανων ενώσεων στο έδαφος είναι η βιογεωχημική αποσάθρωση των μητρικών υλικών και η αντοχή των ορυκτών. Παράλληλα σημαντική είναι και η συμβολή φυσικών φαινομένων όπως οι καιρικές συνθήκες και η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Ενώ οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, τα αστικά λύματα και η γεωργική χρήση μετάλλων και μεταλλοειδών ενώσεων έχουν ως συνέπεια την αύξηση της ποσότητας των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον (Brady and Weil, 2011).

Τα βαρέα μέταλλα έχουν πολλαπλές χρήσεις σε πολλούς τομείς όπως στην ιατρική για την παρασκευή φαρμάκων και οδοντιατρικών κραμάτων, τη σαπωνοποιία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία για την παραγωγή ηλεκτρονικών ανταλλακτικών και στη μηχανολογία για την παραγωγή κραμάτων και χάλυβα. Επιπλέον συμβάλλουν σε βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες των ζώντων οργανισμών. Ορισμένα είναι απαραίτητα για τη βιοσύνθεση και τον μεταβολισμό των φυτών, αφού αποτελούν συστατικά βασικών ενζύμων. Ωστόσο, αν και αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά σε υψηλές συγκεντρώσεις καθίσταται τοξικά προκαλώντας ιστική και

κυτταρική βλάβη που οδηγεί σε δυσμενείς παρενέργειες. Σε βιολογικά συστήματα τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν κυτταρικά οργανίδια και συστατικά όπως τις μεμβράνες των κυττάρων, τους πυρήνες, τα μιτοχόνδρια, τις υποκυτταρικές δομές και βασικά ένζυμα που εμπλέκονται στους μηχανισμούς για την αποκατάσταση βλαβών, τους μηχανισμούς απομάκρυνσης και ανθεκτικότητας (Tchounwou et al, 2012).

Τα βαρέα μέταλλα παρόλο τη μικρή συγκέντρωση έχουν μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο και τα φυτά. Τα στοιχεία αυτά ανεξαρτήτως της πηγής προέλευσής τους έχουν την ικανότητα να μην βιοδιασπώνται και να συσσωρεύονται στα εδάφη και στα ύδατα και να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα. Η συσσώρευσή τους στα φυτά συμβαίνει τόσο στο ριζικό σύστημα όσο και στο υπέργειο τμήμα τους δηλαδή στο βλαστό και τα φύλλα. Ωστόσο οι ρίζες των φυτών για την αντιμετώπιση της υπερβολικής πρόσληψής τους αναπτύσσουν μηχανισμούς ανθεκτικότητας. Τέλος, έχουν γίνει έρευνες σχετικά με την τοξικότητα των ιχνοστοιχείων στα φυτά και τα αποτελέσματα ποικίλουν ανάλογα με το πείραμα και το είδος των φυτών. Παρόλα αυτά, ένα γενικό συμπέρασμα είναι ότι τα πιο τοξικά ιχνοστοιχεία-μέταλλα για φυτά και μικροοργανισμούς είναι τα εξής: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), κοβάλτιο (Co), υδράργυρος (Hg) και χαλκός (Cu).

Οι εδαφικές ιδιότητες που συμβάλλουν στην παρουσία υψηλών επιπέδων βαρέων μετάλλων είναι η αλκαλικότητα ή η οξύτητα του εδάφους, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η συνολική οργανική εδαφική ύλη και η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων του εδάφους. Επίσης τα βαρέα μέταλλα εξαρτώνται από την εδαφική κατατομή δηλαδή τη συσσώρευση διαφορετικών ποσοτήτων οξειδίων και υδροξειδίων του αργιλίου, μαγγανίου και σιδήρου, τη συγκέντρωση ανθρακικών αλάτων του εδαφικού διαλύματος και τα δευτερογενή ορυκτά, τα ορυκτά της αργίλου (Μήτσιος, 2004).

1.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

1.2.1. ΧΑΛΚΟΣ (Cu):

Ο χαλκός αποτελεί ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο ζωτικής σημασίας για όλους τους ζώντες οργανισμούς, τόσο για τον άνθρωπο όσο και τα φυτά. Ο χαλκός στη φύση έχει ένα χαρακτηριστικό ερυθρό χρώμα και σχηματίζει κυρίως ανθρακικά άλατα, θειικά

ίοντα και σουλφίδες. Οι πηγές του χαλκού στη φύση είναι το μητρικό υλικό, όπως τα βασαλτικά και ηφαιστειογενή πετρώματα και η ατμοσφαιρική απόθεση δηλαδή η όξινη βροχή. Παράλληλα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που αυξάνουν τη συγκέντρωση χαλκού στα επιφανειακά εδάφη είναι η βιομηχανική χρήση του, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού. Η τιμή συγκέντρωσης του χαλκού στα εδάφη κυμαίνεται από 1,9 μέχρι 63 mg Cu kg⁻¹ (Μήτσιος, 2004). Οι συγκεντρώσεις χαλκού για την ανάπτυξη των φυτών κυμαίνονται από 4 έως 15 mg/kg και σπάνια ξεπερνούν τα 20 mg/kg (Oorts, 2013).

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε χαλκό αυξάνεται με τη συνεχή προσθήκη του αφού έχει την ιδιότητα μεγάλης αντοχής στην έκπλυση από τη βροχή, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικής δράσης στα φυτά. Τα συμπτώματα της τοξικότητας είναι η εμφάνιση χλωρωτικών φύλλων εξαιτίας της καταστροφής και διόγκωσης των κυττάρων ρίζας με άμεσο αποτέλεσμα τη μειωμένη απορρόφηση ιχνοστοιχείων και την αναστολή ανάπτυξης. Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς συμβάλλει στο μεταβολισμό υδατανθράκων, στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και στην πρόσληψη των ελεύθερων ριζών. Ο χαλκός είναι ένα μαλακό μέταλλο και υψηλός αγωγός ηλεκτρισμού και θερμότητας. Εξαιτίας των ιδιοτήτων αυτών έχει πολλαπλές χρήσεις στην ηλεκτροβιομηχανία για την παραγωγή αγωγών, καλωδίων κ.α. Χρησιμοποιείται, ακόμη, και στον τομέα της χημείας για την ανίχνευση σακχάρων και τον χρωματισμό γυαλιού. Ο χαλκός επίσης έχει την ικανότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην επιφάνεια του, έτσι χρησιμοποιείται και ως φίλτρο κλιματιστικών. Τέλος, χρησιμοποιείται ευρέως στον αγροτικό τομέα κυρίως σε χαλκούχα σκευάσματα προστασίας έναντι φυτοπαθογόνων μικροοργανισμών.

1.2.2. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn):

Ο ψευδάργυρος σε μικρές ποσότητες είναι σημαντικό θρεπτικό στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς. Η κατανομή του ψευδαργύρου στο εδαφικό περιβάλλον και οι τυπικές συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 100 – 300 mg/kg. Ο μέσος όρος παγκοσμίως υπολογίζεται σε 64 mg/kg. Σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη παρατηρούνται μεγαλύτερες ποσότητες ψευδαργύρου (Zn). Οι κύριες πηγές αύξησής του στο έδαφος είναι γεωγενείς διαδικασίες και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Συγκεκριμένα οι γεωργικές πρακτικές, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και η κοπριά

αυξάνουν το ποσοστό του ψευδαργύρου στα επιφανειακά εδάφη. Οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, τα απόβλητα καθαρισμού λυμάτων, η απόπλυση από γαλβανισμένα υλικά, τα απορρίμματα και οι ηφαιστειογενής τέφρα αυξάνουν την ποσότητά του. Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στα φυτά παρατηρείται όταν το φυτό περιέχει λιγότερο από 20 mg/kg ενώ τοξικές επιδράσεις παρουσιάζονται όταν οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα 300 – 400 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). Η εμφάνιση φυτοτοξικότητας εκδηλώνεται με χλώρωση αρχικά στα νεαρά φύλλα, μείωση της ανάπτυξης και αναστολή των μεταβολικών διεργασιών. Ακόμη και η ανεπάρκειά του μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών με τα συμπτώματα να εμφανίζονται πρώτα στα νεαρά φύλλα και έπειτα στα ωριμότερα φύλλα. Ωστόσο η ανεπάρκεια του ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες και στον ανθρώπινο οργανισμό όπως μειωμένη παραγωγή αντισωμάτων καθώς ο ψευδάργυρος συμβάλλει στη σύνθεση και αποδόμηση πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων και λιπιδίων. Ο ψευδάργυρος είναι ένα σκληρό και στιλπνό μέταλλο, λόγω των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτικό υλικό του χάλυβα και του σιδήρου από τη διάβρωση. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και τις κατασκευές αφού προσδίδει ανθεκτικότητα και αντοχή. Χάρη στο ψευδάργυρο δημιουργούνται χρήσιμα κράματα, όπως είναι ο μπρούτζος. Ενώ οι διάφορες ενώσεις του έχουν χρησιμότητα στην καθημερινότητα σε πολλά προϊόντα όπως καλλυντικά, αλοιφές, βερνίκια και άλλα. Ακόμη χρησιμοποιείται σε γεωργικά λιπάσματα για εδαφοβελτίωση και σε εντομοκτόνα (Μεγαδούκα, 2011).

1.2.3. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb):

Ο μόλυβδος δεν αποτελεί ένα ωφέλιμο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος είναι ένα πολύ τοξικό μέταλλο για τον άνθρωπο. Συνήθως σε μη ρυπασμένα εδάφη τον συναντάμε σε συγκεντρώσεις <20 mg/kg εδάφους, αλλά σε εδάφη που έχουν υποστεί ρύπανση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις (Μήτσιος, 2004). Γενικά παρατηρείται υψηλή συσσώρευση μολύβδου στο έδαφος λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του. Οι κυριότερες πηγές προέλευσής του αποτελούν τα ιζηματογενή πετρώματα, τα ορυκτά που περιέχουν πυρίτιο, οι αέριες αποθέσεις κυρίως από βιομηχανίες επιμετάλλωσης, οι γεωργικές δραστηριότητες και η ιλύς βιολογικού καθαρισμού. Η συγκέντρωση του μολύβδου μεταβάλλεται συνεχώς εξαιτίας της

αλληλεπίδρασης του με άλλα στοιχεία. Οι φυσιολογικές τιμές στα φύλλα είναι 5-10 mg/kg και τα όρια τοξικότητας για τα φυτά είναι από 30 – 300 mg/kg. Η πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου καθώς αυξάνεται και το ποσοστό συγκέντρωσής του στο έδαφος. Ωστόσο, παρατηρείται μείωση του ρυθμού πρόσληψης του με την αύξηση της τιμής του pH του εδάφους και τη μείωση της θερμοκρασίας του εδάφους. Τα τοξικά συμπτώματα που εμφανίζονται στα φυτά είναι κυρίως σκούρο πράσινο χρώμα φύλλων, μάρανση παλαιότερων φύλλων, μειωμένη ανάπτυξη φύλλων καθώς και η δημιουργία μικρών ριζών. Πολλά προβλήματα εμφανίζονται και σε ανθρώπους όταν εκτίθενται σε υψηλές τιμές μολύβδου όπως βλάβη στο νευρικό σύστημα και τα νεύρα, αναιμία ακόμη και καρκινογένεση. Ο μολύβδος έχει χαμηλή θερμοκρασία τήξης και υψηλή διαθεσιμότητα έτσι χρησιμοποιείται ευρέως σε συγκολλητές, αποτελεί το κύριο συστατικό για την κατασκευή μπαταριών μολύβδου-οξέος και είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά μέταλλα κατά της ακτινοβολίας τύπου γ' χάρη στην μονωτική του ικανότητα έναντι των ακτινοβολιών. Επίσης χρησιμοποιείται σε καλώδια υψηλής τάσης αφού εμποδίζει τη διάχυση νερού και στην κατασκευή πυρομαχικών.

1.2.4. ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe):

Ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη τόσο των φυτών όσο και των ζώων, αφού συμβάλλει κατά κύριο λόγο σε πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε αυτά. Η προέλευση του σιδήρου στο έδαφος είναι κατά κύριο λόγο γεωχημική δηλαδή οφείλεται στην αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων. Η βέλτιστη συγκέντρωση του σιδήρου στα θρεπτικά διαλύματα για τη φυσιολογική ανάπτυξη των φυτών είναι 0,5 μg cm³ (Μήτσιος, 2004). Οι τροφοπενίες σιδήρου προκαλούν χλωρώσεις του ελάσματος των φύλλων που εξελίσσονται σταδιακά σε μεσονεύριες ξηράνσεις. Ο σίδηρος δεν προκαλεί τοξικότητα σε συγκέντρωση 300-400 mg/kg, όμως σε τιμές >400 mg/kg γίνεται τοξικός. Η τοξικότητα γίνεται εμφανής με χαρακτηριστικό σύμπτωμα την παρουσία ασημένιων και καφέ κηλίδων. Παράλληλα η έλλειψη του σιδήρου στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει αναιμία και να οδηγήσει στην απορρόφηση άλλων επιβλαβών στοιχείων όπως το κάδμιο και τον μολύβδο. Ο σίδηρος έχει πλήθος εφαρμογών σήμερα, και κυρίως τα κράματα όπως ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για την κατασκευή εργαλείων και όπλων.

1.2.5. ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn):

Το μαγγάνιο αποτελεί ένα απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο για τη ζωή όλων των οργανισμών τόσο των φυτών όσο και των ζώων. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσής του είναι ασήμαντες. Η προέλευση του μαγγανίου είναι κυρίως γεωχημική αφού όλα τα πετρώματα της γης περιέχουν μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις. Εκτός από την προσθήκη μαγγανίου στα εδάφη εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μεγάλες είναι και οι ποσότητες με τη χρήση λιπασμάτων. Η μέση περιεκτικότητα μαγγανίου στα εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα είναι 437 mg/kg ξηρού εδάφους (Kabata-Pendias, 2001). Η διαθεσιμότητα του μαγγανίου στα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του στο έδαφος, από το pH του εδάφους, από την οργανική ουσία και από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Όταν στα υπέργεια μέρη των φυτών το μαγγάνιο είναι σε συγκέντρωση >150 mg/kg αυτό καθίσταται τοξικό. Κύριο σύμπτωμα της τοξικότητας είναι η εμφάνιση καφέ κυκλικών νεκρωτικών κηλίδων διαφόρων μεγεθών στα φύλλα, τους μίσχους και τους βλαστούς των φυτών. Ωστόσο παρατηρούνται συχνά και τροφοπενίες με πιο χαρακτηριστικά συμπτώματα τη χλώρωση σε σχήμα V στα ανώτερα φύλλα και κίτρινες κηλίδες. Επιπλέον δεν έχουν αναφερθεί σοβαρά προβλήματα για τη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού από έλλειψη ή περίσσεια μαγγανίου. Η πιο σημαντική χρήση του μαγγανίου είναι στα βιομηχανικά κράματα και συγκεκριμένα στον ανοξειδωτο χάλυβα. Ενώ σημαντική είναι και η χρήση του ως χρωστική σε διάφορα χρώματα.

1.2.6. ΧΡΩΜΙΟ (Cr):

Το χρώμιο υπάρχει σε αρκετές μορφές με πιο γνωστές το δισθενές άτομο του (Cr^{II}), το οποίο παρατηρείται σε μοριακές ενώσεις με αριθμό οξείδωσης -1 έως και 6, τη τρισθενή μορφή του (Cr^{III}) χωρίς φορτίο και φαίνεται να επηρεάζει τον μεταβολισμό των ενζύμων καθώς και των λιπιδίων και τέλος αναφέρεται και το εξασθενές χρώμιο (Cr^{VI}) το οποίο κατηγορείται για τοξικότητες και καρκινογενέσεις. Η προέλευση του χρωμίου φαίνεται να είναι φυσική αφού απαντά στα πετρώματα του φλοιού της γης, αλλά και ο άνθρωπος συμβάλλει με τις διάφορες παραγωγικές του διαδικασίες στον εμπλουτισμό του εδάφους με χρώμιο. Εκτός από την βιομηχανική δραστηριότητα που είναι η κύρια πηγή εκπομπής χρωμίου, η σημερινή αλόγιστη χρήση

συνθετικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης του στοιχείου. Ωστόσο τα φυτά δεν επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία του στοιχείου καθώς η συγκέντρωση του χρωμίου στους φυτικούς ιστούς είναι χαμηλή. Στα περισσότερα εδάφη το χρώμιο υπολογίζεται 5-1500 mg/kg εδάφους. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου εντός του φυτικού ιστού παρατηρείται στη ρίζα. Η χρήση του χρωμίου στις μέρες μας είναι σημαντική στις διάφορες παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών, στις εξορύξεις μετάλλων, στη παραγωγή χρωμάτων και τεχνητών χρωστικών.

1.2.7. ΚΑΔΜΙΟ (Cd) :

Το κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο ανάπτυξης στους ζωντανούς οργανισμούς και είναι αρκετά τοξικό στα ζώα και τα φυτά. Το κάδμιο δεν καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό του φλοιού της γης, ενώ στη φύση βρίσκεται στη δισθενή μορφή του. Υψηλές συγκεντρώσεις του παρατηρούνται σε ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα αλλά και σε ορυκτά, όπως το σουλφίδιο Cds (Βαλαβάνη, 2012). Σημαντικές ωστόσο είναι οι ποσότητες καδμίου που περιέχονται στα αέρια από βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων αλλά και παραγωγής σιδήρου. Τα λιπάσματα θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα καλλιεργούμενα εδάφη και η ιλύς βιολογικού καθαρισμού περιέχει ποσότητα καδμίου ανάλογα βέβαια την προέλευσή της. Η εισαγωγή του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται κυρίως μέσω της διατροφής, των αέριων ρύπων και του καπνίσματος. Η μέση περιεκτικότητα καδμίου στο έδαφος είναι από 0,06-1,1 mg/kg ξηρού εδάφους. Λόγω της μακροχρόνιας βιοσυσσώρευσής του στο έδαφος υπάρχει αυξημένη ποσότητα στα φυτά και στις φυτικές τροφές με αποτέλεσμα να παρατηρείται μόλυνση στην τροφική αλυσίδα (Μήτσιος, 2004). Στα φύλλα φυσιολογικά επίπεδα συγκέντρωσης του είναι 0,05-0,2 mg/kg και τοξικότητα παρατηρείται σε τιμές από 5 μέχρι 30 mg/kg (Μεγαδούκα, 2011). Τα συμπτώματα τοξικότητας είναι η καθυστερημένη ανάπτυξη, η χλώρωση των φύλλων με την εμφάνιση κόκκινων-καφέ χρωματισμών στις άκρες καθώς και η καταστροφή των ριζών οδηγώντας τελικά στο θάνατο των φυτών. Ωστόσο οι κίνδυνοι που δημιουργούνται στον ανθρώπινο οργανισμό από το κάδμιο είναι μεγάλοι και οδηγούν σε πνευμονική βλάβη όταν αυτό εισπνέεται άμεσα. Το κάδμιο αποτελεί μία από τις κύριες πηγές δημιουργίας καρκίνου. Το κάδμιο βιομηχανικά χρησιμοποιείται σε πολλά κράματα, σε

χρωστικές ουσίες, σε μπαταρίες Ni-Cd, σε φωτοβολταϊκά κύτταρα, ως προστατευτικό κάλυμμα στο ασφάλι και ως σταθεροποιητής σε πλαστικά.

1.2.8. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni):

Το νικέλιο μπορεί να αντικαταστήσει τα βασικά μέταλλα (πχ. Zn, Fe, Mg, Cu κτλ.) στα μεταλλο-ένζυμα και να προκαλέσει αναστολή των μεταβολικών διαδικασιών. Το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου βρίσκεται σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα και έτσι είναι παντού στο περιβάλλον. Η μέση συγκέντρωση νικελίου παγκοσμίως στα εδάφη είναι 20 mg/kg ξηρού εδάφους. Ωστόσο ανάλογα με τον τύπο του εδάφους η τιμή συγκέντρωσης μπορεί να μεταβληθεί. Άλλες πηγές νικελίου είναι τα φωσφορικά λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα, η ατμοσφαιρική απόθεση λόγω καύσης υπολειμμάτων πετρελαίου και καυσίμων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές, τα μόρια θάλασσας και η μετεωρική σκόνη. Η εισροή νικελίου στα εδάφη ευθύνεται ακόμη στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας καθώς και στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που εφαρμόζεται στη γεωργία. Το Ni είναι απαραίτητο θρεπτικό για τα φυτά αλλά οι συγκεντρώσεις που απαιτούνται για τη φυσιολογική ανάπτυξη είναι χαμηλές 0,05 - 10 mg/kg ξηρού βάρους (Chen et al, 2009). Τα κρίσιμα επίπεδα τοξικότητας είναι > 10 mg/kg ξηρού βάρους στα ευαίσθητα φυτά και > 50 mg/kg ξηρού βάρους στα μετρίως ανεκτικά είδη. Χαρακτηριστικό σύμπτωμα τοξικότητας είναι η χλώρωση των φύλλων που σταδιακά καταλήγει σε νέκρωση. Επειδή η απορρόφηση του νικελίου είναι πολύ χαμηλή, η τοξικότητα του Ni στους ανθρώπους δεν είναι συχνό φαινόμενο. Το νικέλιο έχει πολλές εφαρμογές στη σύγχρονη βιομηχανία για την κατασκευή εργαλείων, πολύτιμων αντικειμένων, εξαρτημάτων ηλεκτρονικών συσκευών καθώς και στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.

1.2.9. ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co):

Το κοβάλτιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση και συναντάται κυρίως υπό τη μορφή ορυκτών νικελίου και χαλκού. Επομένως η συγκέντρωση του κοβαλτίου οφείλεται κυρίως στο μητρικό υλικό (Μεγαδούκα, 2011). Σε όλα τα εδάφη παγκοσμίως η μέση τιμή του κοβαλτίου κυμαίνεται από 4,5 μέχρι 12 mg/kg, όπου η μικρότερη τιμή αφορά ελαφρά αμμώδη εδάφη και η μεγαλύτερη βαριά αργιλώδη εδάφη. Η συγκέντρωση του

κοβαλτίου στα φυτά κυμαίνεται από 0,1 – 10 mg/kg ξηρού βάρους. Η πρόσληψή του από τα φυτά εξαρτάται κυρίως από το είδος του φυτού, το στάδιο ανάπτυξης και το pH του εδάφους. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικό για τα φυτά, ωστόσο η έλλειψη του κοβαλτίου σε φυτικούς ιστούς είναι σοβαρή αφού συμβάλλει στη δέσμευση αζώτου. Τα πιο συχνά συμπτώματα τοξικότητας είναι η περιφερειακή χλώρωση και λεύκανση των φύλλων όπου σταδιακά καταλήγει σε νέκρωση. Αν και το μέταλλο αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για τον άνθρωπο ως συστατικό της βιταμίνης B12 η υπερβολική συγκέντρωσή του μπορεί να προκαλέσει μυοκαρδιοπάθεια, υποθειρεοειδισμό και μερικές φορές καρκίνο. Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες, για τη σύνθεση καυσίμων, την παραγωγή χρωμάτων καθώς και την παραγωγή μπαταριών. Στον τομέα της φαρμακευτικής χρησιμοποιείται για την παραγωγή κτηνοτροφικών και ιατρικών φαρμάκων.

1.2.10. RfD (REFERENCE DOSE ή ORAL REFERENCE DOSE είναι η μέγιστη αποδεκτή δόση για ένα μέταλλο (στοιχείο) που μπορεί να λαμβάνει ο άνθρωπος που καθορίζεται από την υπηρεσία United States Environmental Protection Agency's και μετράται σε mg ουσίας ανά κιλό σωματικού βάρους ανά ημέρα ή $\text{mg kg}^{-1} \text{ BW d}^{-1}$.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1) απεικονίζονται οι επιτρεπτές δόσεις για τα βαρέα μέταλλα που προαναφέρθηκαν:

Βαρέα Μέταλλα	RfD (mg/kg/day)
Χαλκός (Cu)	0,04
Ψευδάργυρος (Zn)	0,3
Μόλυβδος (Pb)	0,0035
Σίδηρος (Fe)	0,7
Μαγγάνιο (Mn)	0,005
Χρώμιο (Cr)	0,003
Κάδμιο (Cd)	0,001
Νικέλιο (Ni)	0,035
Κοβάλτιο (Co)	0,02

Πηγή: United States Environmental Protection Agency's (USEPA), 2002.

1.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

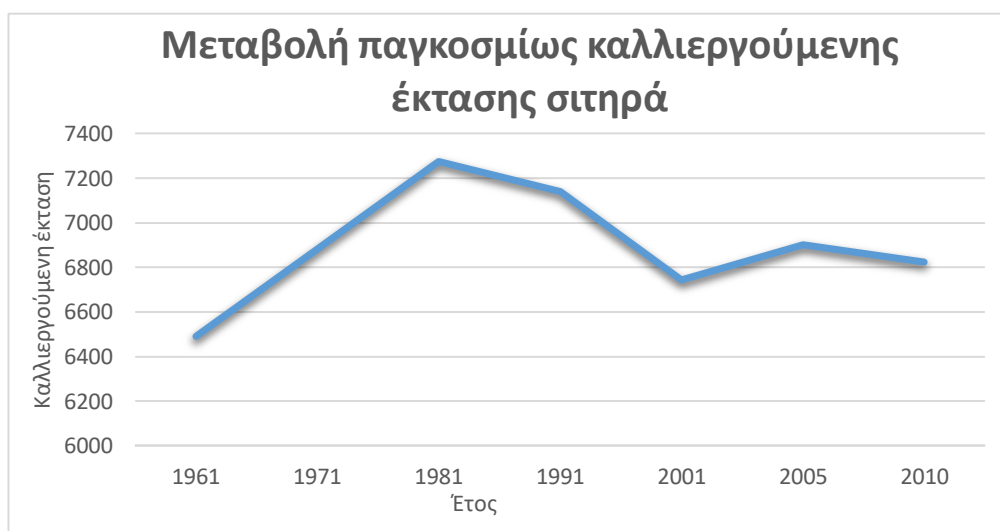
Σημαντική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με βαρέα μέταλλα αποτελεί η μεταλλευτική εξορυκτική δραστηριότητα, καθώς μέσω της εξόρυξης μεταλλευμάτων απελευθερώνονται στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων στοιχείων. Στην διπλωματική μελέτη της Καμίτσα (2018), παρουσιάστηκαν στοιχεία για την περιοχή της Β.Α Χαλκιδικής όσον αφορά την ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα. Μια ακόμα σημαντική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με βαρέα μέταλλα αποτελεί η ρύπανση από την λειτουργία λιγνιτικών κέντρων, καθώς απελευθερώνονται στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, μέσω τη καύσης. Αναφέρθηκε χαρακτηριστικά ως μελέτη περίπτωσης, ο Νομός Κοζάνης, καθώς εκεί είναι συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της χώρας. Μια από τις πλέον επιβαρυνμένες περιοχές της Ελλάδας η περιοχή του Λαυρίου, δεν θα μπορούσε να παραληφθεί. Οι εν δυνάμει ρυπασμένοι χώροι αφορούν περιοχές που σχετίζονται με έντονη βιομηχανική παραγωγή, με εγκαταστάσεις διαχείρισης βιομηχανικών αποβλήτων και παραγωγής ενέργειας. Περιοχές με απόβλητα λατομικών και μεταλλευτικών επιχειρήσεων καθώς και περιοχές που σχετίζονται με τη βιομηχανία πετρελαίου τείνουν να έχουν αυξημένα ποσοστά ρύπανσης βαρέων μετάλλων. Επιπλέον ρύπανση εδάφους παρατηρείται σε περιοχές με στρατιωτικές εγκαταστάσεις, λιμενικές εγκαταστάσεις και ναυπηγεία.

1.4 ΣΙΤΗΡΑ

Τα σιτηρά ανήκουν στα Αγρωστώδη φυτά (οικ. Gramineae). Διακρίνονται σε χειμερινά ή εαρινά, ανάλογα με την εποχή σποράς, και από τα 8 κύρια σιτηρά (σιτάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη, καλαμπόκι, ρύζι, σόργο και κεχρί) το σιτάρι και το ρύζι συμμετέχουν άμεσα στη διατροφή του ανθρώπου ενώ τα υπόλοιπα έμμεσα ως ζωοκομικά προϊόντα. Σε παγκόσμια κλίμακα από τα παραπάνω καρποδοτικά σιτηρά αποδίδουν το 56% των θερμίδων και το 50% της πρωτεΐνης που καταναλώνεται. Ευνόητο, λοιπόν, θεωρείται η τεράστια σημασία της καλλιέργειας των σιτηρών καθώς και η προσπάθεια εκ μέρους των ερευνητών και μελετητών για αύξηση της απόδοσης που θα καθιστά δυνατή την κάλυψη των αυξανόμενων αναγκών για τη διατροφή του παγκόσμιου πληθυσμού (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012). Η καλλιέργεια των σιτηρών πραγματοποιείται σε όλες τις χώρες του κόσμου με κύριες χώρες παραγωγής ΗΠΑ, Ρωσία και Καναδά.

Πίνακας 1.2 Σύμφωνα με το FAOSTAT Database, (όπως αναφέρεται στο Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012) παρουσιάζεται η μεταβολή της παγκοσμίως καλλιεργούμενης έκτασης με σιτηρά και της παραγωγής μεταξύ 1961 – 2010.

Έτος	Καλλιεργηθείσα έκταση Εκατομ. Στρ.	Παραγωγή Εκατομ. tn
1961	6491	878
1971	6880	1300
1981	7274	1632
1991	7140	1890
2001	6744	2109
2005	6902	2268
2010	6825	2432

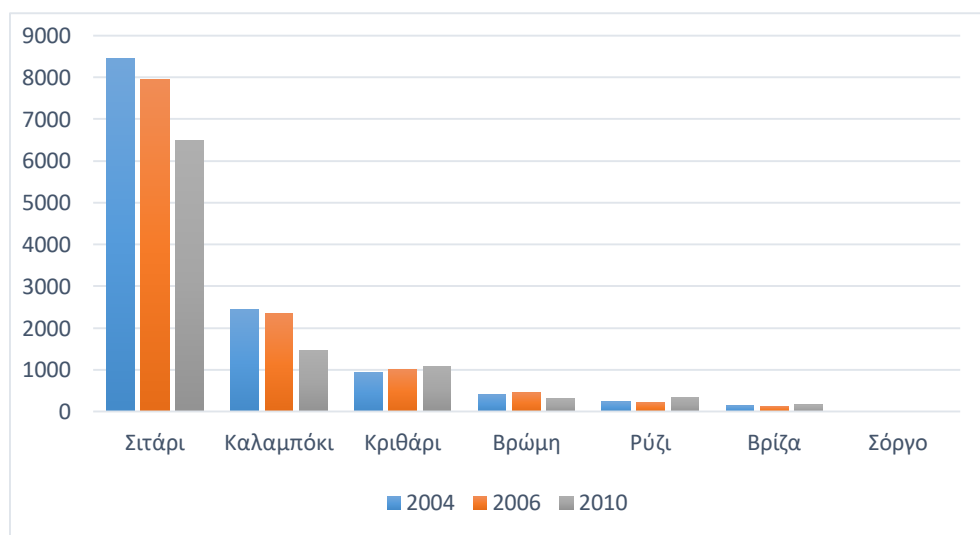


Η καλλιεργούμενη έκταση παγκοσμίως με σιτηρά παρουσίασε σχετικά μικρές μεταβολές τις τελευταίες δεκαετίες. Αντίθετα η παραγωγή υπερδιπλασιάστηκε. Η αύξηση της παραγωγής προήλθε από τη χρήση πιο παραγωγικών ποικιλιών και τη χρήση περισσότερων εισροών.

Η καλλιεργούμενη έκταση στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία παρουσίασε μικρές αυξομειώσεις (Πίνακας 1.3). Η περαιτέρω αύξηση των καλλιεργούμενων εκτάσεων με σιτηρά είναι περιορισμένη.

Πίνακας 1.3. Σύμφωνα με το FAOSTAT Database, Ελληνική Στατιστική Αρχή (όπως αναφέρεται στο Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012) παρουσιάζονται οι καλλιεργηθείσες εκτάσεις και παραγωγή σιτηρών στην Ελλάδα κατά τα έτη 2004, 2006 και 2010.

Είδος	Καλλιεργηθείσα Έκταση Χιλ. στρ.			Παραγωγή χιλ. tn		
	2004	2006	2010	2004	2006	2010
Σιτάρι	8450	7950	6474	2092	1778	1671
Καλαμπόκι	2429	2345	1473	2455	2359	1586
Κριθάρι	940	1013	1076	234	245	306
Βρώμη	407	450	309	83	96	72
Ρύζι	237	223	341	188	201	231
Βρίζα	142	130	168	34	31	42
Σόργο	0.6	0.3	0.4	0.1	0.04	0.12
Σύνολο	12606	12120	9841	5086	4710	3908



Η καλλιεργούμενη έκταση των σιτηρών στην Ελλάδα από 2004 μέχρι το 2010 παρουσίασε μία μείωση από τα 12,6 εκατομ.στρ. στα 9,8 εκατομ.στρ. Παρόμοια μείωση παρατηρήθηκε και στην συνολική παραγωγή των σιτηρών σε αυτό το διάστημα. Το σιτάρι είναι μία από τις κύριες καλλιέργειες και αποτελεί αναπόσπαστο συστατικό της εθνικής διατροφής. Η κατανάλωση σιτηρών είναι ασφαλής όταν η συσσώρευση μετάλλων είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Η βιοσυσσωμάτωση του μετάλλου στα φυτά σίτου είναι σημαντική. Το γεγονός αυτό υποστηρίζει τη θεωρία της φυτοτοξικότητας με την οποία τα μέταλλα μεταφέρονται στην τροφική αλυσίδα. Σε ορισμένες περιοχές, η εκβιομηχάνιση και οι μεταφορές δεν είναι καλά αναπτυγμένες, αλλά η υψηλή συγκέντρωση μετάλλων στις καλλιέργειες υποδηλώνει τη γεωλογική προέλευση. Δεδομένου του σημαντικού ρόλου των σιτηρών στη διατροφή και την ικανότητα των φυτών αυτών να συσσωρεύουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων στα εναέρια μέρη τους, συνιστάται να αποφεύγεται η καλλιέργεια αυτού του τύπου φυτών σε αγροκτήματα και πεδία που έχουν μολυνθεί από βαρέα μέταλλα (Al-Othman et al, 2016).

1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Βάσει των παραπάνω, σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη των επιπέδων των βαρέων μετάλλων Zn, Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Co, Ni σε έδαφος και καλλιεργούμενο φυτό (σιτάρι) στο χωριό Μεταλλεία Δομοκού, μια περιοχή η οποία ενδέχεται να έχει αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και Μέθοδοι

2.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ, ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ, ΧΑΡΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.

Η περιοχή όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη μας βρίσκεται στα πρώην μεταλλεία κοντά στο Δομοκό. Όπως φαίνεται και στο χάρτη δειγμάτων (Εικόνα 1) στο παράρτημα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε δείγματα εδάφους της περιοχής καθώς και σε φυτικούς ιστούς σιτηρών, συγκεκριμένα στελέχους και καρπού.

2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.2.1. ΦΥΤΟ

Τα φυτά που συλλέχθηκαν ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια υπέστησαν ξήρανση σε φούρνο στους 70 °C και τοποθετήθηκαν σε χάρτινες σακούλες. Έπειτα κορνιοτοποιήθηκαν σε μύλο άλεσης και τα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και αποθηκεύτηκαν για τις επερχόμενες εκχυλίσεις. Έπειτα 0,5 g από τον κονιορτοποιημένο φυτικό ιστό τοποθετήθηκαν σε κάψες σε ηλεκτρικό φούρνο σε θερμοκρασία 500 °C σε διάρκεια 4 ωρών. Έπειτα έγινε λήψη της τέφρας του φυτικού ιστού με 15 mL 20% HCl και ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Τα εκχυλίσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση ιχνοστοιχείων.

2.2.2. ΕΔΑΦΟΣ

Συλλέχθηκαν δείγματα εδάφους τα οποία ξηράνθηκαν στον αέρα και ακολούθησε κοσκίνισμα σε κόσκινο με ανοίγματα 2mm. Στη συνέχεια τα δείγματα αποθηκεύτηκαν μέχρι την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Οι αναλύσεις που διεξήχθησαν παρουσιάζονται παρακάτω:

2.2.2.1. ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Για το pH εναιώρημα 1:25 τοποθετήθηκε σε φιαλίδια Falcon των 50 mL (10 g εδάφους και 25 mL απιονισμένου νερού). Ακολούθησε ανακίνηση για 10 λεπτά σε πλάκα ανακίνησης και έπειτα αφήθηκαν σε ηρεμία για 30 λεπτά ώστε να καθιζάνει το έδαφος. Τέλος, εμβαπτίστηκε το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου .

2.2.2.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΜΕ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟ ΒΟΥΓΙΟΥΚΟ)

Σε ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν 50 g εδάφους και 50 mL διασπορικού διαλύματος. Τα δείγματα αφέθηκαν για 16 ώρες. Σε ηλεκτρικό μίξερ αναδεύτηκαν τα δείγματα για 10 λεπτά και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους του 1 L και συμπληρώθηκαν με νερό. Ακολούθησε εκ νέου ανάδευση με ειδική ράβδο και πραγματοποιήθηκε η μέτρηση θερμοκρασίας και πυκνότητας με το πυκνόμετρο Βουγιούκου. Έπειτα από δύο ώρες ηρεμία πραγματοποιήθηκε εκ νέου μέτρηση. Κατόπιν με τη χρήση τύπων εφαρμόζοντας σε αυτούς τις τιμές που βρέθηκαν υπολογίστηκε το ποσοστό άμμου, ιλύος και αργίλου.

2.2.2.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (EC 1:1 H₂O)

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ζυγίστηκαν 10 g και 50 mL απιονισμένου νερού σε φιαλίδια falcon των 50 mL και ακολούθησε ανακίνηση επί 20 λεπτά. Έπειτα έγινε μέτρηση των δειγμάτων σε αγωγιμόμετρο.

2.2.2.4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (ΜΕ ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ)

Σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 0,5 g εδάφους, 10 mL K₂Cr₂O₇ και 10 mL πυκνό H₂SO₄. Το διάλυμα αφέθηκε για 30 λεπτά ώστε να επιτευχθεί η οξείδωση και στη συνέχεια προστέθηκαν 200 mL H₂O για διήθηση. Έπειτα προστέθηκαν 10 mL H₃PO₄ και 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης. Ακολούθησε ογκομέτρηση με 0,5 M FeSO₄ 7H₂O προκειμένου το χρώμα του διαλύματος να μετατραπεί σε σκούρο πράσινο. Επίσης η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και σε ένα δείγμα με απουσία εδάφους. Στο τέλος της διαδικασίας καταγράφηκαν τα mL του FeSO₄ που καταναλώθηκαν.

2.2.2.5. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ DTPA

Για την εκχύλιση των διαθέσιμων ιχνοστοιχείων τοποθετήθηκαν 10 g εδάφους και 20 mL διαλύματος DTPA σε φιαλίδιο falcon. Έπειτα από ανακίνηση 2 ωρών ακολούθησε διήθηση. Η μέτρηση έγινε σε ατομική απορρόφηση προκειμένου να ανιχνευθούν τα ιχνοστοιχεία.

2.2.2.6. ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (AQUA REGIA)

Με τη βοήθεια ζυγού ζυγίστηκε 1 g εδάφους σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστέθηκαν 15 mL πυκνό HCl και 5 mL πυκνό HNO₃ σε απαγωγό αερίων προκειμένου να αποφευχθεί η διαφυγή αερίων. Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία για 16 ώρες και έπειτα πραγματοποιήθηκε πέψη. Ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με απιονισμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 1000 mL. Το εκχύλισμα αυτό μετρήθηκε στη συσκευή ατομικής απορρόφησης για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων.

(Αντωνιάδης, 2019).

2.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για την στατιστική ανάλυση εφαρμόστηκε one-way ANOVA ώστε να μελετηθούν οι μέσες τιμές στα δείγματα του πειράματος, με σκοπό να βρεθούν τυχόν διαφορές ανάμεσα στα φυτά αλλά και στα βαρέα μέταλλα. Έπειτα χρησιμοποιήθηκε το τεστ πολλαπλής εμβέλειας για την εύρεση της σημαντικότητας αυτών των διαφορών. Η στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Stagraphics 2.1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και συζήτηση

Πίνακας 3.1 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg kg^{-1}) με DTPA σε 20 δείγματα εδάφους.

	*Αριθμ ός δειγμάτ ων	Μέση Τιμή	Ελάχιστ η Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
Zn	16	0.53	0.04	4.15	0.07	0.20	0.79
Cd	3	0.04	0.03	0.06	0.03	0.03	0.05
Cr	0	-	-	-	-	-	-
Pb	0	-	-	-	-	-	-
Cu	20	1.71	0.83	2.69	1.31	1.64	2.25
Fe	19	163.89	16.05	333.43	22.13	168.05	274.82
Mn	19	71.29	26.43	125.65	40.56	59.34	113.35
Co	19	1.03	0.13	3.52	0.13	0.78	2.34
Ni	19	29.58	5.74	77.27	12.71	23.33	43.89

*Αριθμός δειγμάτων με βάση τους οποίους έγιναν οι υπολογισμοί.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις εκχύλισης με DTPA, δηλαδή τον προσδιορισμό της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα φυτά, προέκυψε ότι τα εδαφικά δείγματα παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος. Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές των μετάλλων είναι για τον Zn 0.53 mg kg^{-1} , για το Cd 0.04 mg kg^{-1} , για το Cu 1.71 mg kg^{-1} , για το Co 1.03 mg kg^{-1} και για το Ni 29.58 mg kg^{-1} . Υψηλές συγκεντρώσεις παρουσίασε ο Fe με μέση τιμή $163.89 \text{ mg kg}^{-1}$ και το Mn με μέση τιμή 71.29 mg kg^{-1} . Ωστόσο για το Cr και το Pb οι τιμές βρέθηκαν χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης στα εδαφικά δείγματα. Σε μελέτη που έγινε σε εδάφη στο Θριάσιο Πεδίο Αττικής (Massas et al. 2013) βρέθηκε ότι οι μέσες τιμές των στοιχείων Zn, Cr, Pb και Co ήταν πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες δικές μας, ενώ οι τιμές για τα Cu, Fe, Mn και Ni ήταν πολύ μικρότερες.

Πίνακας 3.2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων εκχυλισμένα από εδάφη με aqua regia σε 20 δείγματα εδάφους (mg kg⁻¹)

*Αριθμός Δειγμ.	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile	Συγκεντρ ώσεις υποβάθρ ου ^a	Μέγιστες οριακές τιμές ^b	
Zn	20	44.57	21.81	90.66	33.64	42.46	52.35	64	300
Cd	20	0.45	0.41	0.68	0.41	0.41	0.56	0.49	3
Cr	20	777.47	362.15	1560	590.59	712.70	925.35	64	200
Pb	20	14.41	11.53	20.75	11.53	13.84	16.37	30	300
Cu	20	8.57	4.13	13.47	6.55	8.19	11.27	25	140
Fe	20	41325	30169	47193	32199	42845	45873	-	-
Mn	20	1215	608.87	1956	873.62	1100	1664	540	-
Co	20	84.05	36.65	137.30	52.35	82.87	109.40	12	-
Ni	20	1315	330.48	1811	900.55	1339	1766	23	75

*Αριθμός δειγμάτων με βάση τους οποίους έγιναν οι υπολογισμοί.

^a Για τα κανονικά όρια των στοιχείων σε μη ρυπασμένες περιοχές οι τιμές πάρθηκαν από Kabata- Pendias (2011).

^b Για τις μέγιστες οριακές τιμές πάρθηκαν από Kabata-Pendias (2011) για το Cr και για Cd, Cu, Ni, Pb και Zn: 86/278/EEC Directive (CEC 1986).

Τα περισσότερα ιχνοστοιχεία ως προς τις ολικές συγκεντρώσεις παρουσίασαν μικρότερες τιμές σε σχέση με τις μέγιστες οριακές τιμές που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Ωστόσο τα ιχνοστοιχεία Ni, Cr παρουσίασαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα για το Ni βρέθηκε μέση τιμή 1315 mg kg⁻¹ με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση 75 mg kg⁻¹, για το Cr βρέθηκε μέση τιμή 777.47 mg kg⁻¹ με μέγιστη επιτρεπόμενη 200 mg kg⁻¹. Ακόμη και η μέση τιμή του Mn με 1215 mg kg⁻¹ υπερβαίνει τις φυσιολογικές συγκεντρώσεις. Σε μελέτη που έγινε σε γεωργικές περιοχές της κοιλάδας της Θήβας τα εδάφη χαρακτηρίστηκαν για τις υψηλές συγκεντρώσεις Ni και Cr με μέσες τιμές 1390 και 299 mg kg⁻¹ αντίστοιχα, παραπλήσια τιμή για το Ni και μικρότερη για το Cr από τα δικά μας αποτελέσματα (Kelepertzis et al. 2013).

Πίνακας 3.3 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στα στελέχη φυτών σε 16 δείγματα

	*Αριθμός	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
	δειγμάτων						
Zn	20	27.31	16.18	40.08	18.41	27.12	34.21
Cd	0	-	-	-	-	-	-
Cr	0	-	-	-	-	-	-
Pb	0	-	-	-	-	-	-
Cu	0	-	-	-	-	-	-
Fe	0	-	-	-	-	-	-
Mn	20	16.77	1.57	25.77	9.13	17.91	22.75
Co	0	-	-	-	-	-	-
Ni	0	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 3.4 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε σπόρους φυτών σε 16 δείγματα

	*Αριθμός	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
	Δειγμάτων						
Zn	20	15.88	6.06	34.41	8.08	15.37	26.21
Cd	0	-	-	-	-	-	-
Cr	0	-	-	-	-	-	-
Pb	0	-	-	-	-	-	-
Cu	0	-	-	-	-	-	-
Fe	20	23.68	1.83	109.75	4.87	18.55	36.79
Mn	19	10.57	2.18	35.45	2.78	10.65	16.58
Co	0	-	-	-	-	-	-
Ni	0	-	-	-	-	-	-

*Αριθμός δειγμάτων με βάση τους οποίους έγιναν οι υπολογισμοί.

Στα στελέχη των φυτικών δειγμάτων σιτηρών που αναλύθηκαν εντοπίστηκαν μόνο συγκεντρώσεις Zn και Mn. Συγκεκριμένα οι ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα στελέχη κυμάνθηκαν από 16.18 ως 40.08 mg kg⁻¹ για το Zn και 1.57 ως 25.77 για το Mn. Τιμές με αρκετές αποκλίσεις από μετρήσεις που έγιναν σε φυτικά είδη αραβόσιτου στην ευρύτερη περιοχή της βιομηχανικής περιοχής Βόλου

(Antoniadis et al. 2019). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις Zn κυμαίνονται από 10.45 ως 55.06 mg kg⁻¹ και οι συγκεντρώσεις Mn κυμαίνονται από 26.26 ως 133.89 mg kg⁻¹. Ωστόσο βρέθηκαν συγκεντρώσεις και άλλων τοξικών στοιχείων όπως του Cd, Cu, Co, Fe, Ni και Pb που στα δικά μας φυτικά είδη οι τιμές ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Έπειτα από τη μέτρηση συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στους σπόρους των φυτών εντοπίστηκαν μόνο 3 από τα βαρέα μέταλλα καθώς τα υπόλοιπα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Για το Zn οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές κυμάνθηκαν από 6.06 ως 34.41 mg kg⁻¹, για το Mn κυμάνθηκαν από 2.18 ως 35.45 mg kg⁻¹ και για το Fe κυμαίνονται μεταξύ 1.83 και 109.75 mg kg⁻¹. Για τα αντίστοιχα στοιχεία οι Antoniadis et al. (2019) στην ευρύτερη περιοχή του βόλου βρήκαν ότι οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές για το Zn κυμάνθηκαν από 10.97 έως 22.04 mg kg⁻¹, για το Mn από 3.12 έως 7.02 mg kg⁻¹ και για το Fe από 8.87 έως 21.75 mg kg⁻¹.

Πίνακας 3.5 Εδαφικές παράμετροι στα 20 δείγματα εδάφους.

	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
pH	7.34	6.84	7.96	6.99	7.24	7.77
EC	624	453	809	523	601	802
%CaCO ₃	0.26	0	1.70	0.06	0.12	0.47
OM%	4.33	1.55	10.89	2.55	3.50	6.03
Fe-o	3248	1378	4610	2164	3214	4217
Mn-o	1109	438	2771	586	913	1804

Τα εδάφη που μελετήθηκαν στην περιοχή των Μεταλλείων Δομοκού βρέθηκαν ότι είναι ουδέτερα και τείνουν σε αλκαλικά με μέση τιμή pH 7.34. Γενικά το pH αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα όταν το pH του εδάφους αυξάνεται μειώνεται η ενεργότητα των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα. Έτσι, στο πείραμα η τιμή του pH είναι ικανοποιητική για να ακινητοποιεί τα τοξικά στοιχεία. Οι τιμές του ανθρακικού

ασβεστίου στα εδαφικά δείγματα του πειράματος ήταν σε χαμηλά επίπεδα με μέσο όρο 0.26 g/100g. Ενώ το ποσοστό της οργανικής ουσίας ήταν 4.33 g/100g, η οργανική ουσία επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων στο έδαφος αλλά διαφέρει ανάλογα με το σχηματισμό των συμπλόκων ενώσεων με τα διάφορα μέταλλα. Για παράδειγμα η διαθεσιμότητα του χαλκού, σιδήρου και ψευδαργύρου αυξάνονται έπειτα από το σχηματισμό των συμπλόκων ενώσεων σε αντίθεση με το κάδμιο που μειώνεται. Στα εδαφικά διαλύματα βρέθηκε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι 624 dS/m, δηλαδή έχουμε σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα αλάτων.

Πίνακας 3.6 Συντελεστής μεταφοράς Tc (Transfer coefficient) των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά ($Tc \cdot 10^3$)

	*Αριθμός δειγμάτων	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
Zn	16	713	371	1374	494	666	972
Cd	0	-	-	-	-	-	-
Cr	0	-	-	-	-	-	-
Pb	0	-	-	-	-	-	-
Cu	0	-	-	-	-	-	-
Fe	0	-	-	-	-	-	-
Mn	16	14	3	26	7	140	21
Co	0	-	-	-	-	-	-
Ni	0	-	-	-	-	-	-

*Αριθμός δειγμάτων με βάση τους οποίους έγιναν οι υπολογισμοί.

Ο πίνακας 3.6 παρουσιάζει την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων από το έδαφος προς το υπέργειο τμήμα των φυτών. Η κινητικότητα μετράται με το συντελεστή μεταφοράς Tc: $Tc = C_p / C_s$

C_p είναι η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο στέλεχος των φυτών.

C_s είναι οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα με την μέθοδο εκχύλισης aqua regia.

Συγκεκριμένα ο συντελεστής μεταφοράς βρέθηκε μόνο για τα στοιχεία του Zn και του Mn με μέση τιμή 713 και 14 ($\text{τιμές} \cdot 10^3$) αντίστοιχα. Οι τιμές των υπόλοιπων στοιχείων ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Σε μελέτη στο Θριάσιο πεδίο κοντά

στην Αθήνα (Gasparatos et al. 2015) βρέθηκε υψηλή διαθεσιμότητα μετάλλων με Tc με τιμές υψηλότερες του 10%, συγκριτικά με τα δικά μας αποτελέσματα. Παράλληλα βρέθηκαν και τιμές Tc για τα μέταλλα Cr, Ni, Pb και Cu. Γενικά όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής μεταφοράς ενός μετάλλου τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργότητα ή κινητικότητα του συγκεκριμένου στοιχείου.

Πίνακας 3.7 Συντελεστής ρύπανσης Cf

	*Αριθμός δειγμάτων	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	10 th percentile	50 th percentile	90 th percentile
Zn	20	0.70	0.34	1.42	0.53	0.66	0.82
Cd	20	0.92	0.83	1.39	0.83	0.83	1.14
Cr	20	12.15	5.66	24.37	9.23	11.14	14.46
Pb	20	0.48	0.38	0.69	0.38	0.46	0.55
Cu	20	0.34	0.16	0.54	0.26	0.33	0.45
Mn	20	2.25	1.12	3.62	1.62	2.04	3.08
Co	20	7.00	3.05	11.44	4.36	6.91	9.12
Ni	20	57.18	14.37	78.77	39.15	58.24	77.74

Ο Πίνακας 3.7 παρουσιάζει τους μέσους όρους των βαρέων μετάλλων ως παράγοντα ρύπανσης του εδάφους.

Συντελεστής ρύπανσης $C_f = C_s / C_{Refs}$.

C_s είναι οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα με την μέθοδο εκχύλισης aqua regia.

C_{Refs} είναι η συγκέντρωση των μετάλλων σε μη ρυπασμένα εδάφη.

Γενικά οι τιμές των περισσότερων στοιχείων ως προς τον συντελεστή ρύπανσης είναι χαμηλές εκτός βέβαια για τα στοιχεία Cr, Co και Ni τα οποία παρουσίασαν πολύ υψηλές τιμές με 12.15, 7.00 και 57.18 αντίστοιχα. Σε πείραμα που διεξήχθη στη πεδιάδα Θριάσιο πεδίο (Massas et al. 2013) οι μέσες τιμές C_f για τα στοιχεία Zn και Cu ήταν υψηλότερες από την τιμή ορίου για τα περισσότερα δείγματα ενώ για τα στοιχεία Co, Ni, και Pb ήταν πάνω από 1.5.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι

1. Τα εδαφικά δείγματα ήταν ουδέτερα προς αλκαλικά και κατάλληλα να μειώνουν την διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.
2. Οι ολικές συγκεντρώσεις των περισσότερων στοιχείων ήταν σε χαμηλά επίπεδα με εξαίρεση αυτών του νικελίου (Ni), χρωμίου (Cr), σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn).
3. Οι συγκεντρώσεις των εκχυλίσιμων στοιχείων στο έδαφος με DTPA ήταν χαμηλές, ενώ ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) παρουσίασαν αρκετά υψηλές.
4. Στα φυτά ανιχνεύθηκαν μόνο οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου (Mn) και ψευδαργύρου (Zn) αλλά σχετικά χαμηλές, μέσα στα επιτρεπτά όρια, και αυτό οφείλεται στους μηχανισμούς ανθεκτικότητας των φυτών.
5. Ως προς τον συντελεστή μεταφοράς (Tc) ο ψευδάργυρος (Zn) εμφάνισε υψηλή τιμή επομένως και αυξημένη κινητικότητα.
6. Ως προς το συντελεστή ρύπανσης (Cf) παρουσίασαν υψηλή τιμή τα χρώμιο (Cr), κοβάλτιο (Co) και νικέλιο (Ni) άρα και υψηλή ρύπανση του εδάφους.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Α₁. Εδαφική ανάλυση των 20 δειγμάτων εδάφους.

	pH	EC	%CaCO ₃	OM %	Fe Αμ. οξείδ.	Mn Αμ. οξείδ.
1Δ	7,51	809,5	1,7	8,3	3214	585,6
2Δ	7,16	680,6	0,1	5,8	3728	2771
3Δ	7,25	736,4	0,3	4,8	3049	1568
4Δ	6,84	540,7	0,2	10,9	4316	923,5
5Δ	7,09	532,6	0,2	4,6	3875	1842
6Δ	6,97	801,5	0,1	5,3	3380	437,8
7Δ	7,08	579,6	0,1	4,8	4610	1504
8Δ	7,16	759,4	0,1	4,7	4022	596,2
1E	7,53	620,4	0,1	3,4	4206	1684
2E	7,64	538,9	0,1	3,5	2168	585,6
3E	7,87	571,5	0,2	3,2	2939	1800
4E	7,96	630,2	1,1	3,2	2719	744,0
5E	7,76	483,6	0	4,6	1378	902,4
1Z	7,17	808,9	0,3	3,2	2608	585,6
2Z	7,35	618,5	0,1	3,1	3214	659,5
3Z	7,73	453,4	0,4	1,5	2131	923,5
4Z	7,24	528,3	0,1	2,5	3380	1557
5Z	6,99	585,3	0,1	3,2	2866	1039
6Z	7,12	648,5	0,1	3,5	4169	649,0
7Z	7,38	555,2	0,1	2,6	2994	828,5

Πίνακας Α2. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg kg⁻¹) με DTPA σε 20 δείγματα εδάφους.

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
1 Δ	0,71	0,03	-	-	2,25	197,24	120,32	3,30	22,50
2 Δ	0,88	0,03	-	-	1,56	259,25	108,22	0,89	42,80
3 Δ	0,45	-	-	-	1,52	200,89	83,05	1,11	31,12
4 Δ	4,15	0,06	-	-	1,27	61,05	37,07	3,52	77,27
5 Δ	-	-	-	-	1,96	16,05	52,56	0,13	23,33
6 Δ	0,08	-	-	-	1,84	208,18	125,65	1,22	33,36
7 Δ	0,23	-	-	-	1,88	260,47	111,61	0,67	41,27
8 Δ	0,12	-	-	-	1,47	333,43	56,92	0,67	35,49
1 E	-	-	-	-	1,31	135,22	42,88	0,13	13,89
2 E	0,17	-	-	-	2,69	151,03	54,01	0,46	21,09
3 E	0,04	-	-	-	1,56	174,13	69,02	0,35	22,62
4 E	0,47	-	-	-	1,76	119,41	57,40	0,13	5,74
5 E	-	-	-	-	1,60	-	-	-	-
1 Z	0,34	-	-	-	2,33	168,05	59,34	0,78	20,38
2 Z	0,08	-	-	-	1,68	205,75	61,27	0,78	22,98
3 Z	-	-	-	-	0,83	109,69	26,43	0,24	7,99
4 Z	0,47	-	-	-	1,47	332,21	94,19	2,09	43,51
5 Z	0,14	-	-	-	1,80	17,27	95,64	1,55	45,40
6 Z	0,08	-	-	-	1,92	23,35	57,40	1,11	32,18
7 Z	0,06	-	-	-	1,60	141,30	41,43	0,35	19,08

Πίνακας Α3. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων εκχυλισμένα από εδάφη με aqua regia σε 20 δείγματα εδάφους (mg kg⁻¹).

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
1 Δ	90,66	0,68	682,52	18,45	11,23	41843	1478	107,21	1174
2 Δ	50,16	0,54	640,73	16,14	7,78	38316	1930	109,40	1068
3 Δ	42,06	0,41	710,38	16,14	7,58	44092	1497	102,84	1493
4 Δ	72,03	0,54	705,74	16,14	6,36	42451	1042	80,96	1788
5 Δ	42,87	0,41	608,23	13,84	9,81	43910	1090	60,72	1340
6 Δ	50,16	0,68	793,95	11,53	9,20	44031	880	70,02	1517
7 Δ	47,73	0,41	710,38	13,84	9,41	42451	1579	94,63	1328
8 Δ	40,44	0,41	882,17	13,84	7,38	44943	1110	93,54	1599
1 E	35,58	0,41	682,52	13,84	6,56	43302	1957	137,30	1564
2 E	36,39	0,41	715,02	11,53	13,47	38742	816,99	60,72	1564
3 E	30,72	0,41	668,59	16,14	7,78	40687	1635	109,40	991,43
4 E	33,96	0,41	362,15	20,75	8,80	32419	1219	52,51	1233
5 E	42,87	0,41	431,80	16,14	7,99	30169	1059	36,65	330,48
1 Z	37,20	0,41	882,17	11,53	11,64	42998	889,59	72,75	454,41
2 Z	43,68	0,41	1021,46	11,53	8,39	42694	1277	93,54	1263
3 Z	21,81	0,41	1560,05	16,14	4,13	30230	608,87	50,87	950,12
4 Z	40,44	0,41	868,24	11,53	7,38	46038	979,13	84,78	1705
5 Z	46,92	0,41	914,67	11,53	9,00	47193	1335	107,76	1788
6 Z	46,11	0,41	896,10	13,84	9,61	45855	1006	79,31	1812
7 Z	39,630	0,41	812,52	13,84	7,99	44153	913,79	76,03	1340

Πίνακας Α4. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στα στελέχη φυτών σε 16 δείγματα

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
2Δ ΚΣ	28,13	-	-	-	-	-	13,67	-	-
3Δ ΚΣ	29,14	-	-	-	-	-	23,95	-	-
6Δ ΚΣ	27,12	-	-	-	-	-	13,07	-	-
7Δ ΚΣ	25,30	-	-	-	-	-	20,33	-	-
8Δ ΚΣ	40,08	-	-	-	-	-	7,02	-	-
1Ε ΚΣ	26,51	-	-	-	-	-	21,54	-	-
2Ε ΚΣ	27,12	-	-	-	-	-	20,93	-	-
3Ε ΚΣ	17,20	-	-	-	-	-	20,93	-	-
4Ε ΚΣ	32,38	-	-	-	-	-	16,70	-	-
5Ε ΚΣ	19,63	-	-	-	-	-	25,77	-	-
1Ζ ΚΣ	24,69	-	-	-	-	-	15,49	-	-
2Ζ ΚΣ	16,18	-	-	-	-	-	20,93	-	-
3Ζ ΚΣ	29,95	-	-	-	-	-	1,57	-	-
4Ζ ΚΣ	36,03	-	-	-	-	-	16,09	-	-
5Ζ ΚΣ	31,37	-	-	-	-	-	19,12	-	-
7Ζ ΚΣ	26,11	-	-	-	-	-	11,25	-	-

Πίνακας Α5. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε σπόρους φυτών σε 16 δείγματα

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
2Δ ΣΣ	11,53	-	-	-	-	4,87	2,18	-	-
3Δ ΣΣ	7,27	-	-	-	-	1,83	13,07	-	-
6Δ ΣΣ	8,89	-	-	-	-	10,95	4,60	-	-
7Δ ΣΣ	11,32	-	-	-	-	30,71	13,67	-	-
8Δ ΣΣ	30,97	-	-	-	-	109,75	2,78	-	-
1E ΣΣ	6,06	-	-	-	-	10,95	7,62	-	-
2E ΣΣ	9,70	-	-	-	-	4,87	10,65	-	-
3E ΣΣ	15,78	-	-	-	-	36,79	13,67	-	-
4E ΣΣ	14,97	-	-	-	-	20,07	2,78	-	-
5E ΣΣ	21,45	-	-	-	-	33,75	35,45	-	-
1Z ΣΣ	19,42	-	-	-	-	27,67	6,41	-	-
2Z ΣΣ	18,01	-	-	-	-	36,79	18,51	-	-
3Z ΣΣ	16,39	-	-	-	-	17,03	-	-	-
4Z ΣΣ	34,41	-	-	-	-	20,07	12,46	-	-
5Z ΣΣ	16,99	-	-	-	-	6,39	11,85	-	-
7Z ΣΣ	10,92	-	-	-	-	6,39	2,78	-	-

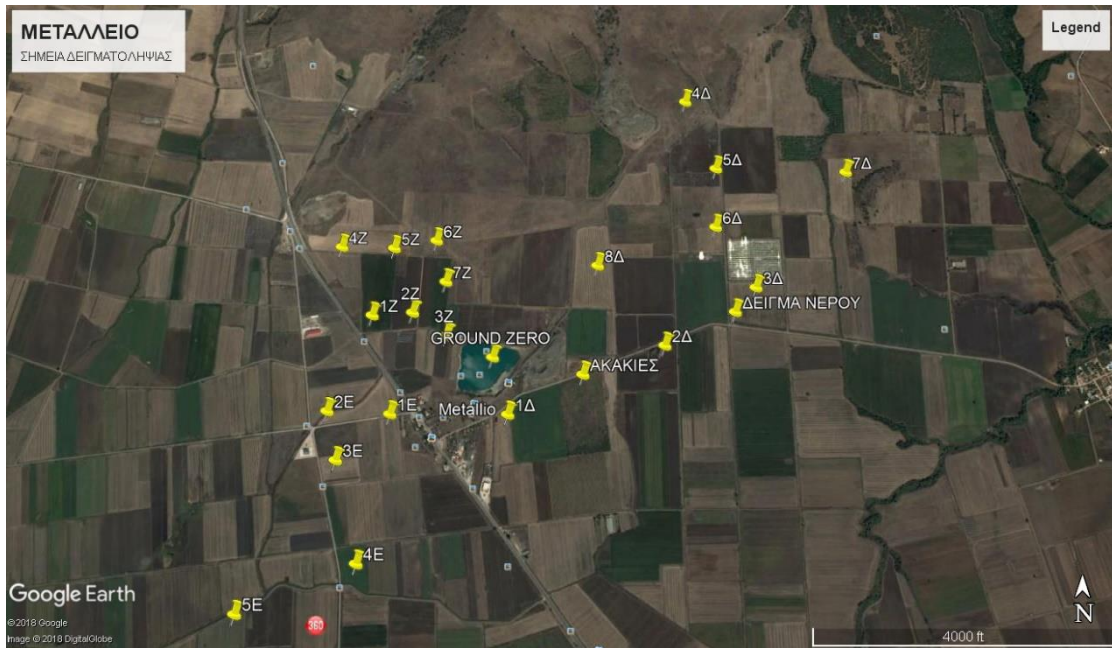
Πίνακας Α6: Συντελεστής μεταφοράς Tc

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
2Δ ΚΣ	0,561	-	-	-	-	-	0,007	-	-
3Δ ΚΣ	0,693	-	-	-	-	-	0,016	-	-
6Δ ΚΣ	0,541	-	-	-	-	-	0,015	-	-
7Δ ΚΣ	0,530	-	-	-	-	-	0,013	-	-
8Δ ΚΣ	0,991	-	-	-	-	-	0,006	-	-
1E ΚΣ	0,745	-	-	-	-	-	0,011	-	-
2E ΚΣ	0,745	-	-	-	-	-	0,026	-	-
3E ΚΣ	0,560	-	-	-	-	-	0,013	-	-
4E ΚΣ	0,954	-	-	-	-	-	0,014	-	-
5E ΚΣ	0,458	-	-	-	-	-	0,024	-	-
1Z ΚΣ	0,664	-	-	-	-	-	0,017	-	-
2Z ΚΣ	0,371	-	-	-	-	-	0,016	-	-
3Z ΚΣ	1,373	-	-	-	-	-	0,003	-	-
4Z ΚΣ	0,891	-	-	-	-	-	0,016	-	-
5Z ΚΣ	0,668	-	-	-	-	-	0,014	-	-
7Z ΚΣ	0,659	-	-	-	-	-	0,012	-	-

Πίνακας Α7: Συντελεστής ρύπανσης Cf

	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Co	Ni
1 Δ	1,42	1,39	10,66	0,61	0,45	27895	2,74	8,93	51,06
2 Δ	0,78	1,11	10,01	0,54	0,31	25544	3,57	9,12	46,44
3 Δ	0,66	0,83	11,10	0,54	0,30	29394	2,77	8,57	64,91
4 Δ	1,12	1,11	11,03	0,54	0,25	28300	1,93	6,75	77,74
5 Δ	0,67	0,83	9,50	0,46	0,39	29273	2,02	5,06	58,24
6 Δ	0,78	1,39	12,40	0,38	0,37	29354	1,63	5,83	65,94
7 Δ	0,75	0,83	11,10	0,46	0,38	28300	2,92	7,88	57,73
8 Δ	0,63	0,83	13,78	0,46	0,29	29962	2,05	7,79	69,53
1 E	0,55	0,83	10,66	0,46	0,26	28867	3,62	11,44	67,99
2 E	0,57	0,83	11,17	0,38	0,54	25827	1,51	5,06	67,99
3 E	0,48	0,83	10,45	0,54	0,31	27125	3,03	9,12	43,11
4 E	0,53	0,83	5,66	0,69	0,35	21612	2,26	4,38	53,63
5 E	0,67	0,83	6,75	0,54	0,32	20112	1,96	3,05	14,37
1 Z	0,58	0,83	13,78	0,38	0,46	28665	1,65	6,06	19,76
2 Z	0,68	0,83	15,96	0,38	0,34	28462	2,36	7,79	54,91
3 Z	0,34	0,83	24,38	0,54	0,16	20153	1,13	4,24	41,31
4 Z	0,63	0,83	13,57	0,38	0,29	30691	1,81	7,06	74,15
5 Z	0,73	0,83	14,29	0,38	0,36	31462	2,47	8,98	77,74
6 Z	0,72	0,83	14,00	0,46	0,38	30570	1,86	6,61	78,77
7 Z	0,62	0,83	12,70	0,46	0,32	29435	1,69	6,34	58,24

Εικόνα 1: Χάρτης δειγματοληψίας, Περιοχή Μεταλλεία Δομοκού



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία:

Αντωνιάδης, Β. 2019. Εργαστηριακές Μέθοδοι.

Βαλαβάνη, Ι. 2012. Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων του Καδμίου με το Βενζοτριαζόλιο και Υποκατεστημένα Παράγωγά του ως Υποκαταστάτες. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Καμίτσα, Π. 2018. Ρύπανση εδαφών από βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα, επιπτώσεις στο περιβάλλον και αποκατάσταση. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα θετικών επιστημών και τεχνολογίας. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

Μεγαδούκα, Δ. 2011. Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης-Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα θετικές επιστήμες στη Γεωπονία. Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών.

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

Παπακώστα-Τασοπούλου, Δ. 2012. Ειδική γεωργία: σιτηρά και ψυχανθή. Σύγχρονη Παιδεία. Θεσσαλονίκη.

Αγγλική βιβλιογραφία:

Al-Othman, Z.A., Ali, R., Al-Othman, A.M., Ali, J. & Habila, M.A. 2016. Assessment of toxic metals in wheat crops grown on selected soils, irrigated by different water sources. 9. 1555-1562.

Antoniadis, V., Golia, E.E., Liu, Y., Whang, S., 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. *Environmental International*. 124. 79-88.

Brady, N.C & Weil, R.R. 2011. *The Nature and Properties of SOILS*. 14th Ed. EMBRYO PUBLICATIONS.

Chen, C., Huang, D. & Liu, J. 2009. Functions and Toxicity of Nickel in plants: Recent advances and Future Prospects. 37. 304-313.

Gasparatos, D., Mavromati, G., Kotsovilis, P., & Massas, I. 2015. Fractionation of heavy metals of the Thriassio plain: a residential, agricultural, and industrial area in Greece. *Environmental Earth Sciences*. 74. 1099-1108.

Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, 3th Ed. Boca Raton: CRC Press.

Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th Ed. Boca Raton: CRC Press.

Kelepertzis, E., Galanos, E., Mitsis, I., 2013. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*. 125. 56-68.

Massas, I., Kalivas, D., Ehalotis, C., & Gasparatos, D. 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environmental Monitoring and Assessment*. 185. 6751-6766.

Oorts, K. 2013. Copper. In Alloway, B.J. Ed. *Heavy Metals in soils: Trace – Metals and Metalloids in soils and their Bioavailability*. Springer. 367-394.

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. & Sutton, D.J. 2012. *Heavy Metals Toxicity and the Environment*. 101. 133-164.

Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο:

United States Environmental Agency's (USEPA). 2002. Intergated Risk Information System of the US Environmental Protection Agency.