



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Εδαφολογίας

Πτυχιακή Εργασία

**«Ρύπανση των εδαφών του αστικού ιστού του Βόλου από χαλκό, χρώμιο και
κάδμιο και μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς αυτών»**

Επιβλέπων Καθηγητής: Αντωνιάδης Βασίλειος

Χαρτοδιπλωμένου Μαρία Άννα

Βόλος, 2022

Ρύπανση των εδαφών του αστικού ιστού του Βόλου από χαλκό, χρώμιο και κάδμιο
και μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς αυτών

Contamination of soils of the urban area of Volos concerning copper, chromium and
cadmium and study of their physicochemical behavior

Χαρτοδιπλωμένου Μαρία Άννα

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Β. Αντωνιάδης, Καθηγητής (επιβλέπων), Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 2) Ε. Γκόλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- 3) Ν. Τσιρόπουλος, Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο που πάντα γράφεται τελευταίο αλλά ευτυχώς εμφανίζεται πρώτο, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντωνιάδη Βασίλειο για την καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές του καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην αναπληρώτρια καθηγήτρια κα. Γκόλια Ευαγγελία και στον καθηγητή κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο για την πολύτιμη συμβολή και συνδρομή τόσο στο εργαστηριακό, όσο και στο συγγραφικό μέρος της. Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την πολύτιμη στήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία είχε ως σκοπό την καταγραφή των επιπέδων του χαλκού, του χρωμίου και του καδμίου στα εδάφη του αστικού ιστού του Βόλου και τη μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των μετάλλων αυτών. Ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων ανά έτος ήταν 62 και η συνολική έκταση της περιοχής μελέτης 0,768 km², ενώ η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε για 3 συνεχόμενα χρόνια (2018-2020). Στα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκαν οι διαθέσιμες και οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων, αλλά και το ποσοστό διαθεσιμότητας, του οποίου η παραλλακτικότητα καταγράφηκε με τη βοήθεια των αντίστοιχων θεματικών χαρτών, με τη χρήση των εργαλείων των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών. Αν και οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι χαμηλότερες των ορίων που τέθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση, παρατηρήθηκε μια μικρή τάση αύξησης ανά έτος, γεγονός που οδηγεί στην αναγκαιότητα συνέχισης της μελέτης των επιπέδων των μετάλλων στο άμεσο μέλλον, για την ενδελεχή παρακολούθηση της ρύπανσης. Σε δεύτερο επίπεδο, μελετήθηκε το φαινόμενο της προσρόφησης του χαλκού (Cu), του καδμίου (Cd) και του χρωμίου (Cr), τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό pH εδάφους. Οι τελευταίες περιέγραψαν την προσρόφηση κάθε μετάλλου ικανοποιητικά, με μια ελαφρά υπεροχή της Langmuir και στους δύο τύπους εδαφών, καθώς το R² πλησίαζε όσο το δυνατόν περισσότερο τη μονάδα. Επιπλέον, οι μη γραμμικές εξισώσεις για κάθε μέταλλο προσδιορίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων των παραπάνω ισόθερμων σε κάθε δείγμα εδάφους. Τέλος, σύμφωνα με τις τιμές K_L, η προσρόφηση του χαλκού ήταν ελάχιστη σε σύγκριση με το κάδμιο σε όξινο και αλκαλικό δείγμα εδάφους.

Λέξεις κλειδιά: βαρέα μέταλλα, αστικός ιστός, θεματικοί χάρτες, προσρόφηση, Langmuir, Freundlich.

Abstract

The aim of the present assignment was, the monitoring of the contamination of soils of the urban area of Volos concerning copper, chromium and cadmium and the study of their physicochemical behavior. The number of the samples was 62 per year from an urban area of 0,768 km² and the sampling took place 3 consecutive years (2018-2020). The values of the total and available concentrations of the Cu, Cd metals, as well as the contamination factor were determined in the soil samples, using the tools of the Geographic Information Systems. Although, the average values of the metal concentrations were lower than the limits set by the European Union, the continuous study of heavy metals levels is considered necessary, in order to monitor the pollution of the study area. The second part of this assignment, was the study of the adsorption of Copper (Cu), Cadmium (Cd) and Chromium (Cr) in both acidic and alkaline soil pH. The isotherms that were used for the adsorption of those metals, were Langmuir and Freundlich. The last ones described the adsorption of each metal satisfactorily, with a slight predominance of Langmuir isotherm in both alkaline and acidic soil, due to the fact that R^2 was closer to the unit. In addition, the nonlinear equations for each metal were determined through the diagrams of the above isotherms in each soil sample. Finally, according to the K_L values, the adsorption of copper was minimal compared to cadmium in acidic and alkaline soil samples.

Keywords: heavy metals, urban area, thematic maps, adsorption, Langmuir, Freundlich.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΑΣΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	2
1.2 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	3
1.3 ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	5
1.3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	5
1.3.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	6
1.3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	7
1.4 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ.....	8
1.4.1 ΧΑΛΚΟΣ (Copper).....	8
1.4.1.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	9
1.4.2 ΚΑΔΜΙΟ (Cadmium).....	10
1.4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	10
1.4.3 ΧΡΩΜΙΟ (Chromium).....	11
1.4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	11
1.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	12
1.5.1 ΤΥΠΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	13
1.5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	13
1.5.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	14
2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ.....	15
2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	15
2.2 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	16
2.2.1 Προσδιορισμός του Εδαφικού pH.....	16
2.2.2 Προσδιορισμός της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (EC) εδάφους.....	16
2.2.3 Προσδιορισμός του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO ₃) εδάφους.....	16
2.2.4 Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης.....	17
2.2.5 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας (ΟΜ) με τη μέθοδο της υγρής οξειδωσης.....	18
2.2.6 Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA (DIETHYLO-TRIAMINO-PENTA-ACETIC ACID).....	19
2.2.7 Ολικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (AQUA REGIA).....	19
2.2.8 Πειράματα Προσρόφησης.....	20
2.2.8.1 Προσρόφηση χαλκού (Cu).....	20
2.2.8.2 Προσρόφηση καδμίου (Cd).....	21
2.2.8.3 Προσρόφηση χρωμίου (Cr).....	22
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	23
3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	23
3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	24
3.2.1 Χαλκός – Cu.....	26
3.3 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ.....	31
3.3.1 Χαλκός – Cu.....	31
3.3.2 Κάδμιο – Cd.....	32
3.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	33
3.4.1 Ισόθερμη κατά Freundlich.....	33
3.4.1.1 Προσρόφηση Χαλκού (Cu) με το μοντέλο Freundlich.....	34
3.4.1.2 Προσρόφηση Καδμίου (Cd) με το μοντέλο Freundlich.....	35
3.4.1.3 Προσρόφηση Χρωμίου (Cr) με το μοντέλο Freundlich.....	37
3.4.2 Ισόθερμη κατά Langmuir.....	38
3.4.2.1 Προσρόφηση Χαλκού (Cu) με το μοντέλο Langmuir.....	39
3.4.2.2 Προσρόφηση Καδμίου (Cd) με το μοντέλο Langmuir.....	40
3.4.2.3 Προσρόφηση Χρωμίου (Cr) με το μοντέλο Langmuir.....	42
3.4.3 Σύγκριση Ισόθερμων κατά Freundlich και κατά Langmuir.....	43
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	44
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47
5.1 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

5.2 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47
5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	59

ΕΙΚΟΝΕΣ

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΧΑΡΤΗΣ ΣΗΜΕΙΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	15
ΕΙΚΟΝΑ 2: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ.....	32

ΠΙΝΑΚΕΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΚΑΤΩ ΠΙΝΑΚΑ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ 3 ΕΤΩΝ (2018, 2019 ΚΑΙ 2020).....	24
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ. ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΤΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΟΥ CU ΚΑΙ ΤΟΥ Cd ΤΩΝ 3 ΕΤΩΝ (2018, 2019 ΚΑΙ 2020).....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ. ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΟΥ CU ΚΑΙ ΤΟΥ Cd ΤΩΝ 3 ΕΤΩΝ (2018, 2019 ΚΑΙ 2020).....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΔΥΟ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΚΑΙ ΟΞΙΝΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΟΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΥΟ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΚΑΙ ΟΞΙΝΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	44

ΣΧΗΜΑΤΑ

ΣΧΗΜΑ 1: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΑΘΕΣΙΜΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cu (MG KG ⁻¹) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	27
ΣΧΗΜΑ 2: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cu (MG KG ⁻¹) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	28
ΣΧΗΜΑ 3: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ Cu ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.	28
ΣΧΗΜΑ 4: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΑΘΕΣΙΜΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cb (MG KG ⁻¹) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	29
ΣΧΗΜΑ 5: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cb (MG KG ⁻¹) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	30
ΣΧΗΜΑ 6: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Cb ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΕ ΚΛΑΣΕΙΣ. ΤΟ % ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΦΕΡΕΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	30
ΣΧΗΜΑ 7: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ Cu ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	34

ΣΧΗΜΑ 8: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ CU ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	35
ΣΧΗΜΑ 9: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ CD ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	36
ΣΧΗΜΑ 10: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ CD ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	36
ΣΧΗΜΑ 11: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ CR ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	37
ΣΧΗΜΑ 12: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΤΟΥ CR ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	38
ΣΧΗΜΑ 13: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CU ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	39
ΣΧΗΜΑ 14: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CU ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	40
ΣΧΗΜΑ 15: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CD ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	41
ΣΧΗΜΑ 16: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CD ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	41
ΣΧΗΜΑ 17: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CR ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	42
ΣΧΗΜΑ 18: ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ LANGMUIR ΤΟΥ CR ΣΕ ΟΞΙΝΟ	
ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ.	43

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος μπορεί να οριστεί ως ένα φυσικό μέσο για την ανάπτυξη χερσαίων φυτών (Soil Taxonomy, 1999), καθώς παρέχει σε αυτά την απαραίτητη μηχανική υποστήριξη και θρέψη με σκοπό την επιβίωσή τους (Haque, 2020). Το 2013 ο Διεθνής Οργανισμός ISO όρισε το έδαφος ως το ανώτερο στρώμα του φλοιού της Γης, που μετασχηματίστηκε από τις καιρικές συνθήκες, αλλά και από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες (Haque, 2020). Εκτός από τη συμβολή στην ανάπτυξη των φυτών, το έδαφος εξυπηρετεί πολλές λειτουργίες ζωτικής σημασίας για τον άνθρωπο (παραγωγή τροφίμων (Wong et al., 2002; Nicholson et al., 2003; Cheng et al., 2007)), και το οικοσύστημα (Marrugo-negrete et al., 2017; Wang et al., 2018). Παράλληλα, αποτελεί τον πρωταρχικό δέκτη περιβαλλοντικών ρύπων, η πλειοψηφία των οποίων είναι τοξικά ιχνοστοιχεία (Fernandes et al., 2012; Olatunji et al., 2013; Chauhan G. & Chauhan U., 2014). Η υπερβολική συσσώρευση των ιχνοστοιχείων αυτών μπορεί να μειώσει τα επίπεδα των μικροοργανισμών του εδάφους, με αποτέλεσμα την υποβάθμισή του (Olatunji et al., 2013; Chang et al., 2014).

Η πλειονότητα των αστικών εδαφών αποτελείται από εδάφη ετερογενή και διαταραγμένα. Αξιοσημείωτη είναι η πρόοδος που έχει σημειωθεί στην ανάπτυξη του ταξινομικού συστήματος για εδάφη με υψηλή διαταραχή (Lehmann & Stahr, 2007; Rossiter, 2007; Διεθνής Επιτροπή Ανθρωπογενών Εδαφών, 2007). Παρόλα αυτά, παλαιότερες μελέτες αναφέρουν την ύπαρξη και αδιατάραχτων -σε μεγάλο βαθμό- εδαφών σε αστικές περιοχές (Schleuss et al., 1998; Hope et al., 2005; Pouyat et al., 2007a). Κανείς, βέβαια, δεν μπορεί να αμφισβητήσει το γεγονός ότι η σχέση του εδάφους με τον άνθρωπο είναι άρρηκτα συνδεδεμένη.

Στο πλαίσιο της αστικής επέκτασης το έδαφος υφίσταται συνεχώς αλλαγές που οφείλονται σε ανθρωπογενείς παρεμβάσεις και επηρεάζουν τόσο το κλίμα, όσο και την ποιότητα του περιβάλλοντος (Bolund & Hunhammar, 1999; Chambers et al., 2016). Αναμφισβήτητα, το έδαφος αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά οικοσυστήματα για την επιβίωση και την ανάπτυξη του ανθρώπου (Fei et al., 2019; He et al., 2019; Wang et al., 2019), ενώ παράλληλα μπορεί να συμβάλλει άμεσα ή έμμεσα στην ποιότητα ζωής του (De Hollander & Staatsen, 2003; Van Kamp et al., 2011). Συνεπώς, η ποιότητα του εδάφους σχετίζεται άμεσα με την ασφάλεια των τροφίμων, την ανθρώπινη υγεία, τη βιωσιμότητα, καθώς και την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη (Huamain et al., 1999; Cheng, 2003; Liu et al., 2013). Ως εκ τούτου, η σωστή διαχείρισή του είναι το

κλειδί για τη διατήρηση της υψηλής ποιότητας των τροφίμων που προορίζονται για τον ολόένα αυξανόμενο πληθυσμό του κόσμου (Doran, 2002).

1.1 ΑΣΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση με την αστικοποίηση, τη βιομηχανοποίηση και την τεχνολογική εξέλιξη να λαμβάνουν χώρα παγκοσμίως αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα του πλανήτη. Η δυσλειτουργία του εδαφικού οικοσυστήματος και η μείωση της ικανότητας του εδάφους να επιτελέσει κάποιες από τις σημαντικότερες λειτουργίες του αποτελούν τις βασικές επιπτώσεις της ρύπανσης. Ως ρύποι θεωρούνται οι χημικές ουσίες που εντοπίζονται σε υψηλότερα επίπεδα από ό, τι σε οποιοδήποτε άλλο τμήμα του περιβάλλοντος (Walker et al., 2005; Martin & Johnson, 2012; Masindi & Muendi, 2018). Η Ευρωπαϊκή Στρατηγική Εδάφους αναγνωρίζει τη ρύπανση ως μία από τις κύριες απειλές για την ποιότητα του εδάφους είτε είναι τοπικά συγκεντρωμένη είτε διάχυτη (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2006β).

Ανάμεσα στις πολυάριθμες πηγές ρύπανσης συγκαταλέγονται και τα βαρέα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις των οποίων μπορούν να αυξηθούν λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Timothy & Williams, 2019). Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες μεταβάλλουν τη σύνθεση του εδάφους δημιουργώντας ισχυρή ετερογένεια. Λόγω της ετερογένειας αυτής και της συχνά τυχαίας φύσης των μολυσματικών διεργασιών, οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά ακόμη και σε πολύ μικρές αποστάσεις (Xu & Tao, 2004). Από περιβαλλοντικής άποψης, επομένως, οι αστικές περιοχές μπορούν να θεωρηθούν ως περιοχές κινδύνου όσον αφορά στα ιχνοστοιχεία, γεγονός που πρόκειται να ισχύσει για μεγάλο χρονικό διάστημα (Linde, 2005). Χαρακτηριστικά, πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στη ρύπανση αστικών εδαφών ανά τον κόσμο από βαρέα μέταλλα (De Kimpel & Morel, 2000, Li et al., 2001, Lee et al., 2006, Yay et al., 2008).

Σύμφωνα με έρευνα των Yang και Zhang το 2015, η αστικοποίηση επέφερε σημαντικές φυσικές, χημικές και βιολογικές αλλαγές στα αστικά εδάφη. Ανάμεσα στη ρύπανση του περιβάλλοντος και στον παγκόσμιο πληθυσμό υπάρχει σχέση αναλογίας, καθώς η ποσότητα των τοξικών ουσιών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον αυξάνεται με την ανησυχητική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Αυτό οφείλεται στην αναπόφευκτη άνοδο των κυκλοφοριακών δραστηριοτήτων, που έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα οδικά περιβάλλοντα από τα οχήματα (Tong et al.,

2020). Σήμερα το 54% του παγκόσμιου πληθυσμού ζει σε αστικές περιοχές και, σύμφωνα με τα Ηνωμένα Έθνη, το ποσοστό αυτό αναμένεται να φτάσει το 66% έως το 2050 (Ηνωμένα Έθνη, 2014) (Blanchart et al., 2017). Η αστική ρύπανση λοιπόν, θεωρείται ως ένα απ' τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα το περιβάλλον (Wuana & Okieimen, 2011), επειδή τα βαρέα μέταλλα είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και τοξικά και μερικά από αυτά ταξινομούνται ως καρκινογόνα από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) (Trujillo-González et al., 2016). Επιπλέον, η συγκέντρωσή τους μπορεί να φθάσει σε κρίσιμα επίπεδα μέσω της βιοσυσσώρευσης κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας (Men et al., 2018a). Ιδιαίτερα με την ταχεία εκβιομηχάνιση και την αστικοποίηση, η ποσότητα βαρέων μετάλλων που παράγεται και καταναλώνεται έχει αυξηθεί σημαντικά (He et al., 2013), γεγονός που προκαλεί ολέθριες επιπτώσεις, συνήθως σε μεγάλες πόλεις με αυξημένο αριθμό πληθυσμού (Martinez-Bravo & Martinez-del-Rio, 2019). Συνεπώς, η ρύπανση του εδάφους, η μόλυνση και η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων αλληλοεπιδρούν με την ανθρώπινη υγεία και αποτελούν ένα σοβαρό πρόβλημα, που προσελκύει την αμέριστη προσοχή του κόσμου σε παγκόσμιο επίπεδο (Hu et al., 2017a; Huang et al., 2018; Yang et al., 2018).

1.2 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος ιχνοστοιχεία υποδηλώνει την αναγκαιότητα της ύπαρξής τους στο έδαφος και στον ανθρώπινο οργανισμό ακόμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ίχνη). Γενικά, είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και μερικά από αυτά αποτελούν απαραίτητα μικροθρεπτικά συστατικά (Milićević et al., 2016). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, που όχι μόνο απειλούν τα οικοσυστήματα του αέρα, των υδάτων και του εδάφους, αλλά και την τροφική αλυσίδα (Cong et al., 2010; Shao et al., 2016). Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να προέρχονται είτε από φυσικές πηγές, όπως είναι το μητρικό υλικό, οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους, είτε από ανθρωπογενείς πηγές (Bolan et al., 2014; Liu et al., 2018; Rinklebe et al., 2019), όπως είναι η βιομηχανοποίηση, η αστικοποίηση, οι εκπομπές οχημάτων, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, η καύση ορυκτών καυσίμων, οι γεωργικές εισροές και ούτω καθεξής (Kibassa et al., 2013; Ma et al., 2016). Τόσο οι φυσικοί όσο και οι ανθρωπογενείς παράγοντες επηρεάζουν την κατανομή των ιχνοστοιχείων, με τους τελευταίους να διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο

(Lee et al., 2011). Τα ιχνοστοιχεία, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, έχουν προσελκύσει την προσοχή του κοινού τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των σχετικά υψηλών συγκεντρώσεών τους που εντοπίζονται στα τρόφιμα, το νερό και τα εδάφη (Li & Ji, 2017; Magesh et al., 2017; Yang et al., 2017). Συνεπώς, η αξιολόγηση των κινδύνων τους καθίσταται απαραίτητη με σκοπό την προστασία της δημόσιας υγείας (Antoniadis et al., 2017a, 2017b, 2019).

«Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών στοιχείων που έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 » (Alloway, 2012). Το βιομηχανικό και βιολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν αποδεικνύεται από τις εξειδικευμένες χρήσεις των ιδιοτήτων τους στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, την πυρηνική επιστήμη, τη μηχανολογία και τη σαπωνοποιία (Golia et al., 2020). Ταυτόχρονα, αποτελούν τους πιο επίμονους και σύνθετους τύπους ρύπων που μπορούν να αποκατασταθούν στη φύση (Rodríguez Eugenio et al., 2018). Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται στοιχεία, όπως Cd, Zn, Pb, Hg, Sb, Cr, Co, As, Ni, Cu, Mo και Mg (Arao et al., 2010; Masson et al., 2010). Πιο συγκεκριμένα, ο χαλκός, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τα φυτά και τους ανθρώπους (Golia et al., 2019), όμως η υπερβολική έκθεση σε αυτά μπορεί να οδηγήσει σε συμπτώματα τοξικότητας (Milivojević et al., 2016). Αντίθετα, το αρσενικό, το κοβάλτιο, το χρώμιο, το κάδμιο, ο υδράργυρος, το νικέλιο και ο μόλυβδος δεν έχουν γνωστή φυσιολογική λειτουργία και ακόμη και οι ελάχιστες συγκεντρώσεις τους μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς (Henderson & Murray 2000; Eliku & Leta 2016). Μάλιστα, από τον Οργανισμό Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) έχουν χαρακτηριστεί ως πρωταρχικοί ρύποι και τα πιο επικίνδυνα στοιχεία. Σε ό,τι αφορά τις επιβλαβείς ιδιότητες των στοιχείων αυτών, χρησιμοποιείται ο όρος «Πιθανά τοξικά στοιχεία» (Potentially Toxic Elements, PTE) (Kabata & Pendias, 2001; Golia, 2003), καθώς ορισμένα από αυτά σε μικρές ποσότητες (ίχνη) είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία των οργανισμών (Golia et al., 2020). Εάν τα περιεχόμενα έκθεσης υπερβούν τα ασφαλή/κρίσιμα όρια, τότε τα στοιχεία αυτά μπορούν να γίνουν εξαιρετικά επικίνδυνα (Bolan et al., 2014; Beckers & Rinklebe, 2017; Rinklebe et al., 2019), προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Merian et al., 2004; Davydova, 2005; Pierzynsky et al., 2005), όπως χρόνια τοξικότητα (Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005; Yousaf et al., 2016a) και διάφορους τύπους καρκίνου (Koedrith et al., 2013). Το γεγονός αυτό προκαλεί όλο και περισσότερη

ανησυχία για τις επικείμενες επιπτώσεις της μόλυνσης του εδάφους στο αστικό περιβάλλον (He et al., 2013; Qing et al., 2015; Zhang et al., 2015a).

1.3 ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Σύμφωνα με το SETAC (2018), «η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου καθορίζει τη φύση και την πιθανότητα επιβλαβών επιπτώσεων σε οργανισμούς όπως οι άνθρωποι, τα ζώα, τα φυτά ή τα μικρόβια, λόγω της έκθεσής τους στο στρες». Η ρύπανση των εδαφών από πιθανά τοξικά στοιχεία (PTE) αντιπροσωπεύει ένα από τα κύρια παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς σήμερα πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες απελευθερώνουν PTE σε διαφορετικά περιβαλλοντικά διαμερίσματα (Radziemska et al., 2017). Το γεγονός αυτό επιδρά αρνητικά στην αφθονία, τη διαφορετικότητα και τη δραστηριότητα των μικροβίων του εδάφους (Garau et al., 2017; Abou Jaoude et al., 2020; Diqattro et al., 2020) και, στη συνέχεια, στην ανάπτυξη των φυτών (Castaldi et al., 2018), τα οποία απορροφούν με μεγάλη ευκολία τα ιχνοστοιχεία από τις ρίζες (Zang & Li, 2018; Yang et al., 2020b). Παράλληλα, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να παραμείνουν αναλλοίωτα στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, κάτι που μπορεί να αποτελέσει πιθανή απειλή για την ανθρώπινη υγεία και τα οικολογικά συστήματα (Luo et al., 2012b; Cheng et al., 2014; Qing et al., 2015; Gu and Gao, 2018). Επομένως, η ρύπανση των εδαφών από ιχνοστοιχεία αποτελεί επείγον πρόβλημα σε ολόκληρο το βιομηχανικό κόσμο (Li et al., 2013), ενώ απαραίτητος κρίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των συνοδευτικών κινδύνων (Lu et al., 2016). Αξίζει να σημειωθεί ότι, στις περιοχές με μακρά ιστορία βιομηχανικών δραστηριοτήτων, συχνά παρατηρείται μικρότερη ρύπανση, γεγονός που ίσως οφείλεται στην αυστηρή εφαρμογή της νομοθεσίας (Kostarelos et al., 2015).

1.3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και ο αντίκτυπός τους στο περιβάλλον μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες, φυσικούς και ανθρωπογενείς. Οι Romić M. και Romić D. (2003) ανέφεραν ότι, για να εκτιμηθεί η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα στα εδάφη, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η προέλευση και η διαφορά μεταξύ φυσικής και ανθρωπογενούς συμβολής. Η αύξηση της ρύπανσης του εδάφους από φυσικούς παράγοντες οφείλεται στη διάβρωση και την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων εξαιτίας κλιματικών συνθηκών (κατακρημνίσεις, άνεμοι, ηλιακή ακτινοβολία) (Κουκουλάκης κ.ά., 2018), αλλά και σε ηφαιστειακές εκρήξεις

και ηπειρωτικές σκόνες (Hooda, 2007; Pan et al., 2016). Τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στα μη προσβεβλημένα από ανθρωπογενείς πηγές εδάφη εξαρτώνται από τη φύση του στοιχείου (Niesiobedzka, 2012) και δεν αποτελούν απειλή (Pan et al., 2016). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί μια αυξητική τάση των επιπέδων αυτών που πολλές φορές ξεπερνάει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (Golia et al., 2008). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, που προέρχονται από φυσικές πηγές, δεν μπορούν να περιοριστούν. Το αντίθετο συμβαίνει όταν τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές (Cangemi et al., 2017).

1.3.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων και οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους στο έδαφος συνδέονται συνήθως με δραστηριότητες που προκαλούνται από ανθρώπους (Fleming et al. 2013; Ma et al., 2013; Rinklebe & Shaheen 2014). Η ταχεία εκβιομηχάνιση και η αστικοποίηση τις τελευταίες τρεις δεκαετίες είναι οι κύριες πηγές ενισχυμένων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον (Liaghati et al., 2004; Zhao et al., 2015). Αυτές οι πηγές αφορούν στην άρδευση λυμάτων, την εξόρυξη, την εφαρμογή ιλύος και τη λειτουργία τήξης μεταλλικών μεταλλευμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων και καύσης ορυκτών καυσίμων (Fu et al., 2011; Zhang et al., 2015). Για παράδειγμα, η καύση άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή εισόδου μετάλλων στο έδαφος (Wang et al., 2015).

Επιπλέον, η βελτιωμένη γεωργία καθώς και οι γεωργικές πρακτικές συντελούν στην αύξηση της ποσότητας των βαρέων μετάλλων στα εδάφη με τη μακροχρόνια άρδευση, τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων κ.ά. (Golia et al., 2019). Ειδικότερα, τα διάφορα εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις, οι οποίες εμπεριέχουν στα σκευάσματά τους χαλκό, χρώμιο, αρσενικό, υδράργυρο, μαγγάνιο, μόλυβδο ή ψευδάργυρο (Golia, 2003; Skordas et al., 2013). Επιπροσθέτως, τα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν μέταλλα και, κυρίως κάδμιο, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των εδαφών με κάδμιο (Golia et al., 2019). Πράγματι, σύμφωνα με έρευνες, εδάφη με συνεχόμενη φωσφορική λίπανση εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Tembo et al., 2006). Κανείς, λοιπόν, δεν μπορεί να αμφισβητήσει το γεγονός ότι η περιβαλλοντική ρύπανση αποτελεί παγκόσμια απειλή που επιδεινώνεται διαρκώς λόγω της ελλιπούς πολιτικής προστασίας του περιβάλλοντος.

Επιπλέον, η αστική κυκλοφορία συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα και στην προσβολή της υγείας του ανθρώπου, δεδομένου ότι τα άτομα που κατοικούν σε αστικές περιοχές κινδυνεύουν να έρθουν άμεσα σε επαφή με τα εδάφη αυτά (Taboada-Castro et al., 2012). Αυτό όμως που απασχολεί τους επιστήμονες τα τελευταία χρόνια είναι τα αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων στη σκόνη του δρόμου (Inyang & Bae, 2006; Yongming et al., 2006; Lu et al., 2009; Hu et al., 2011; Martuzevicius et al., 2011; Saeedi et al., 2012; Wang et al., 2012; Li et al., 2013a, b). Γενικά, η σκόνη που βρίσκεται στους δρόμους συσσωρεύεται στις επιφάνειες των αστικοποιημένων και βιομηχανικών περιοχών και μπορεί να μολυνθεί με υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές (Liu et al., 2014, 2019; Soltani et al., 2015; Shi & Lu, 2018). Έτσι, ο άνθρωπος εκτίθεται σε υψηλό κίνδυνο μέσω ποικίλων τρόπων, όπως εισπνοής, κατάποσης και δερματικής επαφής, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του (Men et al., 2018a; Khademi et al., 2019). Συμπερασματικά, η καταγραφή των ρύπων από τη σκόνη του δρόμου μπορεί να θεωρηθεί ένας καλός δείκτης για την απεικόνιση του επιπέδου περιβαλλοντικής ρύπανσης (Heidari et al., 2021). Γι' αυτό το λόγο, τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες σχετικά με την κατανομή του κινδύνου ανά περιοχή και των πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος (Taghvaei et al., 2018a; Xie et al., 2020, Sun et al., 2021).

1.3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται άμεσα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (Golia et al., 2019). Πιο συγκεκριμένα, η κινητικότητά τους εξαρτάται από τη δομή του εδάφους, την τιμή του pH του εδάφους, την περιεκτικότητα σε άργιλο, σε οργανική ύλη και σε ανθρακικά άλατα, καθώς και από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής (Müller, 2001; Golia et al., 2015; Erdemir et al., 2017). Ο McBride το 1995 αναφέρει ότι σε ορισμένες συνθήκες του εδάφους τα ιχνοστοιχεία μπορούν να μετακινηθούν πιο εύκολα. Πράγματι, τα μεταλλικά κατιόντα είναι γενικά περισσότερο ευκίνητα σε όξινες συνθήκες (Γκόλια, 2003; Massas et al., 2009). Αυτό οφείλεται στη διαλυτότητα που προκαλείται στα μεταλλικά κατιόντα από την χαμηλή τιμή του pH (Antoniadis et al., 2019). Για παράδειγμα, ο χαλκός και ο μόλυβδος εντοπίζονται στο έδαφος σε πολύπλοκες μορφές με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλή κινητικότητα (Pourrut et

al., 2011). Αντίθετα, ορισμένα μέταλλα όπως το κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, λόγω της μεγαλύτερης συνεισφοράς των διαλυτών κλασμάτων του εδάφους, έχουν υψηλότερη κινητικότητα (Shaheen, 2009; Rinklebe & Shaheen, 2014; Shahid et al., 2016)

1.4 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Οι τεχνολογικές εξελίξεις που οδήγησαν σε βελτιωμένα πρότυπα ζωής, κατέστησαν επιτακτική την ανάγκη για περιβαλλοντική ασφάλεια, καθώς η ραγδαία εκβιομηχάνιση και αστικοποίηση χωρίς κατάλληλους ελέγχους εκπομπών έθεσαν σε κίνδυνο την ανθρώπινη ζωή. Τα βαρέα μέταλλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν πολύ τοξικά για ορισμένους οργανισμούς. Ο αντίκτυπος της έκθεσης των βαρέων μετάλλων ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο ρύπων, τον τρόπο εισροής στον ανθρώπινο οργανισμό (κατάποση, εισπνοή, δερματική επαφή), αλλά και στην ευπάθεια του εκτεθειμένου οργανισμού. Η έκθεση, λοιπόν, σε αυτά μπορεί να προκαλέσει διάφορες σοβαρές ασθένειες, όπως αναπνευστικά προβλήματα, καρκινογένεσεις (Mohammadi et al., 2020), ηπατικές δυσλειτουργίες, νευρικές διαταραχές (νόσος Parkinson ή σκλήρυνση κατά πλάκας), νεφρικά προβλήματα, ενώ παράλληλα είναι υπεύθυνη για καρδιαγγειακές και αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες (Christoforidis & Stamatis, 2009; Li et al., 2014; Khanam et al., 2019; Tseng et al., 2019; Engwa et al., 2019). Επιπλέον, η υπερβολική δόση προκαλεί μεταλλάξεις και τερατογένεσεις (Aschale et al., 2017; Steffan et al., 2018) ή ακόμα και θάνατο. Συνεπώς, η συσσώρευσή τους με την πάροδο του χρόνου στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να συμβάλλει σταδιακά στην εμφάνιση των προαναφερθέντων ασθενειών.

1.4.1 ΧΑΛΚΟΣ (Copper)

Ο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης και βρίσκεται στην 4^η περίοδο και στην IB ομάδα του περιοδικού πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 29, το ατομικό του βάρος 63,546 g/mol και η πυκνότητα του ανέρχεται στα 8,96 g/cm³. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,62°C και σημείο βρασμού 2562°C (Royal Society of Chemistry, 2021). Επιπλέον, είναι ένα σχετικά αδρανές μέταλλο, το οποίο στις περισσότερες από τις ενώσεις του μπορεί να έχει το σθένος +I (κατάσταση οξειδωσης) ή +II (European Copper Institute, 2021). Ο χαλκός έχει δύο σταθερά ισότοπα ⁶³Cu (63,09%) και το ⁶⁵Cu (30,91%) (Savage, 2016).

Ιστορικά, ο χαλκός ήταν το πρώτο μέταλλο που επεξεργάστηκε ο άνθρωπος. Τα κύρια μακροχρόνια κράματα του χαλκού είναι ο ορείχαλκος (χαλκός και ψευδάργυρος), ο μπρούτζος (χαλκός και κασσίτερος), καθώς και το μέταλλο δέλτα (χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο, ψευδάργυρος, μόλυβδος).

Το μεγαλύτερο μέρος του μεταλλικού χαλκού εμφανίζεται στην ηλεκτρική βιομηχανία, λόγω της εξαιρετικής αγωγιμότητας που διαθέτει (National Center for Biotechnology Information, 2021). Παράλληλα, οι ενώσεις του μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα, όπως ως αντιπαρασιτικό, ως αντίδοτο στις δηλητηριάσεις από φώσφορο, ως προστατευτικό χρώμα, αλλά και στη γεωργία (National Center for Biotechnology Information, 2021).

1.4.1.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο χαλκός είναι απαραίτητος για την εκτέλεση διάφορων λειτουργιών του ανθρώπινου οργανισμού, όπως τη σύνθεση πρωτεϊνών και τη διατήρηση της λειτουργίας του νευρικού συστήματος (Pereira & Dantas, 2016) και κατ'έκταση τη διατήρηση της υγείας του (Radwan & Salama, 2006; Li et al., 2014). Η έλλειψη χαλκού μπορεί να προκαλέσει αναιμία (Nakagawa et al., 2014) και περιφερική νευροπάθεια (Coyle, 2016). Η παθογένεση μη αλκοολικής λιπώδους ηπατικής νόσου (NAFLD) σχετίζεται, επίσης, με ανεπαρκή πρόσληψη χαλκού (Laura et al., 2017). Μάλιστα, πρόσφατες έρευνες σημειώνουν ότι ο χαλκός μπορεί να διαδραματίσει αντικαρκινικό ρόλο καθώς και θεραπευτικό σε ηπατικό τραυματισμό (Denoyer et al., 2018; Zhang et al., 2019; Zhi et al., 2020). Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψη χαλκού μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωτική βλάβη (Kadiiska & Mason, 2002), με αποτέλεσμα την εμφάνιση ασθενειών, όπως η ινδική παιδική κίρρωση (Nayak & Chitale, 2013) και η νευροτοξικότητα, κοινώς γνωστή ως «νόσος του Wilson» (Kido et al., 2017). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η έκθεση σε χαλκό έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση αναπνευστικών προβλημάτων, ζάλης (Xu et al., 2016), ενώ έχει συσχετιστεί και με την υπεργλυκαιμία (Bo et al., 2008; Yang et al., 2018; Fang et al., 2019). Ιδιαίτερα, η κατάποση νερού που εμπεριέχει χαλκό σε επίπεδα πάνω από τα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει σοβαρές παρενέργειες (Bulcke et al., 2017), όπως και η κατανάλωση τροφίμων σε συσκευασίες (κονσέρβες θαλασσινών κ.ά.) (Thakur, 2013).

Επομένως, ο χαλκός έχει τόσο πλεονεκτήματα όσο και αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ανάλογα με τη δόση που λαμβάνεται.

1.4.2 ΚΑΔΜΙΟ (Cadmium)

Το κάδμιο (Cd) είναι μέταλλο, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης και βρίσκεται στην 5^η περίοδο και στην ΙΙΒ ομάδα του περιοδικού πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 48, το ατομικό του βάρος 112,41 g/mol και η πυκνότητα του ανέρχεται στα 8,69 g/cm³. Έχει θερμοκρασία τήξης 321,07°C και σημείο βρασμού 767°C (Royal Society of Chemistry, 2021). Γενικά, το Cd είναι σπάνιο στο φλοιό της γης ως καθαρό μέταλλο, καθώς εμφανίζεται πάντα σε συνδυασμό με το ψευδάργυρο (Κουκουλάκης κ.ά., 2018). Υπάρχει μόνο ένα ορυκτό που περιέχει σημαντικές ποσότητες καδμίου, το CdS, το οποίο όμως δεν είναι ευρέως γνωστό (National Center for Biotechnology Information, 2021).

Το κάδμιο, παρόλο της εξαιρετικής τοξικότητας, είναι απαραίτητο για την εκτέλεση διάφορων βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Cui et al., 2018; Wlostowski et al., 2016; Wu et al., 2019), όπως στην παραγωγή επαναφορτιζόμενων μπαταριών νικελίου-καδμίου (Ni-Cd), καθώς και ως αντιδιαβρωτικό επίστρωμα για το σίδηρο και το χάλυβα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, λόγω της ικανότητας του να παράγει λαμπρά κίτρινα, πορτοκαλί και κόκκινα χρώματα, και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες όπου δρα ως μαγνήτης νετρονίων (Occupational Safety and Health Administration, 2021). Τέλος, τα τελευταία χρόνια με την ταχεία εξέλιξη της τεχνολογίας να λαμβάνει χώρα, παρατηρήθηκε ότι το κάδμιο σε συνδυασμό με το τελλούριο εφαρμόζονται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας λεπτής μεμβράνης CdTe στα φωτοβολταϊκά συστήματα που είναι ικανή να απορροφήσει και να μετατρέψει την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια (International Cadmium Association, 2021).

1.4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Το κάδμιο αποτελεί ένα από τα πιο δηλητηριώδη βαρέα μέταλλα και η έκθεση σε αυτό ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία (Kubier et al., 2019). Οι κύριες οδοί έκθεσης στο κάδμιο είναι κυρίως μέσω της εισπνοής (καπνός τσιγάρου), αλλά και με την δερματική επαφή και την πρόσληψη τροφής (Cao et al., 2015; Yousaf et al., 2016a). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο και Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το κάδμιο είναι το πιο τοξικό μέταλλο και παράλληλα υπεύθυνο για

την εμφάνιση καρκινογόνων ασθενειών στον άνθρωπο. Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι η πιο συχνή μορφή καρκίνου που μπορεί να προκληθεί από το κάδμιο και τις ενώσεις του (IARC). Επιπλέον μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ, στους νεφρούς και στο καρδιαγγειακό και ενδοκρινικό σύστημα (Hirako et al., 2017; Gao et al., 2018; He et al., 2019; Fittipaldi et al., 2019). Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, συμπτώματα τοξικότητας καδμίου αποτελεί και η αλλεργία ή το άσθμα (Bhattacharya et al., 2015; Moreira et al., 2018). Ωστόσο, αρκετές επιδημιολογικές μελέτες έχουν τεκμηριώσει τη χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα καδμίου με τη μείωση της οστεοπόρωσης και της οστικής πυκνότητας (Åkesson et al., 2006; Gallagher et al., 2008; Schutte et al., 2008).

1.4.3 ΧΡΩΜΙΟ (Chromium)

Το χρώμιο (Cr) είναι μέταλλο, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης και βρίσκεται στην 4^η περίοδο και στην VIB ομάδα του περιοδικού πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 24, το ατομικό του βάρος 51,996 g/mol και η πυκνότητα του ανέρχεται στα 7,15 g/cm³. Έχει θερμοκρασία τήξης 1907°C και σημείο βρασμού 2671°C (Royal Society of Chemistry, 2021). Ανάλογα με την κατάσταση οξείδωσης, το χρώμιο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως Cr(0), Cr(III) και Cr(VI). Ειδικότερα, η εξασθενής μορφή είναι η πιο τοξική και η πιο επικίνδυνη ακόμα και σε μικρές ποσότητες, ενώ η τρισθενής σε χαμηλή συγκέντρωση συμβάλλει στην εύρυθμη λειτουργία του οργανισμού.

Το χρώμιο διαθέτει πλήθος αντιδιαβρωτικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων (Φιλιππίδου, 2016) και χρησιμοποιείται ως βιομηχανικός καταλύτης σε ανταλλακτικά αυτοκινήτων, την παραγωγή πολλών κραμάτων, την επικάλυψη χάλυβα κ.ά. (Roznanovi cSpahi et al., 2019). Όπως υποδηλώνει το όνομα του, το χρώμιο έχει την ικανότητα να σχηματίζει πολύχρωμες ενώσεις με βιομηχανική χρήση. Μερικές από αυτές είναι το χρωμικό οξείδιο, το διχρωμικό κάλιο και ούτω το καθεξής (National Center for Biotechnology Information, 2021). Αναφορικά, τα ρουμπίνια οφείλουν το κόκκινο χρώμα τους στο στοιχείο αυτό.

1.4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Το χρώμιο αποτελεί ένα από τα τοξικά και καρκινογόνα μέταλλα για τον ανθρώπινο οργανισμό (Tardif et al., 2019). Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να εκτεθεί στο

χρώμιο είτε μέσω της εισπνοής είτε μέσω της κατάποσης (Langard & Vigander, 1993). Το ποσοστό επικινδυνότητας από την έκθεση του οργανισμού σε χρώμιο εξαρτάται από την κατάσταση της οξειδωσης στην οποία βρίσκεται. Αναλυτικότερα, οι ενώσεις του Cr(III) είναι λιγότερο τοξικές, ενώ σύμφωνα με επιδημιολογικά στοιχεία το Cr(VI) μπορεί να θεωρηθεί παράγοντας καρκινογένεσης (Norseth, 1981). Συνεπώς, η έκθεση στο χρώμιο -κατά κύριο λόγο Cr(VI)- μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στον πνεύμονα και στο αναπνευστικού συστήματος (National Organization for Rare Diseases, 2021), καθώς και βλάβη στο ήπαρ και τους νεφρούς (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, 2000). Ακόμη, η δερματική επαφή με το Cr(III) δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις (Μιχαηλίδης, 2015). Παρόλα αυτά, αξίζει να αναφερθεί ότι το χρώμιο (III) είναι ένα βασικό θρεπτικό συστατικό για τον άνθρωπο και οι ελλείψεις του είναι πιθανό να προκαλέσουν καρδιακές παθήσεις, διαταραχές του μεταβολισμού και διαβήτη (Goyer, 2001).

1.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία, κατά την οποία ένα αέριο ή μια υγρή διαλυμένη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια ενός στερεού ή ενός υγρού, σχηματίζοντας ένα μοριακό ή ατομικό φιλμ (Parmar & Thakur, 2013). Η επιφάνεια του στερεού ή του υγρού που προσροφά το αέριο ή την υγρή διαλυμένη ουσία αποτελεί το προσροφητικό μέσο ή απλώς προσροφητικό, ενώ το μοριακό ή ατομικό φιλμ που σχηματίζεται, την προσροφούμενη ουσία ή απλώς προσροφούμενη. Η διαδικασία αυτή οφείλεται συνήθως σε φυσικές δυνάμεις ή χημικούς δεσμούς και μπορεί να αναστραφεί (Artioli, 2008). Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται εκρόφηση. Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει και τις δύο διαδικασίες (Matos & Arruda, 2003).

Η προσρόφηση κατέχει σπουδαίο ρόλο στην επιστήμη της οικολογίας, καθώς είναι ικανή να ρυθμίζει τις ανταλλαγές μεταξύ γεώσφαιρας, υδρόσφαιρας και ατμόσφαιρας, να ενεργοποιεί σημαντικές διεργασίες, όπως η ιοντική ανταλλαγή, ενώ παράλληλα είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά ουσιών στα οικοσυστήματα (Artioli, 2008). Τέλος, η διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι συνθετικές ρητίνες και ο καθαρισμός του νερού (Parmar & Thakur, 2013).

1.5.1 ΤΥΠΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση με βάση τις ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ της επιφάνειας και του είδους που προσροφάται διακρίνεται σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική. Η φυσική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του προσροφητικού και της προσροφούμενης ουσίας και είναι άμεσα αναστρέψιμο φαινόμενο. Σε αυτή την περίπτωση, οι μοριακές ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν το προσροφητικό στην επιφάνεια είναι καθαρά φυσικές και ονομάζονται δυνάμεις Van der Waals. Αυτό είναι ένα άμεσα αναστρέψιμο φαινόμενο. Σε δεύτερο επίπεδο, η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας και είναι μη αναστρέψιμο φαινόμενο (Parmar & Thakur, 2013). Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια των χημικών προσροφήσεων θεωρείται σαν χημικές αντιδράσεις, που δημιουργούν τους ομοιοπολικούς ή ιονικούς δεσμούς (Halnor, 2015). Τέλος, η ηλεκτροστατική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα ηλεκτρικών ελκτικών δυνάμεων, όπου η συγκράτηση του ιόντος στην επιφάνεια του στερεού επιτυγχάνεται από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία (Λάππα, 2014).

1.5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων είναι η αρχική συγκέντρωση και ο χρόνος επαφής, το pH, το μέγεθος των σωματιδίων, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία, καθώς και η δοσολογία του προσροφητικού (Parmar & Thakur, 2013; Λάππα, 2014). Αναλυτικότερα, η αρχική συγκέντρωση αποτελεί μια σημαντική κινητήρια δύναμη για την αντιμετώπιση της αντίστασης της μεταφοράς του μετάλλου μεταξύ της υδατικής και της στερεάς φάσης (Malkoc & Nuhoglu, 2005). Όσο υψηλότερη είναι, τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσροφητική ικανότητα των βαρέων μετάλλων στα διάφορα υλικά (Λάππα, 2014). Ομοίως, η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται και με την αύξηση του pH (Parmar & Thakur, 2013). Για την προσρόφηση των ιόντων βαρέων μετάλλων, το pH αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, καθώς επηρεάζει έντονα όχι μόνο τη διάσταση της επιφάνειας της βιομάζας, αλλά και τη χημεία του διαλύματος των βαρέων μετάλλων (υδρόλυση, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, καθίζηση κ.α) (Jalali et al., 2002; Wahi et al., 2010). Όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, η μείωση του συμβάλλει στην αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, σε αντίθεση με την ιοντική ισχύ, η αύξηση της οποίας

προκαλεί μείωση της προσρόφησης (Λάππα, 2014). Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει, σε περιορισμένο βαθμό, την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων αποτελεί η θερμοκρασία, της οποίας οι υψηλές τιμές καθιστούν την προσρόφηση μη ικανοποιητική (Ajmal et al., 2003). Τέλος, η αύξηση της δοσολογίας του προσροφητικού προκαλεί αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας των ανταλλάξιμων θέσεων ή της επιφάνειας (Meena et al., 2005). Αξίζει να σημειωθεί πως, σύμφωνα με τους Antoniadis et al. το 2007, σημαντικό ρόλο στην προσροφητική ικανότητα διαδραματίζουν η φύση των εμπλεκόμενων μετάλλων και η μεταξύ τους ανταγωνιστικότητα.

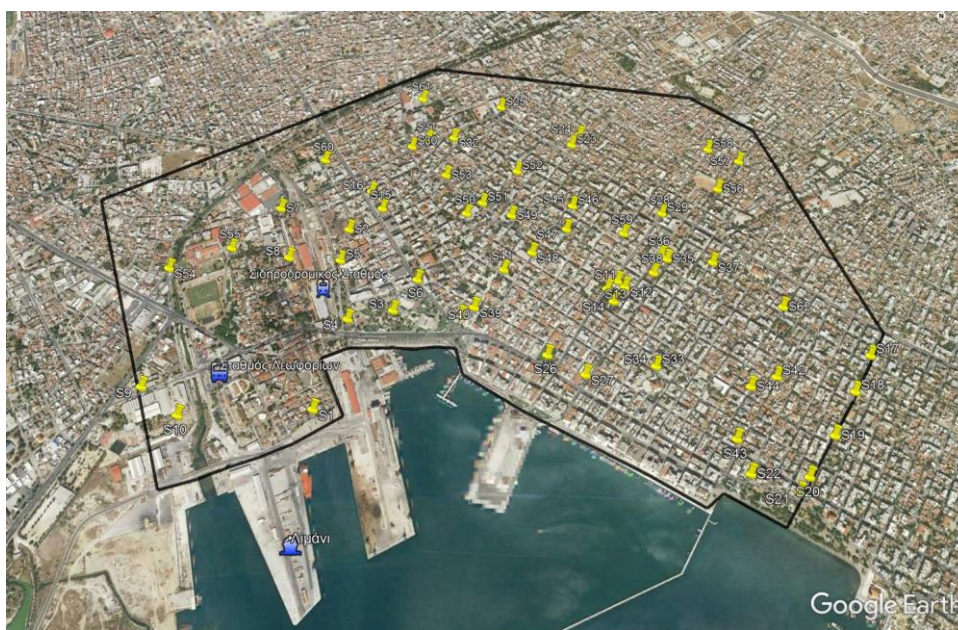
1.5.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η διαδικασία της προσρόφησης περιγράφεται στην ισορροπία μέσω ορισμένων εξισώσεων που ποσοτικοποιούν την ποσότητα της ουσίας που είναι προσροφημένη στην επιφάνεια δεδομένης της συγκέντρωσης στο ρευστό. Οι εξισώσεις αυτές ονομάζονται ισόθερμες, λόγω της εξάρτησης των παραμέτρων τους από τη θερμοκρασία, η οποία είναι ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες για την περιγραφή της προσρόφησης είναι οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich, εξαιτίας της σχετικής τους απλότητας και της λογικής τους ακρίβειας (Artioli, 2008). Η ισόθερμη Langmuir είναι ένας απλός τύπος μοντέλου ισορροπίας προσρόφησης που μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές πιέσεις (Ye et al., 2021) και χρησιμοποιείται συνήθως όταν υπάρχει ιδανική προσρόφηση μονοστοιβάδας σε ομοιογενή επιφάνεια (Mu & Sun, 2019). Η ισόθερμη Freundlich είναι συνήθως κατάλληλη για μη ιδανική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες, ενώ παράλληλα καθορίζει και την ετερογένεια της επιφάνειας αυτής. Το μοντέλο αυτό, υποθέτει την ύπαρξη ενός μεγάλου αριθμού και πολλών διαφορετικών τύπων θέσεων που δρουν ταυτόχρονα, καθεμία με διαφορετική ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης και είναι ικανό να καθορίσει την εκθετική κατανομή των ενεργών θέσεων αυτών και των ενεργειών τους (Ayawei et al., 2015; Mu & Sun, 2019).

2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Η έρευνα πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της Θεσσαλίας και συγκεκριμένα στην πόλη του Βόλου, η οποία μάλιστα διαθέτει ένα από τα πιο σημαντικά λιμάνια της χώρας. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 δειγματοληψίες 62 επιφανειακών εδαφικών δειγμάτων, βάθους 0-10 cm, τα οποία αποτελούνταν από 4 υπο-δείγματα, και κάλυπταν ένα μεγάλο εύρος της περιοχής μεταξύ των οδών Κασσαβέτη, Ζάχου και Γιάννη Δήμου έως και την παραλιακή οδό (Εικόνα 1). Αναλυτικότερα, η πρώτη δειγματοληψία έλαβε χώρα το καλοκαίρι του 2018 και στη συνέχεια η διαδικασία επαναλήφθηκε το καλοκαίρι του 2019 και του 2020 στα ίδια σημεία δειγματοληψίας με σκοπό τη μελέτη της χωρικής και χρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων.



Εικόνα 1: Χάρτης σημείων δειγματοληψίας

Μετά τη δειγματοληψία, τα εδαφικά δείγματα αεροξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και διήλθαν από κόσκινο των 2 mm. Τέλος, το κοσκινισμένο έδαφος χρησιμοποιήθηκε στις εδαφικές αναλύσεις, οι οποίες θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η αεροξήρανση συμβάλλει στην απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού υγρασίας.

2.2 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

2.2.1 Προσδιορισμός του Εδαφικού pH

Αρχικά, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 10 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL. Στη συνέχεια, σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 50 mL απιονισμένου νερού προκειμένου να δημιουργηθεί αιώρημα 1:2,5. Τα δείγματα ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινητήρα για 10 λεπτά και ύστερα αφέθηκαν σε κατάσταση ηρεμίας όρθια για περίπου 30 λεπτά. Τέλος, σε κάθε ένα από τα φιαλίδια αυτά έγινε εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του ηλεκτρονικού πεχάμετρου, όπου καταγράφηκε η ένδειξη του οργάνου και ολοκληρώθηκε ο υπολογισμός του εδαφικού pH. Πριν την έναρξη της μέτρησης του pH, χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστικά διαλύματα με pH 7 και pH 4 για την διασφάλιση της σωστής λειτουργίας του πεχάμετρου.

2.2.2 Προσδιορισμός της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (EC) εδάφους

Αρχικά, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 20 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL. Στη συνέχεια, σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 20 mL απιονισμένου νερού προκειμένου να δημιουργηθεί αιώρημα 1:1. Τα δείγματα ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινητήρα για περίπου 20 λεπτά. Τέλος, σε κάθε ένα από τα φιαλίδια αυτά έγινε εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου, όπου καταγράφηκε η ένδειξη του οργάνου και ολοκληρώθηκε ο υπολογισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε millisiemens/centimeter (mS cm^{-1}).

2.2.3 Προσδιορισμός του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) εδάφους

Αρχικά, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 3 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε κωνική φιάλη χωρητικότητας 500 mL, ενώ ταυτόχρονα σε φιαλίδια τύπου falcon των 30 mL τοποθετήθηκε αραιό υδροχλωρικό οξύ. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το οξύ τοποθετήθηκε μέσα στην κωνική φιάλη, η οποία πωματίστηκε με το πώμα του ασβεστόμετρου. Το στάδιο αυτό απαιτεί δέουσα προσοχή, καθώς δεν πρέπει το έδαφος να έρθει σε επαφή με το οξύ. Έπειτα, ακολούθησε η εξαέρωση της στήλης με περιστροφή της βάνας και καταγράφηκε η πρώτη τιμή της υδατικής στήλης (mL). Όταν το υδροχλωρικό οξύ ήρθε σε επαφή με το έδαφος ξεκίνησε η αντίδραση και αναδεύτηκαν μέχρι το τέλος, όπου και καταγράφηκε

η τιμή της δεύτερης τιμής της υδατικής στήλης (mL). Η τιμή αυτή προέκυψε από την συμπίεση του εκλυόμενου CO₂, ενώ η διαφορά της δεύτερης από την πρώτη στήλη ισούται με το συνολικό όγκο του εκλυόμενου CO₂.

Τέλος, ο υπολογισμός του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου προκύπτει από τον εξής τύπο :

$$\% \text{CaCO}_3 = 0,445 \cdot (A/B)$$

όπου A = mL του εκλυόμενου CO₂ στο ασβεστόμετρο

B = g εδάφους που ζυγίστηκαν για το αντίστοιχο εδαφικό δείγμα

2.2.4 Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης

Αρχικά, ζυγίστηκε ποσότητα των 50 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε πλαστικά ποτήρια χωρητικότητας 250 mL, στα οποία και προστέθηκαν 50 mL διασπορικού διαλύματος. Στη συνέχεια, τα δείγματα αναδεύτηκαν, ύστερα σκεπάστηκαν αεροστεγώς με Parafilm και τέλος αφέθηκαν σε κατάσταση ηρεμίας για 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση του βήματος αυτού, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο ηλεκτρικό μίξερ, όπου και αναδεύτηκαν για περίπου 10 λεπτά. Ταυτόχρονα με τα δείγματα προστέθηκε νερό βρύσης με σκοπό τη διευκόλυνση της ανάδευσης. Με το πέρας το 10 λεπτών, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους χωρητικότητας 1 L, όπου η υπόλοιπη ποσότητα μέχρι τη χαραγή συμπληρώθηκε με νερό βρύσης και ανακινήθηκαν με τη βοήθεια μιας ράβδου. Έπειτα, το περιεχόμενο αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας για 40 δευτερόλεπτα, μέχρι να καθιζάνει η άμμος, και καταγράφηκε η πυκνότητα της ύλης και η θερμοκρασία (μέτρηση A). Η διαδικασία επαναλήφθηκε 2 ώρες αργότερα, μέχρι να καθιζάνει και η ύλη, και καταγράφηκε η πυκνότητα της αργίλου και η θερμοκρασία (μέτρηση B). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πυκνόμετρου τύπου Βουγιούκο και θερμομέτρου, ενώ η μέτρηση και η καταγραφή των θερμοκρασιών συνέβαλε στη διόρθωση των τιμών των πυκνοτήτων A και B στη θερμοκρασία αναφοράς (20°C). Η διόρθωση δεν πρέπει να παραλείπεται, καθώς επηρεάζει άμεσα τι ιξώδες και την ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κλασμάτων.

Η διόρθωση πραγματοποιήθηκε με τους εξής τύπους:

$$A' = A + \Sigma\Theta_A$$

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

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

Τέλος, για τον προσδιορισμό της σύστασης των εδαφικών δειγμάτων, υπολογίστηκαν οι τιμές των εδαφικών κλασμάτων (άμμος, ιλύς, άργιλος) σε κάθε εδαφικό δείγμα, με τη χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

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

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

Άμμος% = 100 - (Άργιλος% + Ιλύς %), όπου $\Gamma = 50\text{g}$ εδάφους, που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή.

2.2.5 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας (OM) με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης

Αρχικά, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 1 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε ποτήρια ζέσεως χωρητικότητας 50 mL. Στη συνέχεια, σε κάθε ποτήρι προστέθηκαν 10 mL 0,166 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικό κάλιο) και 10 mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4) με σειρά αναφοράς, ενώ τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε απαγωγό εστία για την απομάκρυνση τοξικών αναθυμιάσεων. Έπειτα, αφέθηκαν σε κατάσταση ηρεμίας για περίπου 30 λεπτά έως ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση και διηθήθηκαν σε κωνικές φιάλες χωρητικότητας 250 mL ή 500 mL. Για να διευκολυνθεί η διήθηση χρησιμοποιήθηκε ταυτόχρονα 200 mL απιονισμένο νερό, ενώ μόλις ολοκληρώθηκε προστέθηκαν 10 mL πυκνού H_2SO_4 σε καθένα από τα διηθήματα μαζί με 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης. Αμέσως μετά ένυδρο διάλυμα 0,5 M FeSO_4 τοποθετήθηκε στην προχοΐδα και ξεκίνησε η διαδικασία ογκομέτρησης της περισσειας του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ από την οξείδωση της οργανικής ουσίας. Η καταγραφή της τιμής του FeSO_4 , η οποία εκφράζει τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση των 62 εδαφικών δειγμάτων, έγινε όταν το χρώμα του αιωρήματος από σκούρο καφέ άλλαξε σε πράσινο. Ωστόσο κρίνεται απαραίτητη η παρασκευή ενός λευκού διαλύματος (blank), το οποίο περιέχει όσα προαναφέρθηκαν εκτός της ποσότητας του εδάφους, λόγω του ότι ο δυσθενής σίδηρος οξειδώνεται βαθμιαία σε τρισθενή μόλις έρθει σε επαφή με τον αέρα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής του.

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

$$\text{OM} = \text{OC} / 0,58$$

$$\text{όπου OC}\% = 0,195 \cdot (B - A) / \Gamma$$

A= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση των άγνωστων εδαφικών δειγμάτων

B= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του λευκού διαλύματος

Γ= τα g του εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε δείγμα για την ανάλυση

2.2.6 Εκχύλιση διαθέσιμων ιχνοστοιχείων με DTPA (DIETHYLO-TRIAMINO-PENTA-ACETIC ACID)

Αρχικά, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 20 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL, στα οποία και προστέθηκαν 40 mL διαλύματος DTPA με pH ρυθμισμένο στο 7,3 με τη χρήση σταγόνων υδροχλωρικού οξέος. Τα δείγματα ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινήτηρα για 2 ώρες και ύστερα διηθήθηκαν σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL με τη χρήση πλαστικών χωνιών και αργών διηθητικών χαρτιών. Στη συνέχεια, τα πυκνά διηθήματα αυτά αραιώθηκαν 10 φορές και τα αραιωμένα διηθήματα μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL. Αναλυτικότερα, 2,5 mL από το πυκνό διήθημα τοποθετήθηκε με πιπέτα σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 25 mL, όπου η υπόλοιπη ποσότητα μέχρι τη χαραγή συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Τέλος, ο προσδιορισμός του χαλκού και του καδμίου ολοκληρώθηκε με τη χρήση του πυκνού διηθήματος σε φασφατοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

2.2.7 Ολικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων με βασιλικό νερό (AQUA REGIA)

Αρχικά, ζυγίστηκε ποσότητα των 2 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα και μεταφέρθηκε σε σωλήνες πέψης χωρητικότητας 250 mL, οι οποίοι βρίσκονταν σε ειδικό block μέσα σε απαγωγό εστία. Στη συνέχεια, σε κάθε ένα από αυτούς με αναλογία 3:1 προστέθηκαν 15 mL υδροχλωρικού οξέος και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος και πωματίστηκαν για την παγίδευση των αερίων. Το περιεχόμενο στους σωλήνες αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας για 24 ώρες, έτσι ώστε τα οξέα να απορροφηθούν από όλους τους εδαφικούς πόρους για την διαλυτοποίηση των ορυκτών του εδάφους. Έπειτα από 24 ώρες, πραγματοποιήθηκε πέψη για περίπου 1 ώρα, ύστερα θέρμανση του block για 3 ώρες και τέλος τα δείγματα αφέθηκαν έτσι ώστε να κρυώσουν τελείως. Κατόπιν, με τη βοήθεια διηθητικών χαρτιών και πλαστικών χωνιών, το περιεχόμενο των σωλήνων διηθήθηκε σε ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 50 mL, όπου η υπόλοιπη ποσότητα μέχρι τη χαραγή συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Τέλος, τα διηθήματα αυτά αραιώθηκαν 100 φορές, δηλαδή 2,5 mL

από το διήθημα τοποθετήθηκε με πιπέτα σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 100 mL, και η υπόλοιπη ποσότητα μέχρι τη χαραγή συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό του χαλκού και του καδμίου χρησιμοποιώντας το πυκνό διήθημα σε φασφατοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

2.2.8 Πειράματα Προσρόφησης

Αρχικά, διαλύθηκαν 1,47 g στερεού $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 700 mL απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 1000 mL και έπειτα το περιεχόμενο μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL, η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Έτσι, παρασκευάστηκε ο ηλεκτρολύτης CaCl_2 (background electrolyte) συγκέντρωσης 0,01 M, ο οποίος αποθηκεύτηκε σε πλαστικά μπουκάλια των 1000 mL, και η διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου παρασκευασθεί αρκετή ποσότητα για τη δημιουργία συγκεκριμένων συγκεντρώσεων χαλκού, καδμίου και χρωμίου.

2.2.8.1 Προσρόφηση χαλκού (Cu)

Για την προσρόφηση του χαλκού παρασκευάστηκε διάλυμα 1000 mg L^{-1} Cu από το στερεό CuCl_2 , ένα ευδιάλυτο άλας χαλκού που έχει ίδιο ανιόν με εκείνο του background electrolyte. Πιο συγκεκριμένα, διαλύθηκαν 2,1157 g CuCl_2 σε ένα λίτρο 0,01M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαφορετικών συγκεντρώσεων το εύρος των οποίων ήταν 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 mg L^{-1} Cu. Σε αυτό σημείο να αναφερθεί ότι η τιμή των 2,1157 g προέκυψε από τον λόγο M_{CuCl_2} , ο οποίος ισούται με 134,45, ως προς το Ag του χαλκού, που είναι ίσο με 63,55. Στην αρχή παρασκευάστηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg L^{-1} , με την προσθήκη 5 mL από το διάλυμα των 1000 mg L^{-1} Cu σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL, η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα διάλυμα 0,01 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 6 φορές έως ότου παρασκευασθούν τα διαλύματα όλων των συγκεντρώσεων με τη προσθήκη 10 mL, 20 mL και ούτω καθεξής. Μόλις ολοκληρώθηκε η παρασκευή των διαλυμάτων, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 2 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL.

Στη συνέχεια, σε κάθε ένα από αυτά, επιτυγχάνοντας αναλογία 1:10, προστέθηκαν 20 mL διαλύματος CuCl_2 συγκέντρωσης $\text{Co} = 5, 10, 20, 40, 60, 80$ και 100 mg L^{-1} Cu και ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινήτηρα για 16-24 ώρες. Μετά το τέλος της

ανακίνησης και εφόσον έχει επιτευχθεί εξισορρόπηση του διαλύματος, τα αιωρήματα διηθήθηκαν σε καθαρά φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL με τη χρήση αργών διηθητικών χαρτιών. Η άγνωστη συγκέντρωση C του εκχυλίσματος που προέκυψε, περιέχει Cu και ονομάζεται συγκέντρωση ισορροπίας, και όπως αναμενόταν, ήταν μικρότερη της αρχικής C_0 . Η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής συγκέντρωσης αποτελεί την η ποσότητα του Cu που προσροφήθηκε από το έδαφος και συμβολίζεται με q .

Ο υπολογισμός της τιμής q έγινε με βάση τον εξής τύπο:

$$q = (C_0 - C) \times (V/W)$$

όπου V = ο όγκος του διαλύματος στο φιαλίδιο falcon

W = η μάζα του εδάφους στο φιαλίδιο falcon

Τέλος, η προσρόφηση του χαλκού προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης και πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις για την κάθε συγκέντρωση.

2.2.8.2 Προσρόφηση καδμίου (Cd)

Για την προσρόφηση του καδμίου παρασκευάστηκε διάλυμα 1000 mg L^{-1} Cd από το στερεό CdCl_2 , ένα ευδιάλυτο άλας χαλκού που έχει ίδιο ανιόν με εκείνο του background electrolyte. Πιο συγκεκριμένα, διαλύθηκαν $1,6307 \text{ g CdCl}_2$ σε ένα λίτρο $0,01 \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαφορετικών συγκεντρώσεων το εύρος των οποίων ήταν 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 mg L^{-1} Cd. Σε αυτό σημείο να αναφερθεί ότι η τιμή των $1,6307 \text{ g}$ προέκυψε από τον λόγο M_{CdCl_2} , ο οποίος ισούται με 183,31, ως προς το Ar του καδμίου που είναι ίσο με 112,41. Στην αρχή παρασκευάστηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg L^{-1} , με την προσθήκη 5 mL από το διάλυμα των 1000 mg L^{-1} Cd σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL , η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα διάλυμα $0,01 \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 6 φορές έως ότου παρασκευασθούν τα διαλύματα όλων των συγκεντρώσεων με τη προσθήκη 10 mL , 20 mL και ούτω καθεξής. Μόλις ολοκληρώθηκε η παρασκευή των διαλυμάτων, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας ($0,01 \text{ g}$) ζυγίστηκε ποσότητα των 2 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL .

Στη συνέχεια, σε κάθε ένα από αυτά, επιτυγχάνοντας αναλογία 1:10, προστέθηκαν 20 mL διαλύματος CdCl_2 συγκέντρωσης $C_0 = 5, 10, 20, 40, 60, 80$ και $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}$ και ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινήτηρα για 16-24 ώρες. Μετά το τέλος της ανακίνησης και εφόσον έχει επιτευχθεί εξισορρόπηση του διαλύματος, τα αιωρήματα διηθήθηκαν σε καθαρά φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL με τη χρήση αργών διηθητικών χαρτιών. Η άγνωστη συγκέντρωση C του εκχυλίσματος που προέκυψε, περιέχει Cd και ονομάζεται συγκέντρωση ισορροπίας, και όπως αναμενόταν, ήταν μικρότερη της αρχικής C_0 . Η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής συγκέντρωσης αποτελεί την η ποσότητα του Cd που προσροφήθηκε από το έδαφος και συμβολίζεται με q .

Ο υπολογισμός της τιμής q έγινε με βάση τον εξής τύπο:

$$q = (C_0 - C) \times (V/W)$$

όπου V = ο όγκος του διαλύματος στο φιαλίδιο falcon

W = η μάζα του εδάφους στο φιαλίδιο falcon

Τέλος, η προσρόφηση του καδμίου προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης και πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις για την κάθε συγκέντρωση.

2.2.8.3 Προσρόφηση χρωμίου (Cr)

Για την προσρόφηση του χρωμίου παρασκευάστηκε διάλυμα $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$ από το στερεό CrCl_3 , ένα ευδιάλυτο άλας χαλκού που έχει ίδιο ανιόν με εκείνο του background electrolyte. Πιο συγκεκριμένα, διαλύθηκαν $3,0455 \text{ g CrCl}_3$ σε ένα λίτρο $0,01 \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαφορετικών συγκεντρώσεων το εύρος των οποίων ήταν $5, 10, 20, 40, 60, 80$ και $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$. Σε αυτό σημείο να αναφερθεί ότι η τιμή των $3,0455 \text{ g}$ προέκυψε από τον λόγο M_{CrCl_3} , ο οποίος ισούται με $158,34$, ως προς το A_r του χρωμίου που είναι ίσο με $51,99$. Στην αρχή παρασκευάστηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg L^{-1} , με την προσθήκη 5 mL από το διάλυμα των $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}$ σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL , η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα $0,01 \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 6 φορές έως ότου παρασκευασθούν τα διαλύματα όλων των συγκεντρώσεων με τη προσθήκη $10 \text{ mL}, 20 \text{ mL}$ και ούτω

καθεξής. Μόλις ολοκληρώθηκε η παρασκευή των διαλυμάτων, σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (0,01 g) ζυγίστηκε ποσότητα των 2 g εδάφους, από το κάθε εδαφικό δείγμα, σε φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL.

Στη συνέχεια, σε κάθε ένα από αυτά, επιτυγχάνοντας αναλογία 1:10, προστέθηκαν 20 mL διαλύματος CrCl₃ συγκέντρωσης Co= 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 mg L⁻¹ Cr και ανακινήθηκαν σε παλινδρομικό ανακινήτηρα για 16-24 ώρες. Μετά το τέλος της ανακίνησης και εφόσον έχει επιτευχθεί εξισορρόπηση του διαλύματος, τα αιωρήματα διηθήθηκαν σε καθαρά φιαλίδια τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL με τη χρήση αργών διηθητικών χαρτιών. Η άγνωστη συγκέντρωση C του εκχυλίσματος που προέκυψε, περιέχει Cr και ονομάζεται συγκέντρωση ισορροπίας, και όπως αναμενόταν, ήταν μικρότερη της αρχικής Co. Η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής συγκέντρωσης αποτελεί την η ποσότητα του Cr που προσροφήθηκε από το έδαφος και συμβολίζεται με q.

Ο υπολογισμός της τιμής q έγινε με βάση τον εξής τύπο:

$$q = (C_0 - C) \times (V/W)$$

όπου V= ο όγκος του διαλύματος στο φιαλίδιο falcon

W= η μάζα του εδάφους στο φιαλίδιο falcon

Τέλος, η προσρόφηση του χρωμίου προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης και πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις για την κάθε συγκέντρωση.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες των ετών 2018, 2019 και 2020. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στα εδαφικά δείγματα της περιοχής μελέτης (Εικόνα 1) και προκύπτουν από το μέσο όρο των τιμών της τριετούς διάρκειας του πειράματος.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων. Οι τιμές του παρακάτω πίνακα είναι ο μέσος όρος των τιμών των 3 ετών (2018, 2019 και 2020).

Δείγμα	pH	EC (mS cm ⁻¹)	CaCO ₃ (%)	OM (%)	Sand (%)	Clay (%)
min	6,6	1,12	9,61	0,30	22,00	2,00
10th-perc	6,9	2,00	11,58	1,20	34,20	8,00
50th-perc	7,4	2,70	14,27	2,52	60,50	14,00
average	7,4	3,24	14,57	2,44	56,70	19,16
90th-perc	7,8	5,32	17,95	3,38	69,90	40,00
max	8,9	6,96	20,54	4,40	78,00	52,00

Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 1, είναι φανερό πως το pH των εδαφικών δειγμάτων είναι κατά βάση αλκαλικό με την ελάχιστη τιμή να ισούται με 6,6 και την μέγιστη να ανέρχεται στα 8,9. Η μέση τιμή του pH βρέθηκε να είναι χαμηλότερη συγκριτικά με μελέτες των Massas et al., (2009), καθώς και των Argyraki et al., (2018). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μέσος όρος των τιμών του pH των 3 ετών δεν παρουσίασε μεγάλη διαφοροποίηση με εκείνη του 2018 (Παπαδήμου Σωτηρία, 2020). Σε ότι αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα παρατηρείται σημαντική μείωση συγκριτικά με το καλοκαίρι του 2018 (Γκόλια κ.α., 2019^α), γεγονός που ίσως οφείλεται στον διαφορετικό αριθμό εδαφικών δειγμάτων ή στην τριετούς διάρκεια της δειγματοληψίας. Η σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε CaCO₃ (<10%) και σε οργανική ουσία (0,3%) είναι ενδεικτική δεδομένου ότι πρόκειται για αστικά εδάφη και όχι καλλιεργούμενα. Ωστόσο, ένα ποσοστό μικρότερο του 10% των δειγμάτων παρουσίασε μια υποτυπώδης αύξηση σε οργανική ουσία, πιθανώς λόγω της προσθήκης κοπριάς κατά τη διάρκεια φροντίδων από τις υπηρεσίες πρασίνου του δήμου. Αναφορικά με το ποσοστό της άμμου και της αργίλου, η μέση τιμή τους ισούται με 56,7% και 19,16% αντίστοιχα. Παρόλο που το ποσοστό της άμμου ταυτίζεται με εκείνο των Massas et al., (2009), το ποσοστό της αργίλου παρουσιάζει μια σχετική αύξηση χωρίς να υπερβαίνει τα όρια των τιμών του καλοκαιριού του 2018 (Γκόλια κ.α., 2019^α).

3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στον Πίνακα 2 απεικονίζονται οι τιμές των διαθέσιμων- προς το φυτό- συγκεντρώσεων του χαλκού και του καδμίου που μετρήθηκαν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες των ετών 2018, 2019 και 2020.

Πίνακας 2: Διαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού και καδμίου. Οι τιμές του πίνακα είναι ο μέσος όρος των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Cu και του Cd των 3 ετών (2018, 2019 και 2020).

Δείγμα	Cu_{DTPA}	Cd_{DTPA}
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
min	1,52	0,08
10th-perc	6,07	0,09
50th-perc	10,91	0,13
average	10,81	0,12
90th-perc	16,20	0,15
max	17,65	0,17

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του χαλκού στο μεγαλύτερο ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων κυμαίνονται, σε mg kg⁻¹ εδάφους, από 10,91 έως 17,65. Επιπλέον, η μέση τιμή του παρουσιάζει μεγάλη αύξηση συγκριτικά με μελέτη των Gasparatos et al., (2015) και των Massas et al., (2018), σε αντίθεση με την μέγιστη τιμή, η οποία παρουσιάζει σημαντική μείωση έναντι των δύο παραπάνω ερευνών. Όσον αφορά το κάδμιο, ο μεγαλύτερος αριθμός των εδαφικών δειγμάτων κυμαίνεται, σε mg kg⁻¹ εδάφους, από 0,13 έως 0,17 με τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις του να είναι να είναι χαμηλότερες από εκείνες του 2018 (Παπαδήμου Σωτηρία, 2020).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων του χαλκού και του καδμίου των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες των ετών 2018, 2019 και 2020.

Πίνακας 3: Ολικές συγκεντρώσεις χαλκού και καδμίου. Οι τιμές του πίνακα είναι ο μέσος όρος των ολικών συγκεντρώσεων του Cu και του Cd των 3 ετών (2018, 2019 και 2020).

Δείγμα	Cu_{Aqua Regia}	Cd_{Aqua Regia}
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
min	28,90	0,57
10th-perc	33,91	0,71
50th-perc	51,48	0,96
average	53,91	0,94
90th-perc	80,26	1,14
max	89,27	1,25

Από τη μελέτη του Πίνακα 3 προκύπτει ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού και του καδμίου κυμάνθηκαν, σε mg kg⁻¹ εδάφους, από 28,9 έως 89,27 για τον χαλκό, ενώ από 0,57 έως 1,25 για το κάδμιο. Παράλληλα, ο μέσος όρος των τιμών των παραπάνω

ολικών συγκεντρώσεων, που αναφέρονται στην περιοχή του Βόλου, συγκρίθηκε με τον αντίστοιχο μέσο όρο των τιμών άλλων περιοχών της Ελλάδας, αλλά και της Ευρώπης. Πιο συγκεκριμένα, η μέση ολική συγκέντρωση του χαλκού στον αστικό ιστό του Βόλου βρέθηκε να είναι υψηλότερη από εκείνη της Ανατολικής Αττικής (Massas et al., 2018), σε αντίθεση με εκείνη της Μαδρίτη της Ισπανίας όπου τα επίπεδα του χαλκού παρατηρήθηκαν χαμηλότερα (Vazquez de la Cueva et al., 2014). Όσον αφορά τη μέση ολική συγκέντρωση του καδμίου, αυτή εντοπίστηκε σχεδόν διπλάσια συγκριτικά με αυτή της μελέτης των Antoniadis et al., (2019) -που πραγματοποιήθηκε στην πόλη του Βόλου- και μάλιστα παρόμοια με την ελάχιστη οριακή τιμή (Πίνακας 3.1).

Στον Πίνακα 3.1 απεικονίζονται τα μέγιστα επιτρεπτά όρια των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, τα οποία έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΦΕΚ 641/07.08.1991).

Πίνακας 3. 1: Οριακές Τιμές Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος

Βαρέα Μέταλλα	Οριακές Τιμές mg kg⁻¹ Ξηρού Εδάφους (pH=6-7)
Κάδμιο	1 έως 3
Χαλκός	50 έως 140

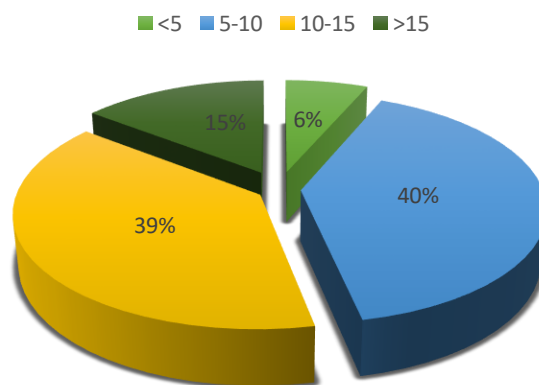
Από τη σύγκριση των ολικών συγκεντρώσεων του χαλκού και του καδμίου, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, με τις οριακές τιμές των παραπάνω συγκεντρώσεων προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων της παρούσας εργασίας εντοπίζονται εντός των ορίων και κυμαίνονται σε φυσιολογικά πλαίσια. Σε κάθε περίπτωση οι μέσες τιμές αυτές δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μπορούν να υπερβούν τις οριακές τιμές, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, τόσο που το ποσοστό αύξησης να μην ξεπερνάει το 50% των παραπάνω τιμών και η ανθρώπινη υγεία να μην τίθεται σε κίνδυνο.

3.2.1 Χαλκός – Cu

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η κατανομή σε 4 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του χαλκού, όπου το μικρότερο ποσοστό των δειγμάτων (4 δείγματα) είχε συγκέντρωση μικρότερη από 5 mg kg⁻¹ εδάφους. Αντίθετα, από έρευνα που πραγματοποιήθηκε από

τους Γκόλια κ.ά. το 2019^α, διαπιστώθηκε ότι πάνω από το 80% των δειγμάτων είχαν διαθέσιμες προς το φυτό συγκεντρώσεις κάτω των 5 mg kg⁻¹ εδάφους. Επιπλέον, στο 15% των δειγμάτων η διαθέσιμη συγκέντρωση του χαλκού βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη από 15 mg kg⁻¹ εδάφους.

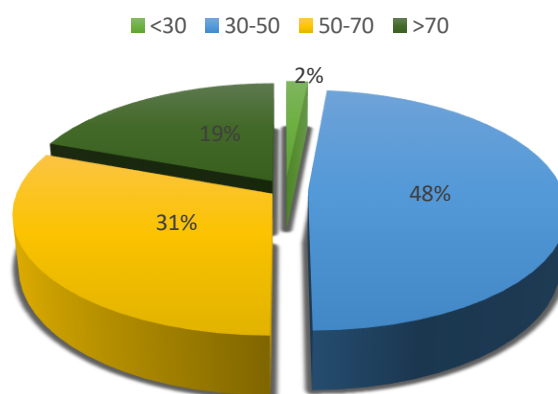
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις DTPA Cu (mg kg⁻¹)



Σχήμα 1: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cu (mg kg⁻¹) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η κατανομή σε 4 κλάσεις της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού, όπου σχεδόν στο 50% των δειγμάτων η ολική συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50 mg kg⁻¹ εδάφους. Παράλληλα μόνο 1 από τα 62 δείγματα είχε συγκέντρωση ίση με 28,90 mg kg⁻¹ εδάφους (< 30), ενώ σε ποσοστό 19% παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, καμία εκ των οποίων δεν ξεπέρασε τις οριακές τιμές που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Πίνακας 3.1). Από τη σύγκριση των τιμών της παρούσας εργασίας με εκείνη των Γκόλια κ.ά. (2019^α), προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού είναι χαμηλές και εντός των μέγιστων επιτρεπτών ορίων.

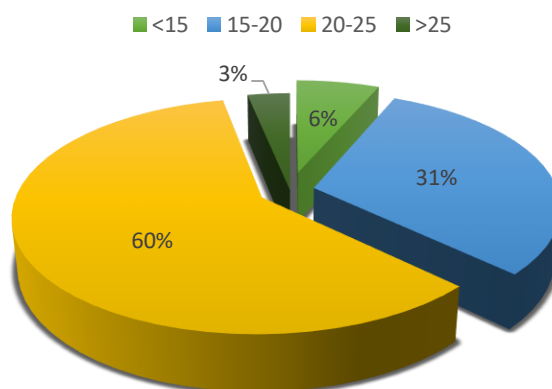
Ολικές Συγκεντρώσεις Aqua Regia Cu (mg kg⁻¹)



Σχήμα 2: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cu (mg kg⁻¹) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η κατανομή σε 4 κλάσεις του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού, το οποίο ισούται με το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του χαλκού, επί τοις εκατό, δηλαδή $\text{ΠΔ}\% = \text{Cu}_{\text{DTPA}} * 100 / \text{Cu}_{\text{AquaRegia}}$. Έπειτα από παρατήρηση του σχήματος, είναι φανερό πως το 63% των δειγμάτων, δηλαδή 39 από τα 62 δείγματα, έχει την ικανότητα να μεταφέρει στο φυτό ποσοστό μεγαλύτερο του 20% της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού που βρίσκεται στο έδαφος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην παρούσα εργασία, αλλά και στην εργασία των Γκόλια κ.ά. (2019^α), κανένα εδαφικό δείγμα δεν κατάφερε να μεταφέρει στο φυτό μεγαλύτερο από το 30% της ολικής και πολύ υψηλής συγκέντρωσης του χαλκού του εδάφους.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Cu

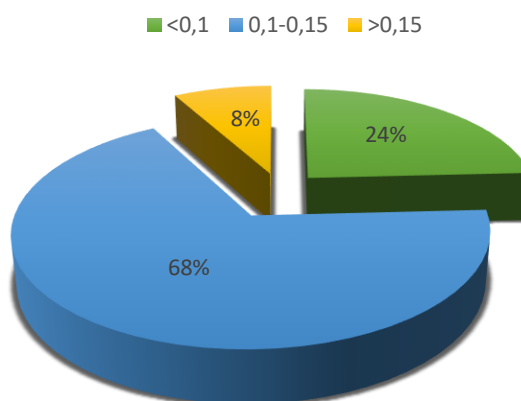


Σχήμα 3: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας Cu στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

3.2.2 Κάδμιο – Cd

Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται η κατανομή σε 3 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του καδμίου, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό (68%) έχει τιμή που κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,15 mg kg⁻¹εδάφους. Επιπλέον μόνο το 8% των δειγμάτων, δηλαδή τα 5 από τα 62 δείγματα, έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,15 mg kg⁻¹εδάφους.

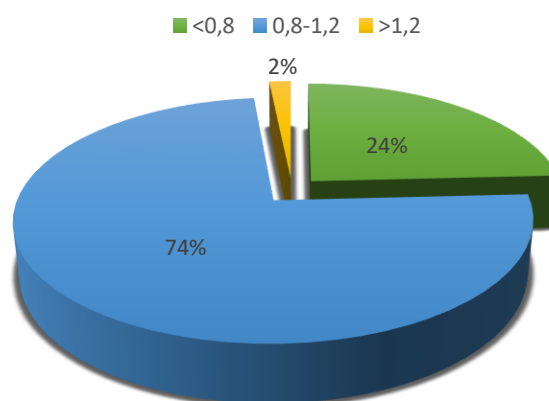
Διαθέσιμες Συγκεντρώσεις DTPA Cd (mg kg⁻¹)



Σχήμα 4: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cd (mg kg⁻¹) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η κατανομή σε 3 κλάσεις της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου, όπου ποσοστό 74% είχε συγκέντρωση από 0,8 έως 1,2 mg kg⁻¹ εδάφους. Παράλληλα, μόνο 1 από τα 62 δείγματα είχε τιμή μεγαλύτερη από 1,2 και ίση με 1,25 mg kg⁻¹ εδάφους, η οποία μάλιστα ήταν αρκετά χαμηλή συγκριτικά με την μέγιστη επιτρεπτή που έχει οριστεί από Ευρωπαϊκή Ένωση (Πίνακας 3.1).

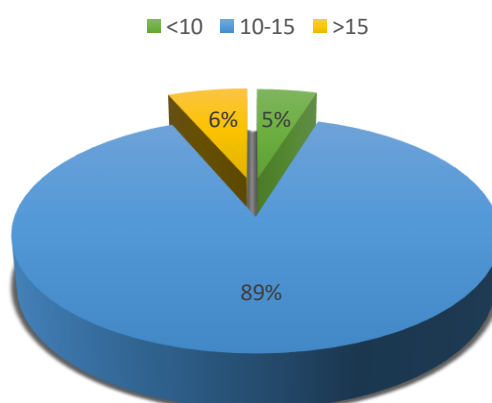
Ολικές Συγκεντρώσεις Aqua Regia Cd (mg kg⁻¹)



Σχήμα 5: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cb (mg kg⁻¹) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται η κατανομή σε 3 κλάσεις του ποσοστού διαθεσιμότητας του καδμίου, το οποίο ισούται με το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του καδμίου, επί τοις εκατό, δηλαδή $ΠΔ\% = \frac{Cd_{DTPA}}{Cd_{AquaRegia}} * 100$. Έπειτα από παρατήρηση του σχήματος, είναι φανερό πως το 95% των δειγμάτων, δηλαδή 59 από τα 62 δείγματα, έχει τη δυνατότητα να μεταφέρει στο φυτό ποσοστό μεγαλύτερο του 10% της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στο έδαφος. Επιπλέον, μόλις 3 από τα 62 δείγματα (5%) μεταφέρουν στο φυτό σχεδόν έως και το 10% της ολικής συγκέντρωσης αυτής.

Ποσοστό Διαθεσιμότητας Cd



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

Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τις ημέρες της καραντίνας, παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση της εναέριας ρύπανσης στην περιοχή του Βόλου, λόγω της μείωσης της κινητικότητας των οχημάτων (Γουργουλιάνης & Σαχαρίδης, 2020). Παράλληλα, ραγδαία μεταβολή των επιπέδων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης διακρίθηκε και στην Αθήνα, όπου παρατηρείται σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων από την περίοδο έναρξης του lockdown, ενώ με την άρση των μέτρων οι τιμές αυξήθηκαν με τον ίδιο ρυθμό (Grivas et al., 2020). Τέλος, κατά τη διάρκεια των ημερών της καραντίνας αναμένεται η μετατόπιση της ρύπανσης σε συνοικιακούς δρόμους εξαιτίας της συνεχούς εκπομπής εναέριων ρύπων από εστίες τζακιού.

3.3 ΘΕΜΑΤΙΚΟΙ ΧΑΡΤΕΣ

3.3.1 Χαλκός – Cu

Στον Χάρτη 2 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού των εδαφικών δειγμάτων της περιοχής μελέτης.



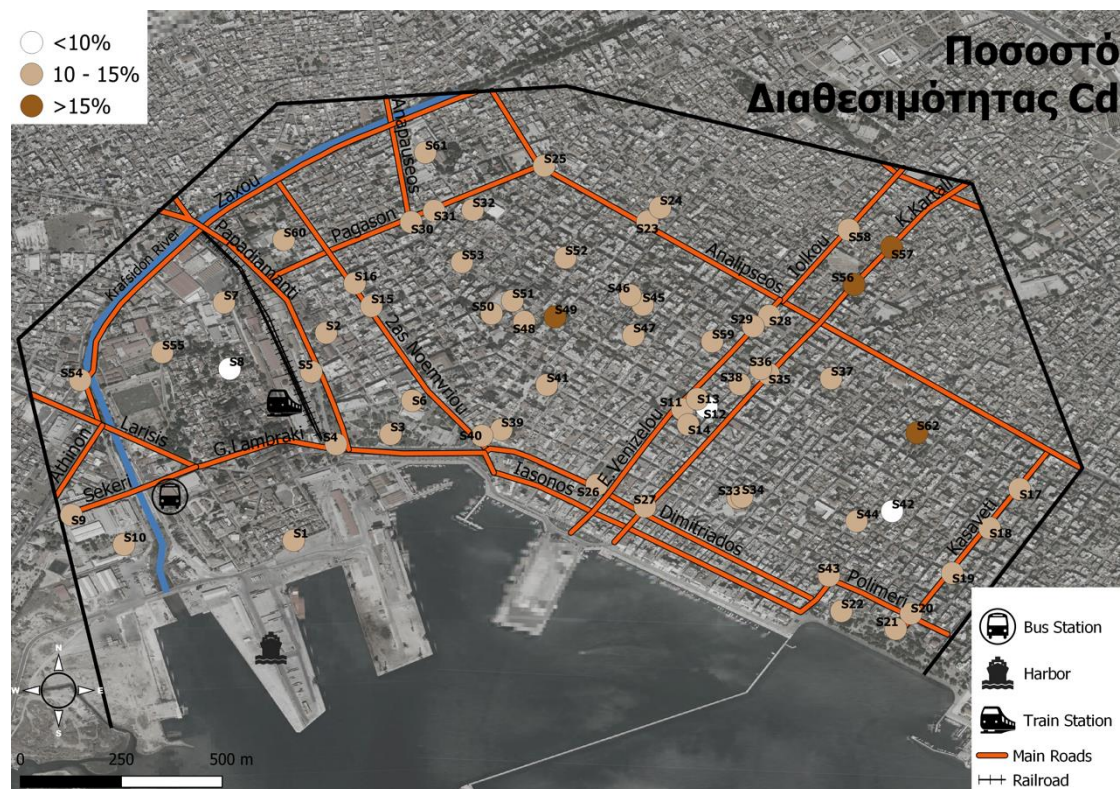
Εικόνα 2: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού.

Έπειτα από μελέτη του παραπάνω χάρτη, παρατηρείται ότι μόνο τα 2 από το σύνολο των 62 εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν, ανήκουν στην υψηλότερη κλάση ξεπερνώντας το 25%. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα (samples) s30 και s49 το φυτό

είχε την ικανότητα να δεσμεύσει το 28,87% και το 29,25% αντίστοιχα, από την ολική συγκέντρωση. Επιπλέον, όπως είναι φανερό, η πλειονότητα των δειγμάτων που συλλέχθηκαν κυμαίνονται μεταξύ των κλάσεων 15-20% και 20-25%. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα δείγματα s1, s5, s4, s2 και s7, κατά φθίνουσα σειρά, εντοπίστηκαν οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις, τα οποία συλλέχθηκαν από την περιοχή των Παλαιών, τους χώρους της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών), το λιμάνι, τον ΟΣΕ και γενικότερα από περιοχές με υψηλή κινητικότητα και έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Αντίθετα, τα δείγματα s54, s45, s55, s56 και s52, κατά αύξουσα σειρά, είχαν τις χαμηλότερες ολικές συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το ποσοστό διαθεσιμότητας είναι ανεξάρτητο από την κυκλοφορία στους κεντρικούς οδικούς άξονες, καθώς παρατηρούνται τιμές παρόμοιες και σε δρόμους με χαμηλή κινητικότητα.

3.3.2 Κάδμιο – Cd

Στον Χάρτη 3 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού διαθεσιμότητας του χαλκού των εδαφικών δειγμάτων της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 3: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του ποσοστού διαθεσιμότητας του καδμίου.

Παρατηρώντας το Χάρτη 3, είναι φανερό ότι τα 4 από τα 62 εδαφικά δείγματα παρουσιάζουν ποσοστό διαθεσιμότητας μεγαλύτερο του 15%, ενώ στην κλάση με ποσοστό χαμηλότερο του 10% εντοπίζονται 3 δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα (samples) s56, s57, s62 και s49 το φυτό είχε την ικανότητα να δεσμεύσει ένα μεγαλύτερο ποσοστό καδμίου από την ολική συγκέντρωση, σε αντίθεση με τα δείγματα s8, s12 και s42. Όπως είναι φανερό, η διακύμανση του ποσοστού διαθεσιμότητας του καδμίου κατά μήκος της περιοχής μελέτης είναι σχεδόν ομοιόμορφα κατανομημένη και ανεξάρτητη από τις τιμές των ολικών συγκεντρώσεων. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίζονται στα σημεία s40, s5, s29, s1 και s9, κατά φθίνουσα σειρά, τα οποία συλλέχθηκαν από την Ελ. Βενιζέλου κοντά στην Νομαρχία, το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, το λιμάνι, τον ΟΣΕ, καθώς και από τη λεωφόρο 2ας Νοεμβρίου. Αντίθετα, τα δείγματα s33, s27, s25, s26 και s18, κατά αύξουσα σειρά, είχαν τις χαμηλότερες ολικές συγκεντρώσεις, καθώς συλλέχθηκαν από συνοικιακούς δρόμους και περιοχές με χαμηλή συχνότητα κίνησης. Τέλος, η πλειοψηφία των δειγμάτων του Χάρτη 3 ανήκει στη κλάση 10-15% και κατανέμεται σε όλο το μήκος του αστικού ιστού του Βόλου και συμπεραίνεται ότι είναι ανεπηρέαστη από την μειωμένη ή την αυξημένη κινητικότητα των οχημάτων.

3.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.4.1 Ισόθερμη κατά Freundlich

Η ισόθερμη της προσρόφησης κατά Freundlich έχει τη μορφή :

$$q = K_F \times C^N$$

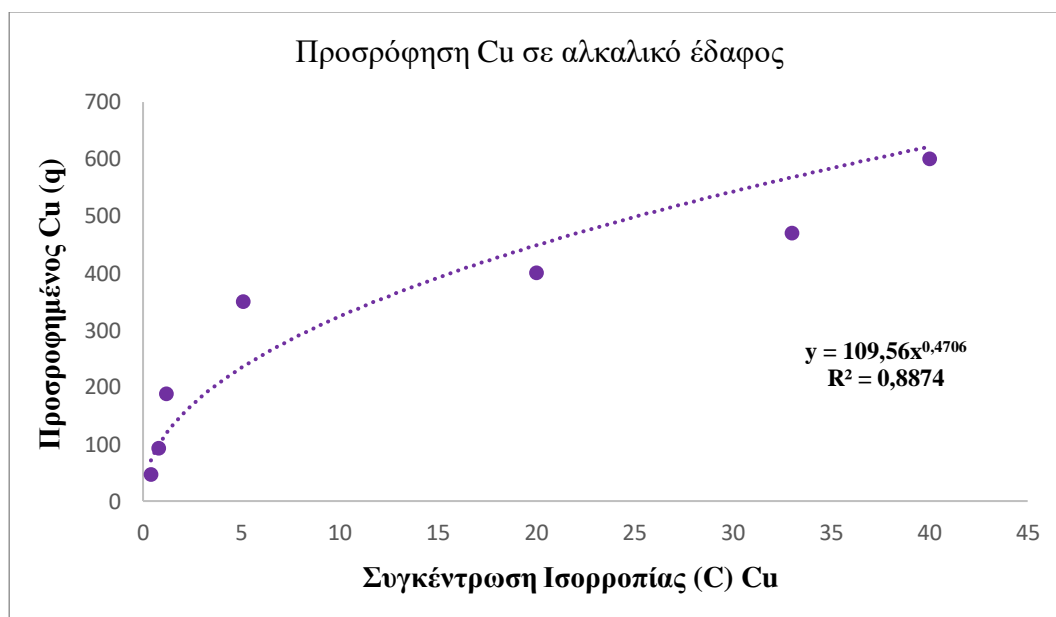
Το K_F (μονάδες: mg kg^{-1}) είναι σταθερά που ονομάζεται συντελεστής κατανομής (distribution coefficient) και εκφράζει την δύναμη της προσρόφησης είτε του εδάφους είτε του μετάλλου. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του συντελεστή K_F , τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσροφητική ικανότητα του έδαφους ή/και της υπό μελέτη ουσίας. Παράλληλα, το N είναι αδιάστατο μέγεθος και εκφράζει τον βαθμό ομοιογένειας του υλικού προσρόφησης, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του εδάφους. Οι τιμές του κυμαίνονται από μηδέν έως ένα και όσο πλησιάζουν τη μονάδα, τόσο μεγαλύτερη ομοιογένεια παρουσιάζει το υλικό προσρόφησης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το υλικό προσρόφησης είναι το έδαφος, γεγονός που υποδηλώνει ότι καμία τιμή του N δε θα ισούται με τη μονάδα, καθώς το αστικό έδαφος είναι εκ φύσεως ετερογενές. Αναφορικά

με την ποσοτικοποίηση της προσρόφησης, χρησιμοποιείται ο συντελεστής K_d , ο οποίος δεν παραμένει σταθερός σε όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων προσρόφησης, σε αντίθεση με τη γραμμική ισόθερμη, και ισούται με $\frac{q}{C^N} = \frac{K_F C}{C^N} = K_F C^{N-1}$.

3.4.1.1 Προσρόφηση Χαλκού (Cu) με το μοντέλο Freundlich

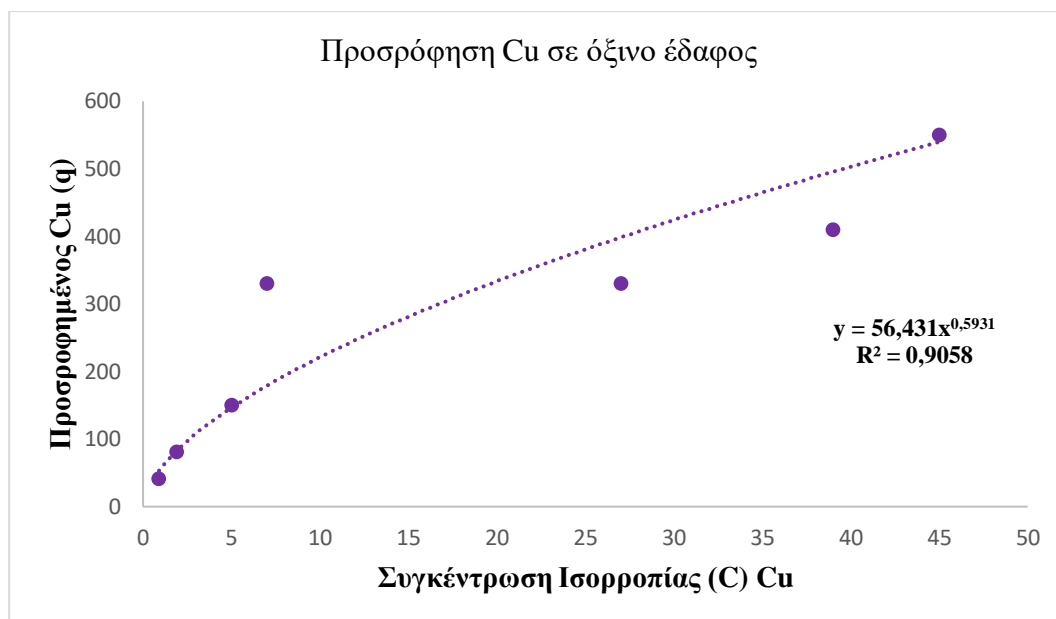
Η προσρόφηση του χαλκού πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χαλκού σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 109,56 και 0,4706 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,8874 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χαλκού ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.



Σχήμα 7: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cu σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χαλκού σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 56,431 και 0,5931 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9058 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χαλκού ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.

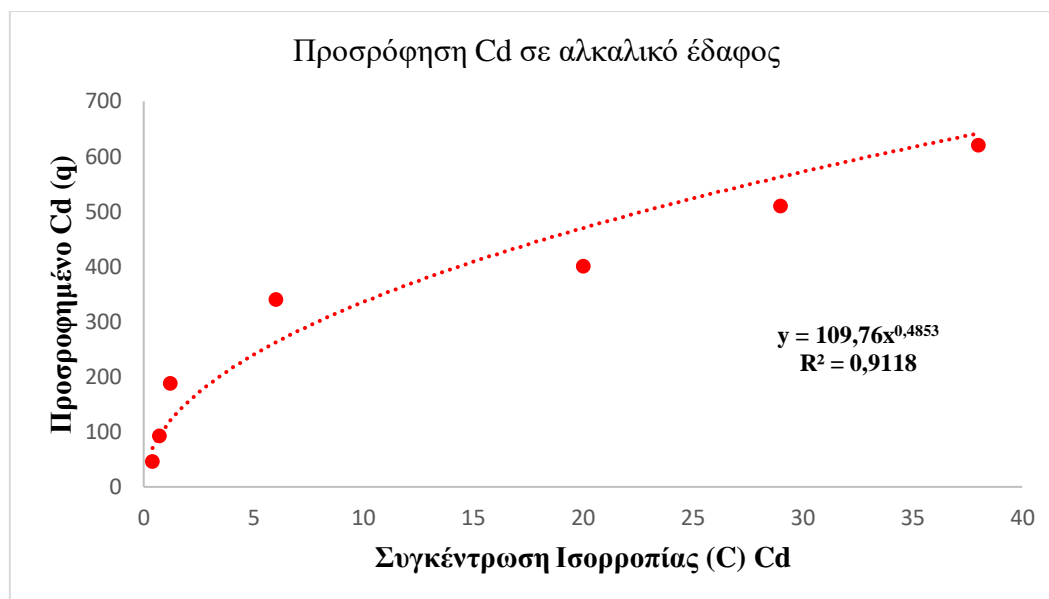


Σχήμα 8: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cu σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.1.2 Προσρόφηση Καδμίου (Cd) με το μοντέλο Freundlich

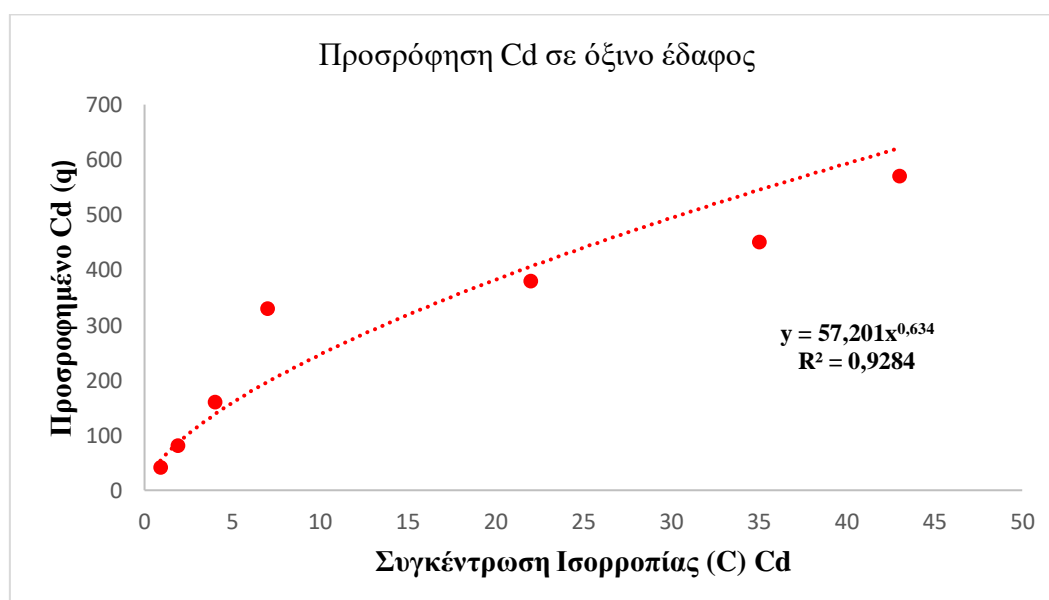
Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 9 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του καδμίου σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 109,76 και 0,4853 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9118 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του καδμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.



Σχήμα 9: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cd σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 10 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του καδμίου σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμική τάση προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 57,201 και 0,634 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9284 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του καδμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.

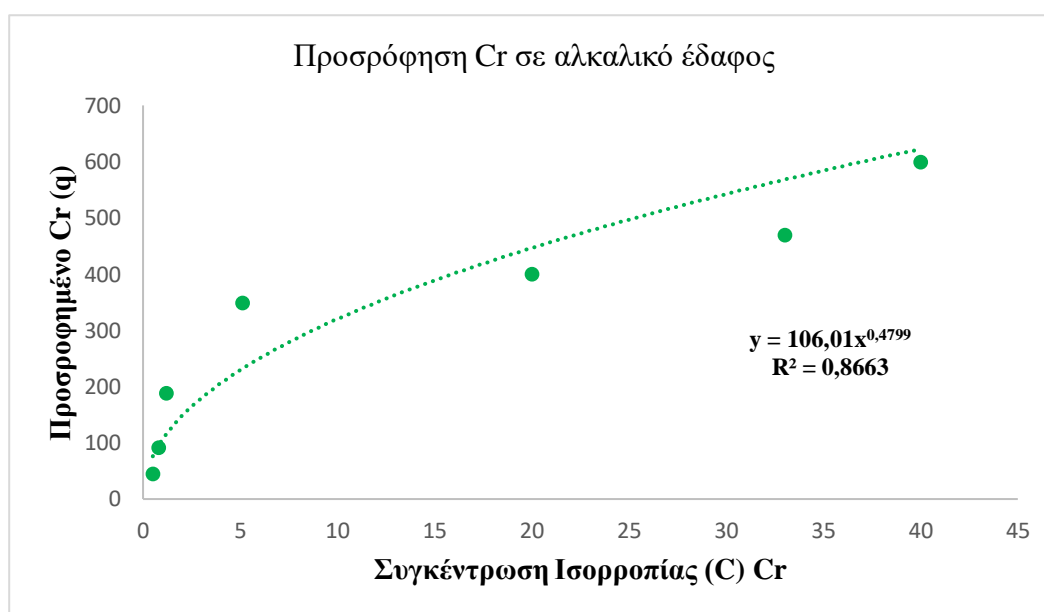


Σχήμα 10: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cd σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.1.3 Προσρόφηση Χρωμίου (Cr) με το μοντέλο Freundlich

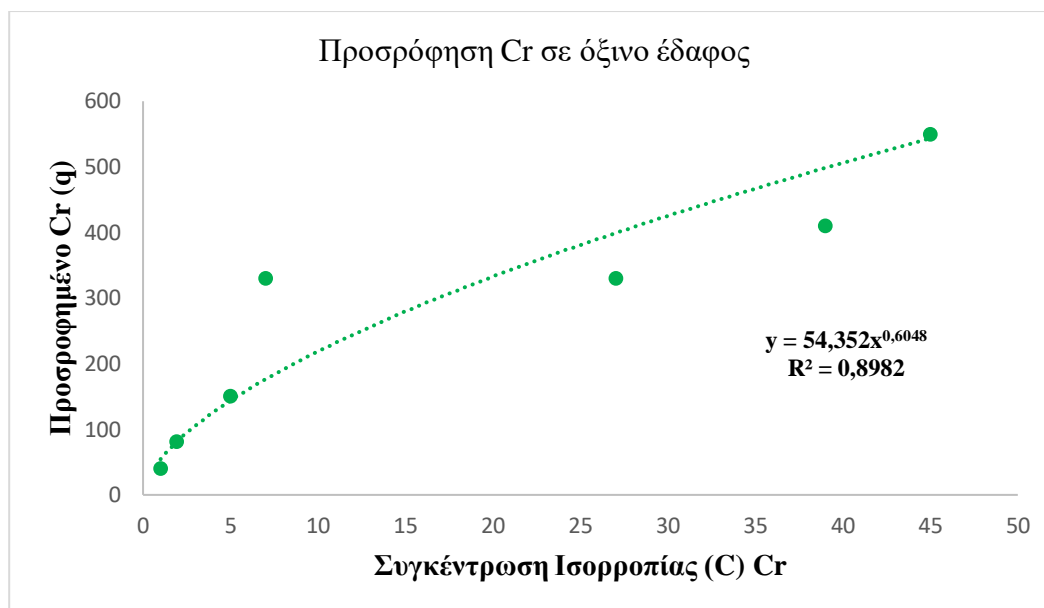
Η προσρόφηση του χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 11 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χρωμίου σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 106,01 και 0,4799 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,8663 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χρωμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.



Σχήμα 11: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cr σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 12 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χρωμίου σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης προκύπτει με την προσθήκη δύναμης, ενώ η τιμή του K_F και του N , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 54,352 και 0,6048 αντίστοιχα. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,8982 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χρωμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Freundlich.



Σχήμα 12: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του Cr σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.2 Ισόθερμη κατά Langmuir

Η ισόθερμη της προσρόφησης κατά Langmuir έχει τη μορφή :

$$q = \frac{q_{\max} K_L C}{1 + K_L C}$$

Το q_{\max} (μονάδες: mg kg^{-1}) είναι σταθερά και εκφράζει την μέγιστη συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί στο έδαφος. Όμοια, το K_L (μονάδες: L kg^{-1}) είναι σταθερά, η οποία όμως εκφράζει τον βαθμό συνάφειας των σημείων προσρόφησης. Λόγω της πολυπλοκότητας της παραπάνω εξίσωσης, είναι απαραίτητη η «γραμμικοποίηση» της, δηλαδή η απλοποίησή της με τέτοιο τρόπο ώστε η τελική σχέση να έχει τη μορφή $y = ax + b$. Η «γραμμικοποίηση» της ισόθερμης Langmuir μπορεί να επιτευχθεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους, δηλαδή κατά Lineweaver and Burk, κατά Eadie and Hofstee, κατά Scatchard και τέλος κατά Hanes and Woolf. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η γραμμικοποίηση γίνεται κατά Lineweaver and Burk και η τελική μαθηματική σχέση να είναι ίση με :

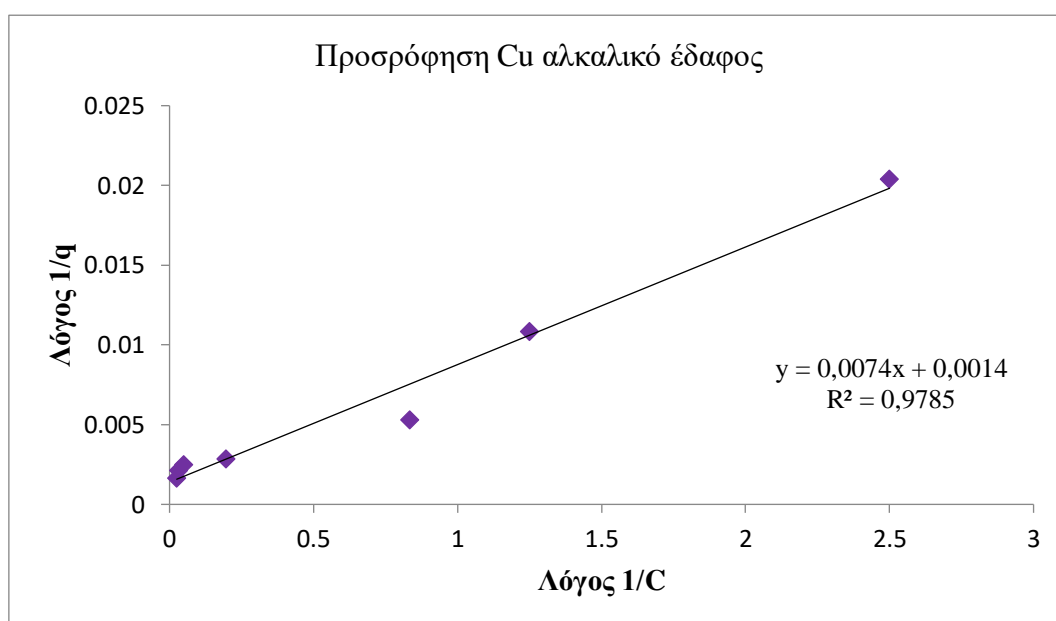
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \frac{1}{C} + \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\text{Συνεπώς, } a = \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad b = \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{και} \quad K_L = \frac{b}{a}$$

3.4.2.1 Προσρόφηση Χαλκού (Cu) με το μοντέλο Langmuir

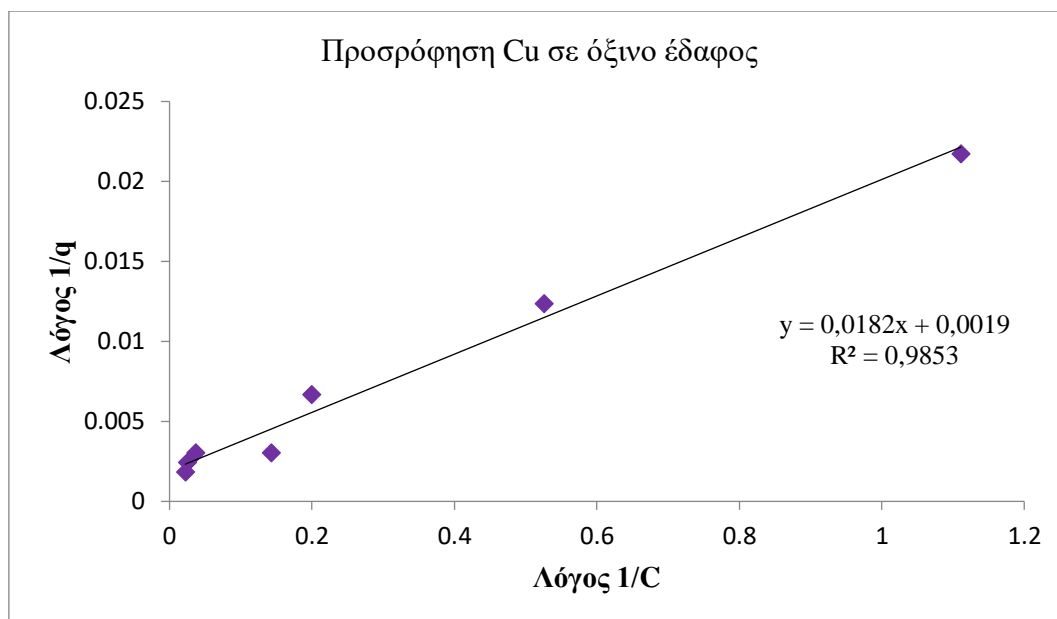
Η προσρόφηση του χαλκού πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 13 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χαλκού σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμική τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0074 και 0,0014 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με 0,1892 L kg⁻¹ και το q_{max} με 714,29 mg kg⁻¹. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9785 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χαλκού ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.



Σχήμα 13: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cu σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χαλκού σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμική τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0182 και 0,0019 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με 0,1044 L kg⁻¹ και το q_{max} με 526,32 mg kg⁻¹. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9853 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χαλκού ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.

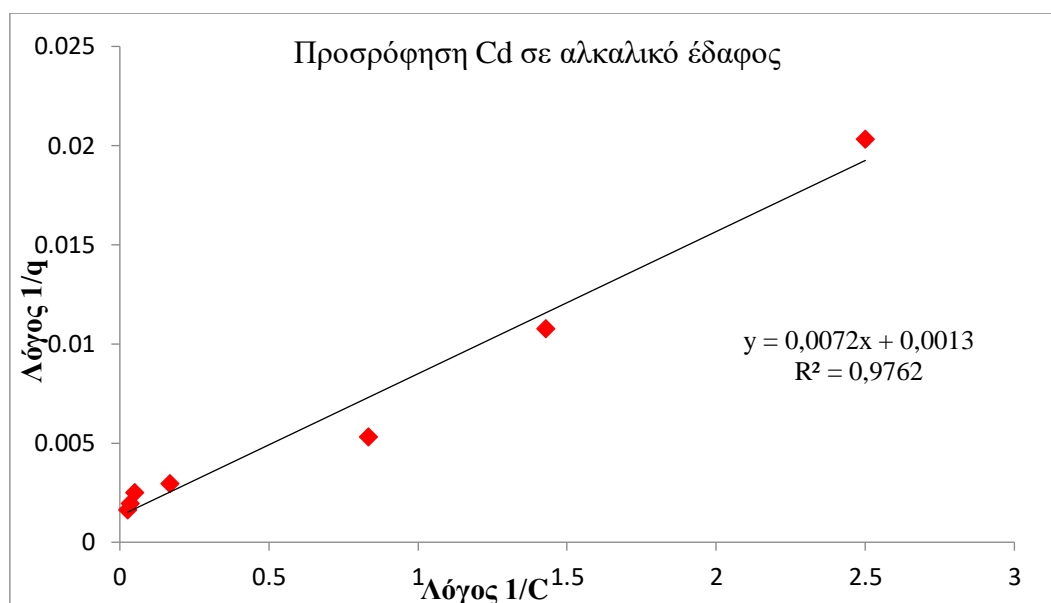


Σχήμα 14: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cu σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.2.2 Προσρόφηση Καδμίου (Cd) με το μοντέλο Langmuir

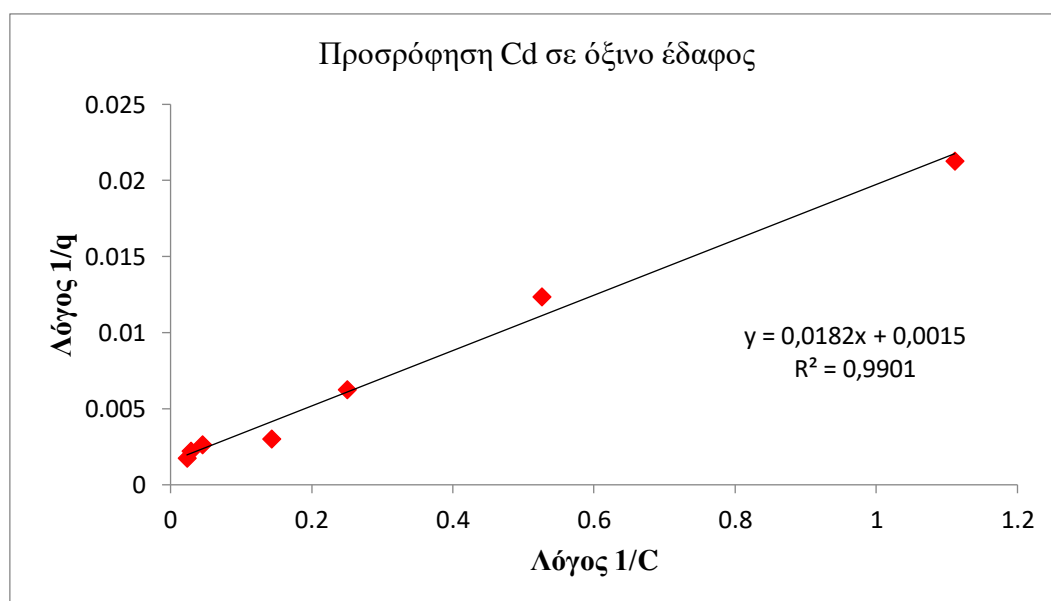
Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 15 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του καδμίου σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b, όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0072 και 0,0013 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με $0,1806 \text{ L kg}^{-1}$ και το q_{\max} με $769,23 \text{ mg kg}^{-1}$. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9762 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του καδμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.



Σχήμα 15: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cd σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 16 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του καδμίου σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0182 και 0,0015 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με 0,0824 L kg⁻¹ και το q_{max} με 666,67 mg kg⁻¹. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9901 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του καδμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.

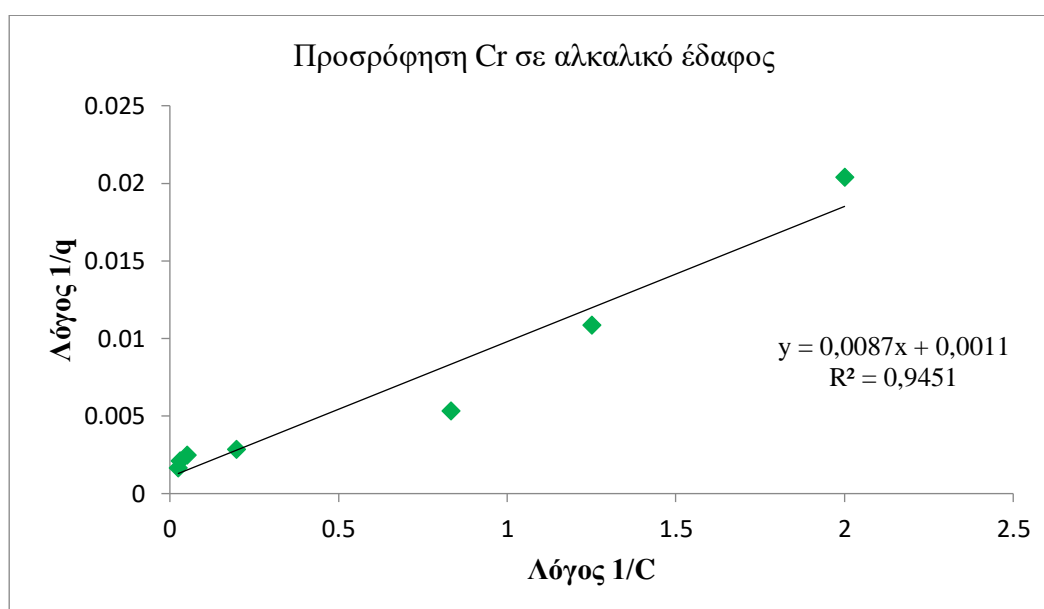


Σχήμα 16: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cd σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.2.3 Προσρόφηση Χρωμίου (Cr) με το μοντέλο Langmuir

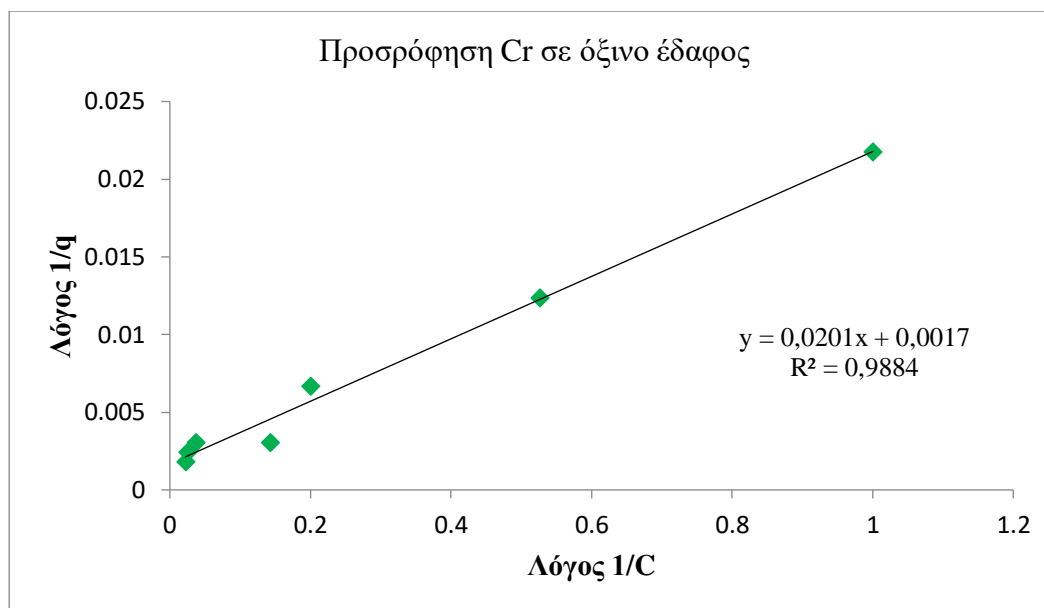
Η προσρόφηση του χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο εδαφικά δείγματα τα οποία είχαν διαφορετικό pH, με το πρώτο δείγμα να είναι αλκαλικού pH και το δεύτερο όξινο.

Στο Σχήμα 17 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χρωμίου σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0087 και 0,0011 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με $0,1264 \text{ L kg}^{-1}$ και το q_{\max} με $909,09 \text{ mg kg}^{-1}$. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9451 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χρωμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.



Σχήμα 17: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cr σε αλκαλικό εδαφικό δείγμα.

Στο Σχήμα 18 απεικονίζεται η καμπύλη της προσρόφησης του χρωμίου σε όξινο εδαφικό δείγμα. Η γραμμή τάσης είναι γραμμική, ενώ η τιμή του a και του b , όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση της ευθείας, είναι ίση με 0,0201 και 0,0017 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι το K_L ισούται με $0,0846 \text{ L kg}^{-1}$ και το q_{\max} με $588,24 \text{ mg kg}^{-1}$. Επιπλέον, με την τιμή του R^2 να είναι υψηλή και ίση με 0,9884 συμπεραίνεται πως η προσρόφηση του χρωμίου ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στο μοντέλο Langmuir.



Σχήμα 18: Καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του Cr σε όξινο εδαφικό δείγμα.

3.4.3 Σύγκριση Ισόθερμων κατά Freundlich και κατά Langmuir

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές του συντελεστή K_F και της σταθεράς N για την ισόθερμη κατά Freundlich, καθώς και οι σταθερές K_L και q_{max} για την ισόθερμη κατά Langmuir. Τα αποτελέσματα αφορούν την προσρόφηση του χαλκού, του καδμίου και του χρωμίου σε αλκαλικό και σε όξινο εδαφικό δείγμα.

Πίνακας 4: Οι τιμές των μεταβλητών των δύο ισόθερμων για κάθε μέταλλο σε αλκαλικό και όξινο εδαφικό δείγμα.

		Freundlich		Langmuir	
		N	K_F	q_{max}	K_L
Αλκαλικό έδαφος	Cu	0,4706	109,56	714,29	0,1892
	Cd	0,4853	109,76	769,23	0,1806
	Cr	0,4799	106,01	909,09	0,1264
Όξινο έδαφος	Cu	0,5931	56,431	526,32	0,1044
	Cd	0,6340	57,201	666,67	0,0824
	Cr	0,6048	54,352	588,24	0,0846

Έπειτα από μελέτη του Πίνακα 4 παρατηρείται ότι οι τιμές του συντελεστή K_F των μετάλλων δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ τους, τόσο στο αλκαλικό όσο και στο όξινο έδαφος. Ωστόσο, η διπλάσια τιμή K_F του χαλκού, του καδμίου και του χρωμίου στο αλκαλικό εδαφικό δείγμα συγκριτικά με το όξινο, υποδηλώνει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του αλκαλικού εδάφους, αλλά και την υψηλά

εξαρτώμενη σχέση της με το εδαφικό pH. Παράλληλα, οι υψηλότερες τιμές της σταθεράς N και των τριών μετάλλων στο όξινο εδαφικό δείγμα, υποδεικνύει ότι η ένταση της προσρόφησης είναι μικρότερη σε σχέση με το αλκαλικό. Αναφορικά με την ισόθερμη κατά Langmuir, η μέγιστη συγκέντρωση (q_{max}) του χαλκού και του καδμίου είναι μεγαλύτερη όταν το εδαφικό pH είναι αλκαλικό, σε αντίθεση με εκείνη του χρωμίου. Σχετικά με τις τιμές της σταθεράς K_L στο όξινο έδαφος, βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες από εκείνες του αλκαλικού, το οποίο σημαίνει ότι τα μέταλλα προσροφήθηκαν με μικρότερη ενέργεια στο έδαφος.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι μη γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων κατά Freundlich και κατά Langmuir, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή τους στα δεδομένα προσρόφησης στο αλκαλικό και στο όξινο έδαφος.

Πίνακας 5: Οι μη γραμμικές εξισώσεις των δυο ισόθερμων για κάθε μέταλλο σε αλκαλικό και όξινο εδαφικό δείγμα.

		Freundlich	Langmuir
Αλκαλικό έδαφος	Cu	$q_F = 109,56 * C^{0,4706}$	$q_L = 714,29 * 0,19C / (1 + 0,19C)$
	Cd	$q_F = 109,76 * C^{0,4853}$	$q_L = 769,23 * 0,18C / (1 + 0,18C)$
	Cr	$q_F = 106,01 * C^{0,4799}$	$q_L = 909,09 * 0,13C / (1 + 0,13C)$
Όξινο έδαφος	Cu	$q_F = 56,431 * C^{0,5931}$	$q_L = 526,32 * 0,10C / (1 + 0,10C)$
	Cd	$q_F = 57,201 * C^{0,6340}$	$q_L = 666,67 * 0,08C / (1 + 0,08C)$
	Cr	$q_F = 54,352 * C^{0,6048}$	$q_L = 588,24 * 0,08C / (1 + 0,08C)$

Από τις εξισώσεις των δύο ισόθερμων που παρατίθενται στον Πίνακα 5, είναι φανερό ότι το φαινόμενο της προσρόφησης περιγράφεται ικανοποιητικά και με το μοντέλο κατά Freundlich και κατά Langmuir στα εδαφικά δείγματα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας πτυχιακής διατριβής, που έλαβε χώρα τους καλοκαιρινούς μήνες των ετών 2018, 2019 και 2020, εντοπίστηκαν εντός των ορίων που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και κυμάνθηκαν σε φυσιολογικά πλαίσια. Πιο συγκεκριμένα, οι ολικές συγκεντρώσεις τόσο του χαλκού, όσο και του καδμίου ήταν αρκετά χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια, καθώς και από τις

τιμές άλλων εργασιών που αναφέρονται σε κοινά σημεία δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2018 (Γκόλια κ.ά., 2019^α; Παπαδήμου Σωτηρία, 2020). Παρόλα αυτά, η μέση ολική συγκέντρωση του χαλκού στην περιοχή του Βόλου ήταν αρκετά αυξημένη και παρόμοια με εκείνες άλλων ευρωπαϊκών πόλεων, όπως της Μαδρίτης, αλλά και της Αθήνας. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην αυξημένη συχνότητα κίνησης ορισμένων σημείων -που αποτέλεσαν σημεία δειγματοληψίας- καθώς και σε επαγγελματικές δραστηριότητες που σχετίζονται με την επεξεργασία μετάλλων. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα δείγματα τα οποία συνελέγησαν εκατέρωθεν των οδών μεγάλης κυκλοφορίας τροχοφόρων, κοντά στο σιδηροδρομικό σταθμό, λόγω των ριτισμάτων που προκύπτουν κατά την τριβή των τροχών των τρένων με τις ράγες, κοντά στο σταθμό των αστικών και υπεραστικών λεωφορείων των ΚΤΕΛ και κοντά στο εμπορικό λιμάνι του Βόλου, πιθανώς λόγω της ύπαρξης του συσσωρευμένου σκραπ. Όσον αφορά τη μέση ολική συγκέντρωση του καδμίου, αυτή εντοπίστηκε αρκετά υψηλή και μάλιστα παρόμοια με την ελάχιστη οριακή τιμή, που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Πίνακας 3.1).

Συνεπώς, θα ήταν χρήσιμη η συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων ρύπανσης με σκοπό τον προσδιορισμό της χρονικής διακύμανσης και της χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων. Η καλύτερη απεικόνιση των παραπάνω μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση γεωστατιστικών μεθόδων, δηλαδή τη δημιουργία θεματικών χαρτών (GIS), που μπορεί να συμβάλλει στην καλύτερη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των βαρέων μετάλλων.

Σε δεύτερο επίπεδο, η προσρόφηση του χαλκού, του καδμίου και του χρωμίου περιγράφεται ικανοποιητικά και με το μοντέλο κατά Freundlich και κατά Langmuir στα εδαφικά δείγματα, με μια μικρή υπεροχή της ισόθερμης κατά Langmuir σε κάθε μέταλλο και στις δύο περιπτώσεις του αλκαλικού και όξινου εδαφικού pH.

Στο αλκαλικό έδαφος προσροφήθηκε μεγαλύτερη και σχεδόν ίση ποσότητα καδμίου και χαλκού, ενώ με βάση την K_F της μεθόδου Freundlich, λιγότερη ήταν η προσρόφηση του χρωμίου ($Cd > Cu > Cr$). Αντίστοιχα, στο όξινο έδαφος η προσρόφηση των μετάλλων ακολουθούσε την ίδια σειρά με την μεγαλύτερη ποσότητα να αντιστοιχεί στο κάδμιο, ύστερα στο χαλκό και τέλος στο χρώμιο ($Cd > Cu > Cr$).

Αναφορικά με την ισόθερμη κατά Langmuir, το αλκαλικό έδαφος είχε την ικανότητα να προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου (q_{max}) έναντι των άλλων δύο μετάλλων, από τα οποία η ελάχιστη ποσότητα που προσροφήθηκε ήταν εκείνη του χαλκού ($Cr > Cd > Cu$). Ομοίως, η ικανότητα προσρόφησης του όξινου εδάφους διέφερε

από εκείνη του αλκαλικού, με την μεγαλύτερη ποσότητα να αντιστοιχεί στο κάδμιο, ύστερα στο χρώμιο και τέλος στο χαλκό ($Cd > Cr > Cu$). Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει το συμπέρασμα πως η προσρόφηση του χαλκού υστερεί των άλλων δύο μετάλλων στο αλκαλικό και στο όξινο έδαφος. Παρόλα αυτά, με βάση τις τιμές της σταθεράς K_L , είναι φανερό πως ο χαλκός προσροφήθηκε με τη μεγαλύτερη ένταση και στις δύο περιπτώσεις.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**5.1 ΕΛΛΗΝΙΚΗ 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». 11ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωργικής Μηχανικής. Βόλος, 8/11/2019.
- Κουκουλάκης, Π., Καλαβρουζιώτης, Ι., Κόκκινος, Π. (συγγ.) (2018) Η γεωχημική συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Λάππα Ε., 2014. Μελέτη των παραμέτρων προσρόφησης Cu²⁺ σε σκωρίες βιομηχανίας χάλυβα. Διπλωματική Εργασία στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας Χημικών Επιστημών. Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας.
- Μιχαηλίδη Μ., (2015), Βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου, Πανεπιστήμιο Πατρών
- Παπαδήμου Σ., 2020. Μελέτη των επιπέδων βαρέων μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Pb και Cd) σε εδαφικά δείγματα στο κέντρο της πόλης του Βόλου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πολιτικών Μηχανικών και Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος.
- Φιλιππίδου Κ.,(2016), Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε επιβαρυμένες περιοχές με τη χρήση στατιστικών και γεωστατικών μεθόδων, ΕΑΠ

5.2 ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abou Jaoude, L., Castaldi, P., Nassif, N., Pinna, M. V., & Garau, G. (2020). Biochar and compost as gentle remediation options for the recovery of trace elements-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 711, 134511.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar, S., Ahmad, J., & Ahmad, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource technology*, 86(2), 147-149.
- Åkesson, A., Bjellerup, P., Lundh, T., Lidfeldt, J., Nerbrand, C., Samsioe, G., ... & Vahter, M. (2006). Cadmium-induced effects on bone in a population-based study of women. *Environmental health perspectives*, 114(6), 830-834.
- Alloway, B. J. (Ed.). (2012). *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
- Antoniadis V., Tsadilas C.D. & Ashworth D.J., 2007. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, Volume 68, Issue 3, pp. 489-494. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.062

- 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*, 39(2), 319-330.
- 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.
- 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*, 124, 79-88.
- Antonucci, L., Porcu, C., Iannucci, G., Balsano, C., & Barbaro, B. (2017). Non-alcoholic fatty liver disease and nutritional implications: special focus on copper. *Nutrients*, 9(10), 1137.
- Arao, T., Ishikawa, S., Murakami, M., Abe, K., Maejima, Y., & Makino, T. (2010). Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. *Paddy and water Environment*, 8(3), 247-257.
- 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.
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology Fath, SEJD*
- Aschale, M., Sileshi, Y., Kelly-Quinn, M., & Hailu, D. (2017). Pollution assessment of toxic and potentially toxic elements in agricultural soils of the city Addis Ababa, Ethiopia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 98(2), 234-243.
- Ayawei N., Ekubo A.T., Wankasi D. & Dikio E.D., 2015. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, Volume 31, pp. 1307–1318.
- Baillie, I. C. (2001). Soil survey staff 1999, soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, agricultural handbook 436, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington DC, USA, pp. 869.
- Beckers, F., & Rinklebe, J. (2017). Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(9), 693-794.
- Bhattacharya, B. D., Nayak, D. C., Sarkar, S. K., Biswas, S. N., Rakshit, D., & Ahmed, M. K. (2015). Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: a multivariate approach. *Journal of Cleaner Production*, 96, 233-243.
- Blanchart, A., Sere, G., Cherel, J., Warot, G., Stas, M., Consales, J. N., & Schwartz, C. (2017). Contribution des sols à la production de services écosystémiques en milieu urbain—une revue. *Environnement Urbain/Urban Environment*, (Volume 11).
- Bo, S., Durazzo, M., Gambino, R., Berutti, C., Milanesio, N., Caropreso, A., ... & Pagano, G. (2008). Associations of dietary and serum copper with inflammation, oxidative stress, and metabolic variables in adults. *The Journal of nutrition*, 138(2), 305-310.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., ... & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?. *Journal of hazardous materials*, 266, 141-166.
- Bolund, P., & Hunhammar, S. (1999). Ecosystem services in urban areas. *Ecological Economics*29: 293-301. *Links*.
- Bulcke, F., Dringen, R., & Scheiber, I. F. (2017). Neurotoxicity of copper. *Neurotoxicity of Metals*, 313-343.

- 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>
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Wang, B., Ma, J., Fan, D., ... & Jiang, G. (2015). Health risk assessment of various metal (loid) s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environmental Pollution*, 200, 16-23.
- Castaldi, P., Silvetti, M., Manzano, R., Brundu, G., Roggero, P. P., & Garau, G. (2018). Mutual effect of Phragmites australis, Arundo donax and immobilization agents on arsenic and trace metals phytostabilization in polluted soils. *Geoderma*, 314, 63-72.
- Chambers, L. G., Chin, Y. P., Filippelli, G. M., Gardner, C. B., Herndon, E. M., Long, D. T., ... & Widom, E. (2016). Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Applied Geochemistry*, 67, 1-20.
- Chang, C. Y., Yu, H. Y., Chen, J. J., Li, F. B., Zhang, H. H., & Liu, C. P. (2014). Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. *Environmental monitoring and assessment*, 186(3), 1547-1560.
- Chauhan, G., & Chauhan, U. K. (2014). Human health risk assessment of heavy metals via dietary intake of vegetables grown in wastewater irrigated area of Rewa, India. *International journal of scientific and research publications*, 4(9), 1-9.
- Cheng, S. (2003). Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environmental science and pollution research*, 10(3), 192-198
- Cheng, J. L., Zhou, S. H. I., & Zhu, Y. W. (2007). Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 19(1), 50-54.
- Cheng, H., Li, M., Zhao, C., Li, K., Peng, M., Qin, A., & Cheng, X. (2014). Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 31-52.
- Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151(3-4), 257-263.
- Cong, Z., Kang, S., Zhang, Y., & Li, X. (2010). Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. *Applied Geochemistry*, 25(9), 1415-1421.
- Coyle, L., Entezaral mahdi, M., Adeola, M., De Hoyos, P., Mehed, A., & Varon, J. (2016). The perfect storm: copper deficiency presenting as progressive peripheral neuropathy. *The American Journal of Emergency Medicine*, 34(2), 340-e5.
- Cui, H., Shi, Y., Zhou, J., Chu, H., Cang, L., & Zhou, D. (2018). Effect of different grain sizes of hydroxyapatite on soil heavy metal bioavailability and microbial community composition. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 267, 165-173.
- Davydova, S. (2005). Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal*, 79(1-2), 133-136.
- de Hollander, A. E., & Staatsen, B. A. (2003). Health, environment and quality of life: an epidemiological perspective on urban development. *Landscape and Urban Planning*, 65(1-2), 53-62.
- De Kimpe, C. R., & Morel, J. L. (2000). Urban soil management: a growing concern. *Soil science*, 165(1), 31-40.
- Denoyer D., Clatworthy S.A.S. & Cater M.A. (2018)

- Diquattro, S., Garau, G., Mangia, N. P., Drigo, B., Lombi, E., Vasileiadis, S., & Castaldi, P. (2020). Mobility and potential bioavailability of antimony in contaminated soils: Short-term impact on microbial community and soil biochemical functioning. *Ecotoxicology and environmental safety*, *196*, 110576.
- Doran, J. W. (2002). Soil health and global sustainability: translating science into practice. *Agriculture, ecosystems & environment*, *88*(2), 119-127.
- Eliku, T., & Leta, S. (2016). Assessment of heavy metal contamination in vegetables grown using paper mill wastewater in Wonji Gefersa, Ethiopia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *97*(5), 714-720.
- Engwa, G. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N., & Unachukwu, M. N. (2019). Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans. *Poisoning in the modern world-new tricks for an old dog*, *10*, 70-90.
- Erdemir, Ü. S., Arslan, H., Güteryüz, G., & Güçer, Ş. (2017). Elemental composition of plant species from an abandoned tungsten mining area: are they useful for biogeochemical exploration and/or phytoremediation purposes?. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *98*(3), 299-303.
- Fang, C., Wu, W., Gu, X., Dai, S., Zhou, Q., Deng, H., ... & Chen, J. (2019). Association of serum copper, zinc and selenium levels with risk of metabolic syndrome: a nested case-control study of middle-aged and older Chinese adults. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *52*, 209-215.
- Fei, X., Christakos, G., Xiao, R., Ren, Z., Liu, Y., & Lv, X. (2019). Improved heavy metal mapping and pollution source apportionment in Shanghai City soils using auxiliary information. *Science of the Total Environment*, *661*, 168-177.
- Fernandes Azevedo, B., Barros Furieri, L., Peçanha, F. M., Wiggers, G. A., Frizzera Vassallo, P., Ronacher Simões, M., ... & Valentim Vassallo, D. (2012). Toxic effects of mercury on the cardiovascular and central nervous systems. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, *2012*.
- Ferreira-Baptista, L., & De Miguel, E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment. *Atmospheric environment*, *39*(25), 4501-4512.
- Fittipaldi, S., Bimonte, V. M., Soricelli, A., Aversa, A., Lenzi, A., Greco, E. A., & Migliaccio, S. (2019). Cadmium exposure alters steroid receptors and proinflammatory cytokine levels in endothelial cells in vitro: a potential mechanism of endocrine disruptor atherogenic effect. *Journal of endocrinological investigation*, *42*(6), 727-739.
- Fleming, M., Tai, Y., Zhuang, P., & McBride, M. B. (2013). Extractability and bioavailability of Pb and As in historically contaminated orchard soil: effects of compost amendments. *Environmental Pollution*, *177*, 90-97.
- Gallagher, C. M., Kovach, J. S., & Meliker, J. R. (2008). Urinary cadmium and osteoporosis in US women \geq 50 years of age: NHANES 1988–1994 and 1999–2004. *Environmental health perspectives*, *116*(10), 1338-1343.
- Gao, Y., Zhu, X., Shrubsole, M. J., Fan, L., Xia, Z., Harris, R. C., ... & Dai, Q. (2018). The modifying effect of kidney function on the association of cadmium exposure with blood pressure and cardiovascular mortality: NHANES 1999–2010. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *353*, 15-22.
- Garau, G., Silveti, M., Vasileiadis, S., Donner, E., Diquattro, S., Deiana, S., ... & Castaldi, P. (2017). Use of municipal solid wastes for chemical and microbiological recovery of soils contaminated with metal (loid) s. *Soil Biology and Biochemistry*, *111*, 25-35.
- Gasparatos, D., Mavromati, G., Kotsovilis, P., & Massas, I. (2015). Fractionation of heavy metals and evaluation of the environmental risk for the alkaline soils of the Thriassio

- plain: a residential, agricultural, and industrial area in Greece. *Environmental Earth Sciences*, 74(2), 1099-1108.
- 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*, 80(3), 206-210.
- Golia, E. E., Dimirkou, A., & Floras, S. A. (2015). Spatial monitoring of arsenic and heavy metals in the Almyros area, Central Greece. Statistical approach for assessing the sources of contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7), 1-13.
- Golia, E. E., Tsiropoulos, G. N., Füleky, G., Floras, S., & Vleioras, S. (2019). Pollution assessment of potentially toxic elements in soils of different taxonomy orders in central Greece. *Environmental monitoring and assessment*, 191(2), 1-13.
- Golia, E. E., Tsiropoulos, N. G., Vleioras, S., & Antoniadis, V. (2020). Investigation of extraction methods for the assessment of the pseudo-total concentration of potentially toxic elements in moderately contaminated soils of central Greece. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(9), 1-14.
- Grivas, G., Athanasopoulou, E., Kakouri, A., Bailey, J., Liakakou, E., Stavroulas, I., ... & Gerasopoulos, E. (2020). Integrating in situ measurements and city scale modelling to assess the COVID-19 lockdown effects on emissions and air quality in Athens, Greece. *Atmosphere*, 11(11), 1174.
- Gu, Y. G., & Gao, Y. P. (2018). Bioaccessibilities and health implications of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in the megacity Guangzhou inferred from an in vitro physiologically-based extraction test. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 747-753.
- Halnor S., 2015. Removal of Heavy Metals from wastewater: A review. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, Volume 4, Issue 10.
- Haque, M. N. (2020). Soil Pollution: The Unseen Truth.
- He, B., Yun, Z., Shi, J., & Jiang, G. (2013). Research progress of heavy metal pollution in China: sources, analytical methods, status, and toxicity. *Chinese Science Bulletin*, 58(2), 134-140.
- He, J., Yang, Y., Christakos, G., Liu, Y., & Yang, X. (2019). Assessment of soil heavy metal pollution using stochastic site indicators. *Geoderma*, 337, 359-367.
- He, X., Gao, J., Hou, H., Qi, Z., Chen, H., & Zhang, X. X. (2019). Inhibition of mitochondrial fatty acid oxidation contributes to development of nonalcoholic fatty liver disease induced by environmental cadmium exposure. *Environmental science & technology*, 53(23), 13992-14000.
- Heidari, M., Darjani, T., & Alipour, V. (2021). Heavy metal pollution of road dust in a city and its highly polluted suburb; quantitative source apportionment and source-specific ecological and health risk assessment. *Chemosphere*, 273, 129656.
- Henderson, W.H., & Murray, Y. G. P. (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental pollution*, 107(1), 137-144.
- Hirako, A., Takeoka, Y., Furukawa, S., & Sugiyama, A. (2017). Effects of cadmium exposure on medaka (*Oryzias latipes*) testes. *Journal of toxicologic pathology*, 30(3), 255-260.
- Hooda, V. (2007). Phytoremediation of toxic metals from soil and waste water. *Journal of Environmental Biology*, 28(2), 367.
- Hope, D., Zhu, W., Gries, C., Oleson, J., Kaye, J., Grimm, N. B., & Baker, L. A. (2005). Spatial variation in soil inorganic nitrogen across an arid urban ecosystem. *Urban Ecosystems*, 8(3), 251-273.

- Hu, X., Zhang, Y., Luo, J., Wang, T., Lian, H., & Ding, Z. (2011). Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environmental Pollution*, 159(5), 1215-1221.
- Hu, B., Jia, X., Hu, J., Xu, D., Xia, F., & Li, Y. (2017). Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China. *International journal of environmental research and public health*, 14(9), 1042.
- Huamain, C., Chunrong, Z., Cong, T. U., & Yongguan, Z. (1999). Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures. *Ambio*, 130-134.
- Huang, J., Guo, S., Zeng, G. M., Li, F., Gu, Y., Shi, Y., ... & Peng, S. (2018). A new exploration of health risk assessment quantification from sources of soil heavy metals under different land use. *Environmental pollution*, 243, 49-58.
- International Committee on Anthropogenic Soils. 2007. Urban soils. Available at http://clic.cses.vt.edu/icomanth/urban_soils.htm (verified 19 Feb. 2010).
- Inyang, H. I., & Bae, S. (2006). Impacts of dust on environmental systems and human health. *Journal of hazardous materials*, 132(1), v-vi.
- Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S. J., & Sepehr, S. (2002). Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 253-262.
- Junior, J. B. P., & Dantas, K. G. (2016). Evaluation of inorganic elements in cat's claw teas using ICP OES and GF AAS. *Food chemistry*, 196, 331-337.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Kadiiska, M. B., & Mason, R. P. (2002). In vivo copper-mediated free radical production: an ESR spin-trapping study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(6), 1227-1239.
- Khademi, H., Gabarrón, M., Abbaspour, A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., & Acosta, J. A. (2019). Environmental impact assessment of industrial activities on heavy metals distribution in street dust and soil. *Chemosphere*, 217, 695-705.
- Khanam, R., Kumar, A., Nayak, A. K., Shahid, M., Tripathi, R., Vijayakumar, S., ... & Pathak, H. (2020). Metal (loid) s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: Bioavailability and potential risk to human health. *Science of the Total Environment*, 699, 134330.
- Kibassa, D., Kimaro, A. A., & Shemdoe, R. S. (2013). Heavy metals concentrations in selected areas used for urban agriculture in Dar es Salaam, Tanzania. *Scientific Research and Essays*, 8(27), 1296-1303.
- Kido, J., Matsumoto, S., Momosaki, K., Sakamoto, R., Mitsubuchi, H., Inomata, Y., ... & Nakamura, K. (2017). Plasma exchange and chelator therapy rescues acute liver failure in Wilson disease without liver transplantation. *Hepatology Research*, 47(4), 359-363.
- Kim, R. Y., Yoon, J.-K., Kim, T.-S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K.-R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementations—A critical review. *Env*
- Koedrith, P., Kim, H., Weon, J. I., & Seo, Y. R. (2013). Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *International journal of hygiene and environmental health*, 216(5), 587-598
- Kostarelos, K., Gavriel, I., Stylianou, M., Zissimos, A. M., Morisseau, E., & Dermatas, D. (2015). Legacy soil contamination at abandoned mine sites: making a case for guidance

- on soil protection. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94(3), 269-274.
- Lee, C. S. L., Li, X., Shi, W., Cheung, S. C. N., & Thornton, I. (2006). Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. *Science of the Total Environment*, 356(1-3), 45-61.
- Lee, K., Do Hur, S., Hou, S., Burn-Nunes, L. J., Hong, S., Barbante, C., ... & Rosman, K. J. (2011). Isotopic signatures for natural versus anthropogenic Pb in high-altitude Mt. Everest ice cores during the past 800 years. *Science of the Total Environment*, 412, 194-202.
- Lehmann, A., & Stahr, K. (2007). Nature and significance of anthropogenic urban soils. *Journal of Soils and Sediments*, 7(4), 247-260.
- Li, X., Poon, C. S., & Liu, P. S. (2001). Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied geochemistry*, 16(11-12), 1361-1368.
- Li, Z. G., Zhang, G. S., Liu, Y., Wan, K. Y., Zhang, R. H., & Chen, F. (2013). Soil nutrient assessment for urban ecosystems in Hubei, China. *PloS one*, 8(9), e75856.
- Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Zhu, J., Qin, H., ... & Sun, G. (2013). Distributions, sources and pollution status of 17 trace metal/metalloids in the street dust of a heavily industrialized city of central China. *Environmental Pollution*, 182, 408-416.
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., & Gao, H. (2013). Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Science of the Total Environment*, 456, 212-221.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, 468, 843-853.
- Li, H., & Ji, H. (2017). Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 183, 22-32.
- Liaghati, T., Preda, M., & Cox, M. (2004). Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environment International*, 29(7), 935-948.
- Linde, M. (2005). Trace metals in urban soils: Stockholm as a case study (Sweden).
- Liu, Y., Wen, C., & Liu, X. (2013). China's food security soiled by contamination. *Science*, 339(6126), 1382-1383.
- Liu, E., Yan, T., Birch, G., & Zhu, Y. (2014). Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. *Science of the Total Environment*, 476, 522-531.
- Liu, G., Wang, J., Liu, X., Liu, X., Li, X., Ren, Y., ... & Dong, L. (2018). Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions. *Geoderma*, 312, 104-113.
- Liu, E., Wang, X., Liu, H., Liang, M., Zhu, Y., & Li, Z. (2019). Chemical speciation, pollution and ecological risk of toxic metals in readily washed off road dust in a megacity (Nanjing), China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 173, 381-392.
- Lu, X., Wang, L., Lei, K., Huang, J., & Zhai, Y. (2009). Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1058-1062.
- Lu, Y., Jia, C., Zhang, G., Zhao, Y., & Wilson, M. A. (2016). Spatial distribution and source of potential toxic elements (PTEs) in urban soils of Guangzhou, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(4), 1-15.

- Luo X.S., Yu S., Zhu Y.G., Li X.D. (2012b). Trace metal contamination in urban soils of China. *Sci. Total Environ.*, 421, pp. 17-30.
- Ma, Y., Rajkumar, M., Luo, Y., & Freitas, H. (2013). Phytoextraction of heavy metal polluted soils using *Sedum plumbizincicola* inoculated with metal mobilizing *Phyllobacterium myrsinacearum* RC6b. *Chemosphere*, 93(7), 1386-1392.
- Ma, L., Yang, Z., Li, L., & Wang, L. (2016). Source identification and risk assessment of heavy metal contaminations in urban soils of Changsha, a mine-impacted city in Southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(17), 17058-17066.
- Magesh, N. S., Chandrasekar, N., & Elango, L. (2017). Trace element concentrations in the groundwater of the Tamiraparani river basin, South India: insights from human health risk and multivariate statistical techniques. *Chemosphere*, 185, 468-479.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of hazardous materials*, 127(1-3), 120-128
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental research*, 154, 380-388.
- Martin, Y. E., & Johnson, E. A. (2012). Biogeosciences survey: Studying interactions of the biosphere with the lithosphere, hydrosphere and atmosphere. *Progress in Physical Geography*, 36(6), 833-852.
- Martínez-Bravo M., & Martínez-del-Río J., 2019. Urban pollution and emission reduction. *Sustainable cities and communities*, pp. 905-915. doi: 10.1007/978-3-319-71061-7_30-1
- Martuzevicius, D., Kliucininkas, L., Prasauskas, T., Krugly, E., Kauneliene, V., & Strandberg, B. (2011). Resuspension of particulate matter and PAHs from street dust. *Atmospheric Environment*, 45(2), 310-317.
- Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals*, 10, 115-132.
- 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>
- Massas, I., Gasparatos, D., Ioannou, D., & Kalivas, D. (2018). Signs for secondary buildup of heavy metals in soils at the periphery of Athens International Airport, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 658-671.
- Masson, P., Dalix, T., & Bussiere, S. (2010). Determination of major and trace elements in plant samples by inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Communications in soil science and plant analysis*, 41(3), 231-243.
- Matos, G. D., & Arruda, M. A. Z. (2003). Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. *Process Biochemistry*, 39(1), 81-88.
- McBride, M. B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?. *Journal of Environmental Quality*, 24(1), 5-18.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 122(1-2), 161-170.
- Men, C., Liu, R., Wang, Q., Guo, L., & Shen, Z. (2018). The impact of seasonal varied human activity on characteristics and sources of heavy metals in metropolitan road dusts. *Science of the Total Environment*, 637, 844-854.
- Merian, E., Anke, M., Ichnat, M., & Stoeppler, M. (2004). Elements and their compound in the environment–Vol 2: Metals and their compounds. *Wiley-VCH, Weinheim*.

- Metallo-drugs: development and action of anticancer agents! 16. Copper complexes in cancer therapy! *Met. Ions Life Sci.* (2018), pp. 469-506
- Milivojević, J., Krstić, D., Šmit, B., & Djekić, V. (2016). Assessment of heavy metal contamination and calculation of its pollution index for Uglješnica River, Serbia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97, 737–742.
- Moreira, L. J., da Silva, E. B., Fontes, M. P., Liu, X., & Ma, L. Q. (2018). Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environmental Pollution*, 239, 384-391.
- Mu, T. H., & Sun, H. N. (2019). Sweet potato leaf polyphenols: preparation, individual phenolic compound composition and antioxidant activity. In *Polyphenols in Plants* (pp. 365-380). Academic Press
- Müller, A. (2001). Geochemical expressions of anoxic conditions in Nordåsvannet, a land-locked fjord in western Norway. *Applied geochemistry*, 16(3), 363-374.
- Nakagawa, M., Nagai, K., Minami, I., Wakabayashi, M., Torigoe, J., & Kawano, T. (2014). Copper-deficiency anemia after esophagectomy: A pitfall of postoperative enteral nutrition through jejunostomy. *International journal of surgery case reports*, 5(6), 311-314.
- Nayak N.C. & Chitale A.R. (2013) Indian childhood cirrhosis (ICC) & ICC-like diseases: the changing scenario of facts versus notions. *Indian J. Med. Res.*, 137, pp. 1029-1042
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the total environment*, 311(1-3), 205-219.
- Niesiobędzka, K. (2012). Transfer of copper, lead and zinc in soil–grass ecosystem in aspect of soils properties, in Poland. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88(4), 627-633.
- Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental health perspectives*, 40, 121-130.
- Olatunji, O. S., Opeolu, B. O., Fatoki, O. S., & Ximba, B. J. (2013). Heavy metal concentration levels in selected arable agricultural soils in South Western Nigeria.
- Pan, L. B., Ma, J., Wang, X. L., & Hou, H. (2016). Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere*, 148, 248-254.
- Parmar, M., & Thakur, L. S. (2013). Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. *International Journal of plant, animal and environmental sciences*, 3(3), 143-157.
- Pierzynski, G. M., Vance, G. F., & Sims, J. T. (2005). *Soils and environmental quality*. CRC press.
- Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P., & Pinelli, E. (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Reviews of environmental contamination and toxicology volume 213*, 113-136.
- Pouyat, R. V., Yesilonis, I. D., Russell-Anelli, J., & Neerchal, N. K. (2007). Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover types. *Soil Science Society of America Journal*, 71(3), 1010-1019.
- Poznanović Spahić, M. M., Sakan, S. M., Glavaš-Trbić, B. M., Tančić, P. I., Škrivanj, S. B., Kovačević, J. R., & Manojlović, D. D. (2019). Natural and anthropogenic sources of chromium, nickel and cobalt in soils impacted by agricultural and industrial activity (Vojvodina, Serbia). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54(3), 219-230.

- Qing, X., Yutong, Z., & Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 120, 377-385.
- Radwan, M. A., & Salama, A. K. (2006). Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and chemical toxicology*, 44(8), 1273-1278.
- Radziemska, M., Gusiatin, Z. M., & Bilgin, A. (2017). Potential of using immobilizing agents in aided phytostabilization on simulated contamination of soil with lead. *Ecological Engineering*, 102, 490-500.
- Rinklebe, J., & Shaheen, S. M. (2014). Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central Elbe River, Germany. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(8), 1-20.
- Rinklebe, J., Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Rosche, O., & Altermann, M. (2019). Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany. *Environment international*, 126, 76-88.
- Romic, M., & Romic, D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental geology*, 43(7), 795-805.
- Rossiter, D. G. (2007). Classification of urban and industrial soils in the world reference base for soil resources (5 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 7(2), 96-100.
- Saeedi, M., Li, L. Y., & Salmanzadeh, M. (2012). Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *Journal of hazardous materials*, 227, 9-17.
- Schleuß, U., Wu, Q., & Blume, H. P. (1998). Variability of soils in urban and periurban areas in Northern Germany. *Catena*, 33(3-4), 255-270.
- Schutte, R., Nawrot, T. S., Richart, T., Thijs, L., Vanderschueren, D., Kuznetsova, T., ... & Staessen, J. A. (2008). Bone resorption and environmental exposure to cadmium in women: a population study. *Environmental health perspectives*, 116(6), 777-783.
- SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 2018. Technical issue paper: environmental risk assessment of chemicals. Pensacola (FL): SETAC. 5 pp. Available at. https://cdn.ymaws.com/www.setac.org/resource/resmgr/publications_and_resources/setac_tip_era.pdf, Accessed date: 29 January 2019.
- Sha-Sha, F. U., Pei-Jun, L. I., Qian, F. E. N. G., Xiao-Jun, L. I., Peng, L. I., Yue-Bing, S. U. N., & Yang, C. H. E. N. (2011). Soil quality degradation in a magnesite mining area. *Pedosphere*, 21(1), 98-106.
- Shaheen, S. M. (2009). Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*, 153(1-2), 61-68.
- Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Niazi, N. K., & Antunes, P. (2016). Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 241*, 73-137.
- Shao, J., Shi, J., Duo, B., Liu, C., Gao, Y., Fu, J., ... & Jiang, G. (2016). Mercury in alpine fish from four rivers in the Tibetan Plateau. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 22-28.
- Shi, D., & Lu, X. (2018). Accumulation degree and source apportionment of trace metals in smaller than 63 µm road dust from the areas with different land uses: a case study of Xi'an, China. *Science of the Total Environment*, 636, 1211-1218.
- 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>
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijan-zadeh, A. R., Jaafarzadeh, N., & Kermani, M. (2015). Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of the total environment*, 505, 712-723.
- Steffan, J. J., Brevik, E. C., Burgess, L. C., & Cerdà, A. (2018). The effect of soil on human health: an overview. *European journal of soil science*, 69(1), 159-171.
- Sun, Y., Tian, Y., Xue, Q., Jia, B., Wei, Y., Song, D., ... & Feng, Y. (2021). Source-specific risks of synchronous heavy metals and PAHs in inhalable particles at different pollution levels: Variations and health risks during heavy pollution. *Environment International*, 146, 106162.
- Taboada-Castro, M., Diéguez-Villar, A., Rodríguez-Blanco, M. L., & Taboada-Castro, M. T. (2012). Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. *Communications in soil science and plant analysis*, 43(1-2), 81-87.
- Taghvaei, S., Sowlat, M. H., Hassanvand, M. S., Yunesian, M., Naddafi, K., & Sioutas, C. (2018). Source-specific lung cancer risk assessment of ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in central Tehran. *Environment international*, 120, 321-332.
- Tardif, S., Cipullo, S., Sørensen, H. U., Wragg, J., Holm, P. E., Coulon, F., ... & Cave, M. (2019). Factors governing the solid phase distribution of Cr, Cu and As in contaminated soil after 40 years of ageing. *Science of the Total Environment*, 652, 744-754.
- Tembo BD, Sichilongo K, Cernak J (2006) Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere* 63:497–501. doi:10.1016/j.chemosphere. 2005.08.002
- Timothy N. & Williams E.T., 2019. Environmental Pollution by Heavy Metal: An Overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, pp.72-82. doi: 10.11648/j.ijec.20190302.14
- Tong S., Li H., Li W., Tudi M. & Yang L., 2020. Concentration, Spatial Distribution, Contamination Degree and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils across China between 2003 and 2019—A Systematic Review. *International Journal Environmental Research Public Health*, Volume 17, Issue 9, Article number 3099. doi: 10.3390/ijerph17093099
- Trujillo-González, J. M., Torres-Mora, M. A., Keesstra, S., Brevik, E. C., & Jiménez-Ballesta, R. (2016). Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses. *Science of the Total Environment*, 553, 636-642.
- Tseng, C. H., Lee, I. H., & Chen, Y. C. (2019). Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model. *Science of the Total Environment*, 669, 103-111.
- Van Kamp, I., Leidelmeijer, K., Marsman, G., de Hollander, A., & Vauramo, S. (2011). Urban ecosystem services at the plant-soil interface. *Department of Environmental Science. Faculty of biological and environmental science. University of Helsinki. Finland.*
- 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

- Wahi, R., Kanakaraju, D., & Yusuf, N. A. (2010). Preliminary study on zinc removal from aqueous solution by sago wastes. *Global Journal of Environmental Research*, 4(2), 127-134.
- Walker, C. H., Sibly, R. M., & Peakall, D. B. (2005). *Principles of ecotoxicology*. CRC press.
- Wang, G., Oldfield, F., Xia, D., Chen, F., Liu, X., & Zhang, W. (2012). Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: a case study from the city of Lanzhou, China. *Atmospheric Environment*, 46, 289-298.
- Wang, Z., Pan, L., Li, Y., Zhang, D., Ma, J., Sun, F., ... & Wang, X. (2015). Assessment of air quality benefits from the national pollution control policy of thermal power plants in China: A numerical simulation. *Atmospheric Environment*, 106, 288-304.
- Wang, M., & Zhang, H. (2018). Accumulation of heavy metals in roadside soil in urban area and the related impacting factors. *International journal of environmental research and public health*, 15(6), 1064.
- Wang, S., Cai, L. M., Wen, H. H., Luo, J., Wang, Q. S., & Liu, X. (2019). Spatial distribution and source apportionment of heavy metals in soil from a typical county-level city of Guangdong Province, China. *Science of the Total Environment*, 655, 92-101.
- Włostowski, T., Kozłowski, P., Łaskiewicz-Tiszczenko, B., & Oleńska, E. (2016). Cadmium accumulation and pathological alterations in the midgut gland of terrestrial snail *Helix pomatia* L. from a zinc smelter area: role of soil pH. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 96(4), 484-489.
- Wong, S. C., Li, X. D., Zhang, G., Qi, S. H., & Min, Y. S. (2002). Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental pollution*, 119(1), 33-44.
- World Health Organization. (2000). *The world health report 2000: health systems: improving performance*. World Health Organization.
- Wu, T. L., Cui, X. D., Cui, P. X., Ata-Ul-Karim, S. T., Sun, Q., Liu, C., ... & Wang, Y. J. (2019). Speciation and location of arsenic and antimony in rice samples around antimony mining area. *Environmental Pollution*, 252, 1439-1447.
- Wuana R.A. & Okieimen F.E., 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *Heavy Metal Contamination of Water and Soil: Analysis, Assessment, and Remediation Strategies*, pp. 1-50. doi: 10.5402/2011/402647
- Xie, J. (2020). Health risk-oriented source apportionment of PM_{2.5}-associated trace metals. *Environmental Pollution*, 262, 114655.
- Xu, S., & Tao, S. (2004). Coregionalization analysis of heavy metals in the surface soil of Inner Mongolia. *Science of the total environment*, 320(1), 73-87.
- Xu, Y., Li, J., & Liu, L. (2016). Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 162-170.
- Yang, J. L., & Zhang, G. L. (2015). Formation, characteristics and eco-environmental implications of urban soils—A review. *Soil science and plant nutrition*, 61(sup1), 30-46.
- Yang, Y., Chen, W., Wang, M., Li, Y., & Peng, C. (2017). Evaluating the potential health risk of toxic trace elements in vegetables: accounting for variations in soil factors. *Science of the Total Environment*, 584, 942-949.
- Yang, H., Ralle, M., Wolfgang, M. J., Dhawan, N., Burkhead, J. L., Rodriguez, S., ... & Lutsenko, S. (2018). Copper-dependent amino oxidase 3 governs selection of metabolic fuels in adipocytes. *PLoS biology*, 16(9), e2006519.

- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., & Bi, J. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the total environment*, 642, 690-700.
- Yang, Z., Wang, Y., Li, D., Li, X., & Liu, X. (2020). Influence of Freeze–Thaw Cycles and Binder Dosage on the Engineering Properties of Compound Solidified/Stabilized Lead-Contaminated Soils. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 1077.
- Yay, O. D., Alagha, O., & Tuncel, G. (2008). Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management*, 86(4), 581-594.
- Ye, W., Pan, Y., He, L., Chen, B., Liu, J., Gao, J., ... & Yang, Y. (2021). Design with modeling techniques. In *Industrial Ventilation Design Guidebook* (pp. 109-183). Academic Press.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., & Posmentier, E. S. (2006). Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the total environment*, 355(1-3), 176-186.
- Yousaf, B., Liu, G., Wang, R., Imtiaz, M., Rizwan, M. S., Zia-ur-Rehman, M., ... & Si, Y. (2016). The importance of evaluating metal exposure and predicting human health risks in urban–periurban environments influenced by emerging industry. *Chemosphere*, 150, 79-89.
- Zang, C., & Li, Y. (2018). Study on soil pollution status and treatment and remediation in China. *Land Resour*, 4, 48-49.
- Zhang, C., Yang, Y., Li, W., Zhang, C., Zhang, R., Mei, Y., ... & Liu, Y. (2015). Spatial distribution and ecological risk assessment of trace metals in urban soils in Wuhan, central China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(9), 1-16.
- Zhang, X., Zhong, T., Liu, L., & Ouyang, X. (2015). Impact of soil heavy metal pollution on food safety in China. *PLoS One*, 10(8), e0135182.
- Zhang, X., Hu, P., Ding, S. Y., Sun, T., Liu, L., Han, S., ... & Wang, X. (2019). Induction of autophagy-dependent apoptosis in cancer cells through activation of ER stress: an uncovered anti-cancer mechanism by anti-alcoholism drug disulfiram. *American journal of cancer research*, 9(6), 1266.
- Zhao, F. J., Ma, Y., Zhu, Y. G., Tang, Z., & McGrath, S. P. (2015). Soil contamination in China: current status and mitigation strategies. *Environmental science & technology*, 49(2), 750-759.
- Zhi, M., Tang, P., Liu, Y., He, D., & Zheng, S. (2020). Effects of organic copper on growth performance and oxidative stress in mice. *Biological trace element research*, 194(2), 455-462.
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: a review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388.
- Goyer, R. A., & Clarkson, T. W. (2001). Chromium. *Toxic Effects of Metals*, Chapter (23). Casarett and Doulls: The Basic Science of Poisons, 6th edition. McGraw-Hill. New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 826-27.
- Langgård, S., & Vigander, T. (1983). Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments. *Occupational and Environmental Medicine*, 40(1), 71-74.

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- European Copper Institute (2021) database <https://copperalliance.org>
- International Cadmium Association (2021) database. <https://cadmium.org>

- National Center for Biotechnology Information (2021) Pubchem database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/copper>
- National Center for Biotechnology Information (2021) Pubchem database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/cadmium>
- National Center for Biotechnology Information (2021) Pubchem database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/chromium>
- National Organization for Rare Diseases (2021) database. <https://rarediseases.org>
- Occupational Safety and Health Administration (2021) database. <https://osha.gov>
- Royal Society of Chemistry (2021) Periodic Table database. <https://rsc.org/periodic-table/element/copper>
- Royal Society of Chemistry (2021) Periodic Table database. <https://rsc.org/periodic-table/element/cadmium>
- Royal Society of Chemistry (2021) Periodic Table database. <https://rsc.org/periodic-table/element/chromium>