



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΡΑΠΙΑΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ  
ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ 20 ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επιβλέπων: Βασίλειος Αντωνιάδης (επίκουρος καθηγητής)

ΒΟΛΟΣ 2014



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 13507/1  
Ημερ. Εισ.: 22/01/2015  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ  
2014  
ΠΡΑ



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΡΑΠΙΑΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ  
ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ 20 ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επιβλέπων: Βασίλειος Αντωνιάδης (επίκουρος καθηγητής)

ΒΟΛΟΣ 2014

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
1.1. Προέλευση βαρέων μετάλλων.....	1
1.2. Ανθρωπογενής απόθεση.....	2
1.3. Επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό.....	3
1.4. Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων στα φυτά .....	4
1.5. Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος.....	6
1.6. Σκοποί της εργασίας.....	7
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Υλικά και μέθοδοι.....</b>	<b>8</b>
2.1. Πειραματικός σχεδιασμός.....	8
2.2. Μέθοδοι ανάλυσης.....	8
2.2.1. pH.....	8
2.2.2. DTGA.....	9
2.2.3. Οργανική ουσία με υγρή οξείδωση.....	9
2.2.4. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης.....	11
2.2.5. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.).....	12
2.2.6. Μέτρηση οξειδίων Fe, Al, Mn.....	14
2.2.7. CaCO <sub>3</sub> .....	14
2.3. Επεξεργασία δεδομένων προσρόφησης και στατιστική επεξεργασία.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....</b>	<b>17</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>57</b>

## Λίστα πινάκων

<b>Πίνακας 1.</b> Πηγές βαρέων μετάλλων στο έδαφος.....	23
<b>Πίνακας 2.</b> Όρια τοξικότητας βαρέων μετάλλων στη θάλασσα.....	24
<b>Πίνακας 3.</b> Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό άρδευσης.....	25
<b>Πίνακας 4.</b> Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα.....	26
<b>Πίνακας 5.</b> Μέσος όρος περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων στα φυτά σε φυσιολογικές συνθήκες.....	27
<b>Πίνακας 6.</b> Χρήσεις βαρέων μετάλλων στη βιομηχανία.....	28
<b>Πίνακας 7.</b> Αναλύσεις χαρακτηρισμού.....	29
<b>Πίνακας 8.</b> Μέσοι όροι και Standard Deviation για τα όξινα και αλκαλικά εδάφη.....	30
<b>Πίνακας 9.</b> Ελάχιστες και μέγιστες τιμές για όξινα και αλκαλικά εδάφη.....	31
<b>Πίνακας 10.</b> Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης ψευδαργύρου (Zn).....	32
<b>Πίνακας 11.</b> Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης.....	33
<b>Πίνακας 12.</b> Τιμές συσχέτισης μεταξύ εδαφικών παραμέτρων. *Σημαντικό για $p < 0.05$ . **Σημαντικό για $p < 0.01$ . ***Σημαντικό για $p < 0.001$ .....	34
<b>Πίνακας 13.</b> Τιμές συσχέτισης μεταξύ παραμέτρων προσρόφησης και εδαφικών ιδιοτήτων. *Σημαντικό για $p < 0.05$ . **Σημαντικό για $p < 0.01$ . ***Σημαντικό για $p < 0.001$ .....	35
<b>Πίνακας 14.</b> Τιμές συσχέτισης μεταξύ διαφόρων παραμέτρων προσρόφησης και εκρόφησης. . *Σημαντικό για $p < 0.05$ . **Σημαντικό για $p < 0.01$ . ***Σημαντικό για $p < 0.001$ .....	36

## Λίστα σχημάτων

<b>Σχήμα 1.</b> Μεταφορά βαρέων μετάλλων σε άνθρωπο και ζώα. Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	22
<b>Σχήμα 2.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - IAK. Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	37
<b>Σχήμα 3.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - Mn ox. Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	38
<b>Σχήμα 4.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - Άμμος. Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	39
<b>Σχήμα 5.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων OC - IAK. Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	40
<b>Σχήμα 6.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - Mn ox. Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	41
<b>Σχήμα 7.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Fe ox - Mn ox. Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	42
<b>Σχήμα 8.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - DTPA 100 (Cu). Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	43
<b>Σχήμα 9.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	44
<b>Σχήμα 10.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	45
<b>Σχήμα 11.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	46
<b>Σχήμα 12.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	47
<b>Σχήμα 13.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άμμος - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	48
<b>Σχήμα 14.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων OC - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	49
<b>Σχήμα 15.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - Kd-50 (Cu). Σημαντικό για $p < 0.05$ .....	50
<b>Σχήμα 16.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - DTPA 100 (Cu). Σημαντικό για $p < 0.01$ .....	51

<b>Σχήμα 17.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - Kd-50 (Zn).	
Σημαντικό για $p < 0.01$ .	52
<b>Σχήμα 18.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - DTPA 100 (Zn).	
Σημαντικό για $p < 0.05$ .	53
<b>Σχήμα 19.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Fe ox - DTPA 100 (Zn).	
Σημαντικό για $p < 0.05$ .	54
<b>Σχήμα 20.</b> Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Kd-50 (Zn) - DTPA 100 (Zn).	
Σημαντικό για $p < 0.01$ .	55
<b>Σχήμα 21.</b> Σχηματική παρουσίαση του φιαλιδίου τύπου falcon των 50 mL όπου έγινε το πείραμα προσρόφησης.	56

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

### **1. Εισαγωγή**

Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε την κατηγορία μετάλλων που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe) και κυρίως τον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg), τον χαλκό (Cu), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), αρσενικό (As). Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά. Τα βαρέα μέταλλα τα συναντάμε στη φύση είτε διαλυμένα ως ιόντα στο νερό, είτε ως μεταλλεύματα στους βράχους, είτε ακόμα προσκολλημένα σε μόρια του αέρα και δεν αποβάλλονται από τον οργανισμό όντας υπεύθυνα για πολλές χρόνιες ασθένειες. Άλλα βαρέα μέταλλα είναι: αντιμόνιο, αργίλιο, άργυρος, αρσενικό, βανάδιο, βάριο, βισμούθιο, βολφράμιο, γάλλιο, ζιρκόνιο, θάλλιο, ίνδιο, ιρίδιο, κάδμιο, κασσίτερος, λανθάνιο, λευκόχρυσος, μαγγάνιο, μόλυβδος, νικέλιο, νιόβιο, παλλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, σκάνδιο, στρόντιο, ταντάλιο, υδράργυρος, ύτριο, χαλκός, χάλφιο, χρυσός, χρώμιο (Ζαμπετάκης, 2012).

#### **1.1. Προέλευση βαρέων μετάλλων**

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή προέρχονται από διάφορες πηγές, οι κυριότερες των οποίων είναι:

- Η γεωχημεία του φλοιού της γής
- η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων
- η ύψς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων
- οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- η τέλεια και ατελής καύση φυσικών (ορυκτών) και συνθετικών καυσίμων
- η λειτουργία χημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών εκμετάλλευσης και χρωμάτων
- η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ως και απορριμάτων των πόλεων



- η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου, αλλά και σε περιπτώσεις στρατιωτικών ασκήσεων και
  - η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.α.
- (Μήτσιος, 2004).

### **1.2. Ανθρωπογενής απόθεση**

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τοξικά μέταλλα είναι ένα σημαντικό πρόβλημα της σύγχρονης εποχής. Οφείλεται στην ανθρωπογενή διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας με συνέπεια, μεταξύ άλλων, την κινητοποίηση και την ανακατανομή τοξικών στοιχείων τα οποία μπορεί τελικά να επιβαρύνουν το έδαφος και τα νερά και να εισαχθούν στην τροφική αλυσίδα. Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων όπως η χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών. Βιομηχανίες εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων πλαστικών, χρωμάτων παράγουν χημικούς επιμολυντές που περιέχουν βαρέα μέταλλα μέσω κάποιων διεργασιών. Οι ουσίες αυτές εναποτίθενται απευθείας στα χωράφια ή μεταφέρονται σε αυτά από την ατμόσφαιρα μέσω του βρόχινου νερού ή με τη μεταφορά μολυσμένου χώματος με τον αέρα. Στο έδαφος οι χημικές ουσίες κινούνται προς τον υδροφόρο ορίζοντα, όπου βρίσκονται οι ρίζες των φυτών. Μέσω του ριζικού συστήματος τα φυτά προσλαμβάνουν νερό και θρεπτικά συστατικά από το έδαφος παίρνοντας παράλληλα και διοξίνες ή βαρέα μέταλλα. Έτσι οι χημικές ουσίες περνάνε σε καλλιεργούμενα φυτά αλλά και σε ζώα που τρέφονται με μολυσμένο χορτάρι. Με αυτό τον τρόπο οι διοξίνες και τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στα λαχανικά, τα φρούτα, το κρέας και τα γαλακτοκομικά προϊόντα (Σχήμα 1).

Επικίνδυνη είναι και η μακροχρόνια κατανάλωση τροφίμων με μέτριες ποσότητες διοξινών, διφαινυλίων και βαρέων μετάλλων. Σε αυτήν την περίπτωση, επειδή οι ουσίες αυτές συσσωρεύονται σε διάφορα όργανα του οργανισμού, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης μεταλλάξεων, καρκινογένεσεων, προβλημάτων στο αναπαραγωγικό σύστημα και τερατογένεσεων.

-Ο υδράργυρος εισέρχεται στο περιβάλλον από την καύση του άνθρακα, του πετρελαίου ή ορισμένων στερεών αποβλήτων.

-Η ρύπανση του αέρα, του εδάφους και του νερού από κάδμιο προέρχεται κυρίως από τις βιομηχανίες επεξεργασίας χαλκού, χρωμάτων και πλαστικού.

-Το θάλλιο προέρχεται από τσιμεντοβιομηχανίες, ενώ ο μόλυβδος από βιομηχανίες μπαταριών (Ζαμπετάκης, 2012).

### **1.3. Επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό**

**Αρσενικό:** Το ανόργανο αρσενικό συγκεντρώνεται στους μύες, τον εγκέφαλο, τον σπλήνα, τους νεφρούς, την καρδιά, τα μαλλιά και τα νύχια. Δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί παράλυση του νευρικού συστήματος, κόμα και θάνατο, ενώ χρόνια έκθεση προκαλεί μυϊκή ατονία, απώλεια όρεξης, απώλεια βάρους, τριχόπτωση και καρκινογένεση.

**Κάδμιο:** Το κάδμιο σε χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει νεφρικές και ηπατικές βλάβες, υπογονιμότητα στους άνδρες, και καρκινογένεση.

**Μόλυβδος:** Προκαλεί βλάβες στο νευρικό σύστημα (και κυρίως στον παιδικό πληθυσμό σχετίζεται με προβλήματα πνευματικής καθυστέρησης), ηπατικές και νεφρικές βλάβες, ευνοεί την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων, και καρκινογένεση.

**Υδράργυρος:** Συγκεντρώνεται στο ήπαρ και τους νεφρούς προκαλώντας αντιστοίχως βλάβες, προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα και προκαλεί προβλήματα που σχετίζονται με την πνευματική ανάπτυξη των παιδιών, και καρκινογένεση.

**Χρώμιο:** Το εξασθενές χρώμιο προκαλεί καρκινογένεση, ηπατικές και νεφρικές διαταραχές, δερματίτιδες, και όταν εισέρχεται από την αναπνευστική οδό μπορεί να προκαλέσει εκτός από καρκίνο των πνευμόνων και χρόνια βρογχίτιδα.

**Χαλκός:** Ενώ είναι μέταλλο το οποίο είναι απαραίτητο στον ανθρώπινο οργανισμό αφού συμμετέχει στην ανάπτυξη του αγγειακού και σκελετικού συστήματος, βοηθά στην απορρόφηση

του σιδήρου, βοηθά στη λειτουργία του νευρικού συστήματος, όμως αν υπερβούμε την ημερήσια διαιτητική πρόσληψη είναι δυνατόν να εμφανιστούν νεφρικές και ηπατικές διαταραχές (html<sup>2</sup>).

#### **1.4. Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων στα φυτά**

##### **Σίδηρος**

Ένας μεγάλος αριθμός βασικών συστατικών στα φυτά, περιέχει σίδηρο. Στις ενώσεις αυτές, ο σίδηρος παίζει σημαντικό οξειδοαναγωγικό ρόλο όπως επίσης και στις αντιδράσεις μετατροπής ενέργειας (φωτοσύνθεση και αναπνοή). Επίσης συμβάλλει στη σύνθεση της χλωροφύλλης και για τον λόγο αυτό σε περιπτώσεις έλλειψης παρατηρούνται χλωρωτικά φαινόμενα.

##### **Ψευδάργυρος**

Είναι στοιχείο που χρειάζεται από όλα τα φυτά. Στο έδαφος υπάρχει σε ποσότητες που είναι ικανοποιητικές για την αύξηση των φυτών. Ο ψευδάργυρος δρα ως μεταλλικό συστατικό των ενζύμων, είτε ως λειτουργικός, δομικός ή ρυθμιστικός συμπαραγοντας μεγάλου αριθμού ενζύμων.

##### **Μαγγάνιο**

Τα φυτά παραλαμβάνουν το μαγγάνιο από το έδαφος σε μορφή κατιόντων  $Mn^{2+}$  και με την ίδια μορφή μεταφέρονται από την ρίζα στον βλαστό. Το μαγγάνιο συμμετέχει στην φωτοσυνθετική απελευθέρωση του οξυγόνου στο φωτοσύστημα. Επίσης συμμετέχει στην φωτόλυση του νερού και προστατεύει το φωτοσυνθετικό μηχανισμό από τις δηλητηριώδεις επιδράσεις του οξυγόνου. Τέλος, το μαγγάνιο είναι καθοριστικό για τον μεταβολισμό των υδατανθράκων.

##### **Χαλκός**

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος σχεδόν αποκλειστικά με την μορφή των δισθενών κατιόντων του  $Cu^{2+}$ . Η μέση τιμή του στο έδαφος δεν ξεπερνά τα  $10 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ , ενώ τα μεγαλύτερα ποσοστά του είναι συνήθως ενωμένα με μικρού μοριακού βάρους οργανικά υλικά. Συνεπώς οι μεγαλύτερες ποσότητες του χαλκού που βρίσκονται στο έδαφος, διατίθενται με μορφή που δεν είναι άμεσα διαθέσιμη στα φυτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παραλαμβάνουν από το έδαφος

πολύ μικρές ποσότητες χαλκού. Στα φυτά, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, εντοπίζονται στα φύλλα και ειδικότερα στους χλωροπλάστες. Ο χαλκός αποτελεί σημαντικό συστατικό μερικών πρωτεϊνών και μερικών ενζύμων, όπως της πλαστοκυανίνης, της υπεροξειδικής δισμουτάσης (SOD), της κυτοχρωμικής οξειδάσης, της ασκορβικής οξειδάσης και της φαινολάσης. Επίσης είναι ενεργοποιητής ενζύμων και συμμετέχει, σαν συστατικό ενζύμων, σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

### **Μολυβδαίνιο**

Τα περισσότερα εδάφη περιέχουν ικανοποιητικές και σε διαθέσιμη μορφή ποσότητες μολυβδαίνιου. Το μολυβδαίνιο αναγνωρίζεται ως ένα από τα βασικότερα μικροστοιχεία, παρόλο που οι απαιτήσεις των φυτών είναι χαμηλότερες από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Το μολυβδαίνιο παίζει σπουδαίο ρόλο στα ενζυμικά συστήματα που συμμετέχουν στη δέσμευση και στη μεταφορά του αζώτου.

### **Βόριο**

Το βόριο χρειάζεται για την σύνθεση αζωτούχων βάσεων, μεταξύ των οποίων και η ουρακίλη, η οποία είναι βασικό συστατικό του RNA καθώς και για την σύνθεση του DNA και στη γλυκόλυση. Επίσης συμμετέχει στην μεταφορά των σακχάρων κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών των φυτών. Παίζει σημαντικό ρόλο στην κυτταροδιαίρεση και στην σύνθεση πηκτίνης, ενώ ασκεί ρυθμιστικό ρόλο στη δραστηριότητα της πολυφαινολάσης.

### **Κοβάλτιο**

Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στα συμβιωτικά αζωτοδεσμευτικά βακτήρια (ριζόβια) των ψυχανθών. Είναι, επίσης, απαραίτητο για το σχηματισμό της βιταμίνης B12 (κυανοκαβαλαμίνης), η οποία είναι σημαντική για τον σχηματισμό της αιμογλοβίνης, που απαιτείται για την δέσμευση του O<sub>2</sub> (Καρτσωνάκη, 2006).

### 1.5. Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος

#### Η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται:

- **pH:** Η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνεται με την πτώση του εδαφικού pH
- **Εδαφικές επιφάνειες:** όσο μεγαλύτερο το ποσοστό της αργίλου, της οργανικής ουσίας και των άλλων στερεών επιφανειών στο έδαφος, τόσο χαμηλότερη η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, σε σχέση με τις ολικές τους συγκεντρώσεις στο έδαφος.
- **Οξειδωτικές συνθήκες** επικρατούν στα καλά αεριζόμενα εδάφη. Στα εδάφη όπου κυριαρχούν οι αναερόβιες συνθήκες, η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μειώνεται.
- **Ανταγωνισμός μεταξύ στοιχείων:** όταν έχουμε δύο μέταλλα που ανταγωνίζονται στο εδαφικό περιβάλλον, π.χ. για την κατάληψη ανταλλάξιμων θέσεων στις στερεές επιφάνειες, αν το ένα κυριαρχήσει τότε το άλλο θα αυξήσει την διαθεσιμότητά του κατά πολύ.
- **Οργανική ουσία του εδάφους:** προέρχεται από υπολείμματα ή απορρίμματα φυτικής ή ζωικής προέλευσης που ενσωματώνονται στο έδαφος, όπως π.χ. ρίζες, φύλλα, βλαστοί, διάφοροι ζωντανοί ή νεκροί μικροοργανισμοί, κοπριά ζώων κ.τ.λ., ανεξάρτητα από το στάδιο αποσύνθεσής τους. Το υλικό αυτό είναι γνωστό και ως χούμος.
- **Είδος φυτού:** διαφορετικά φυτά απορροφούν διαφορετικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα γενικά πολύ δύσκολα μετακινούνται από τις ρίζες στα υπέργεια τμήματα, οπότε φυτά από τα οποία καταναλώνουμε το υπόγειο τμήμα (πατάτες, καρότα κτλ.) είναι πιο επιρρεπή. Το ίδιο συμβαίνει και με φυτά με τρυφερό υπέργειο τμήμα (π.χ. μαρούλια). Αντίθετα, φυτά όπως τα οπωροφόρα η μετακίνηση είναι πολύ μικρότερη.
- **Αλατότητα του εδάφους:** όταν αυξάνεται η αλατότητα αυξάνεται και η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.
- **Κλιματικές συνθήκες:** οι κλιματικές συνθήκες επηρεάζουν τις εδαφικές συνθήκες επομένως και τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Σε περιοχές με μεγάλα ετήσια ύψη βροχής ο κίνδυνος έκπλυσης των βαρέων μετάλλων είναι μεγαλύτερος από περιοχές με μικρότερα ύψη βροχής. Επίσης περιοχές με υψηλές θερμοκρασίες, όπου η οργανική ουσία του εδάφους είναι πολύ πιθανό να αποικοδομείται με ταχύτερους ρυθμούς από ό,τι σε ψυχρότερα περιβάλλοντα, μπορεί να έχουν

εντονότερα προβλήματα διαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων (Μήτσιος, 2001. Καρτσωνάκη 2006, html<sup>6</sup>).

### **1.6 Σκοποί της εργασίας**

Σκοποί της εργασίας ήταν να μελετήσουμε την συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων Cu και Zn σε όξινα και αλκαλικά εδάφη, όσον αφορά την προσρόφηση και την εκρόφησή τους, και να αξιολογήσουμε τις εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν την συμπεριφορά αυτή.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Υλικά και Μέθοδοι**

### **2.1 Πειραματικός Σχεδιασμός**

Από ένα σύνολο δειγμάτων εδάφους που είναι αποθηκευμένα στην παρακαταθήκη του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, ξεχωρίσαμε με δοκιμές 21 δείγματα εδάφους εκ των οποίων τα 9 ήταν όξινα και τα άλλα 12 αλκαλικά. Στη συνέχεια εφαρμόσαμε πειράματα προσρόφησης με διαλύματα χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn), ως εξής: Μετρήσαμε σε ζυγαριά ακριβείας 2 g από το κάθε δείγμα εδάφους που ξεχωρίσαμε και προσθέσαμε 20 ml διαλύματος χαλκού και ψευδαργύρου σε φιαλίδια τύπου falcon, σε συγκεντρώσεις 0-100 mg L<sup>-1</sup>. Μετά ακολούθησε διήθηση και μετρήσαμε την περιεκτικότητα του διηθήματος σε χαλκό και ψευδάργυρο. Αναλύσαμε επίσης τα εδάφη για pH, οργανική ουσία, οξειδία σιδήρου (Fe), αργίλου (Al), μαγγανίου (Mn), ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, CaCO<sub>3</sub>, και κοκκομετρία (άμμο, ιλύ και άργιλο).

### **2.2 Μέθοδοι ανάλυσης**

#### **2.2.1. pH**

Το pH είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του εδάφους και μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά του. Η τιμή του επηρεάζεται από το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου που περιέχεται στο έδαφος αλλά και από διάφορους άλλους παράγοντες όπως η βλάστηση, η υγρασία, τα διαλυτά άλατα, το διοξείδιο του άνθρακα, τα χημικά λιπάσματα, οι μικροοργανισμοί κ.α. Η μέτρηση του pH μπορεί να γίνει είτε χρωματομετρικά είτε ηλεκτρομετρικά με την χρήση ηλεκτροδίου (όπως και στην συγκεκριμένη περίπτωση). Για την μέτρηση του pH ζυγίζουμε 10 g εδάφους περίπου και τοποθετούμε σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 ml. Έπειτα, με σιφόνιο πλήρώσεως, προσθέτουμε 25 ml απιονισμένου νερού και ανακινούμε τα δείγματα για 10 λεπτά. Αφήνουμε το αιώρημα σε ηρεμία για 30 λεπτά τουλάχιστον. Την μέτρηση του pH την κάνουμε με ηλεκτρονικό πεχάμετρο βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο διήθημα, έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το έδαφος, στο οποίο έχουμε κάνει βαθμονόμηση με ρυθμιστικά διαλύματα (buffer) pH 7 και pH 4. Ανάμεσα στις μετρήσεις των δειγμάτων κάνουμε έλεγχο του ηλεκτροδίου κάθε 20 δείγματα με ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7. Σε δείγματα νερού ή εκχυλίσματος κορεσμού, κάνουμε τη μέτρηση με απλή βύθιση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο διάλυμα.

### **2.2.2. DTPA**

Επιλέγουμε το DTPA για τη μέθοδο αυτή διότι έχει τη μεγαλύτερη χημική σταθερότητα με τα σύμπλοκα χαλκού, σιδήρου, μαγγανίου και ψευδαργύρου. Το μόριο του DTPA σχηματίζει υδατοδιαλυτές σύμπλοκες ενώσεις με τον χαλκό και τον ψευδάργυρο και με αυτόν τον τρόπο μειώνει τις δραστηριότητες των κατιόντων αυτών στο εδαφικό διάλυμα. Ζυγίζουμε 10 g εδάφους σε πλαστικό μπουκάλι τύπου falcon των 30 ml και προσθέτουμε 20 ml διαλύματος DTPA (διαίθυλο-τριάμινο-πεντα-οξικό οξύ), το οποίο το παρασκευάζουμε με την ανάμιξη 9,835 g DTPA  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 74,5 g τριαιθανολαμίνης σε 5 L  $\text{H}_2\text{O}$ ., και κατόπιν με την προσθήκη σταγόνων HCl η τιμή του pH διαμορφώνεται σε 7,3). Ανακινούμε για 2 ώρες, φυγοκεντρούμε, διηθούμε και μετρούμε το εκχύλισμα στην ατομική απορρόφηση.

Οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

$$M (\text{mg kg}^{-1} \text{ εδάφους}) = A * (\text{ml διαλύματος εκχύλισης}/B)$$

όπου M είναι τα ιχνοστοιχεία που εκχυλίζονται (Fe, Ni, Mn, Zn, Cu κτλ.), A η συγκέντρωση ( $\text{mg L}^{-1}$ ) που λαμβάνεται στην ατομική απορρόφηση, και B το βάρος του εδάφους σε g.

### **2.2.3. Οργανική ουσία με υγρή οξείδωση**

Τα φυτικά και ζωικά υπολείμματα (ρίζες, βλαστοί, κοπριά ζώων) αποτελούν την οργανική ουσία του εδάφους. Αυτή επηρεάζει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του εδάφους και έχει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε διοξείδιο του άνθρακα. Η οργανική ουσία αποτελεί την κύρια πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με άζωτο, φώσφορο, θείο, δεδομένου ότι το 90% του αζώτου, το 50% του φωσφόρου και το 75% του θείου απαντώνται με τη μορφή οργανικών ενώσεων.]

Για την συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιούμε διάλυμα 0,166 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , διάλυμα 0,5 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  το οποίο παρασκευάζουμε διαλύοντας 140 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  σε περίπου 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  και προσθέτουμε 15 ml πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  συμπληρώνοντας μέχρι το 1 L όταν το διάλυμα έχει ψυχθεί. Χρησιμοποιούμε επίσης πυκνό  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και δείκτη διφαινυλαμίνης που έχουμε παρασκευάσει διαλύοντας 0,5 g διφαινυλαμίνης σε 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  και 100 ml πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Τα όργανα που χρησιμοποιούμε είναι: ποτήρι ζέσεως 50 ml, προχοίδα 50 ml, κωνική φιάλη 500 ml, ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml.

#### Τρόπος εργασίας

Σε ποτήρι ζέσεως 50 ml ζυγίζουμε 0,5 g εδάφους, προσθέτουμε 10 ml 0,166 M  $K_2Cr_2O_7$  (παρασκευάζεται διαλύοντας 49,04 g ξηρού  $K_2Cr_2O_7$  σε 1 L  $H_2O$ ) και 10 ml πυκνό  $H_2SO_4$  και αφήνουμε για 30 λεπτά για να γίνει η οξείδωση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός ογκομετρικού κυλίνδρου των 100 ml, διηθούμε το αιώρημα μέσα από γρήγορο διηθητικό χαρτί σε κωνική φιάλη των 500 ml με τη βοήθεια 200 ml  $H_2O$  και αφού πραγματοποιήσουμε τη διήθηση προσθέτουμε 10 ml πυκνού  $H_3PO_4$  στο διαυγές διήθημα. Της ογκομέτρησης προηγείται η προσθήκη 5 σταγόνων δείκτη διφαινυλαμίνης στην κωνική φιάλη. Ακολουθεί η ογκομέτρηση του διχρωμικού καλίου που περίσσεψε από την οξείδωση της οργανικής ουσίας με διάλυμα 0,5 M  $FeSO_4$  που υπάρχει στην προχοίδα. Το αρχικό χρώμα είναι σκούρο καφέ ενώ λίγο πριν το τέλος της ογκομέτρησης γίνεται έντονο βαθύ μπλε και με μερικές σταγόνες μετά γίνεται πράσινο, που είναι και το τελικό χρώμα. Παράλληλα με την προετοιμασία των δειγμάτων παρασκευάσαμε και ένα διάλυμα που περιείχε όλα τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, στις ίδιες ποσότητες και κανονικότητες, εκτός από το έδαφος ("λευκό" δείγμα) γιατί στο διάλυμα του θεικού σιδήρου  $Fe^{2+}$  οξειδώνεται βαθμιαία σε  $Fe^{3+}$  με την επαφή του διαλύματος με τον αέρα, και έτσι "μειώνεται" η συγκέντρωσή του. Επομένως κάθε φορά που αναλύουμε την οργανική ουσία είναι απαραίτητος ο έλεγχος της συγκέντρωσής του με την τιτλοδότηση με το "λευκό" δείγμα.

#### Υπολογισμοί αποτελεσμάτων

Με την ολοκλήρωση του πειράματος θα πρέπει να γνωρίζουμε: τα ml που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του άγνωστου μείγματος ( A ), τα ml που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του "λευκού" δείγματος ( B ), τα g του εδάφους που ζυγίσαμε στην αρχή ( Γ ).

Ο τελικός τύπος που υπολογίζουμε τον οργανικό άνθρακα (OC) είναι ο εξής:

$$OC, \% = 0.195 \cdot (B-A) / \Gamma$$

και ο τύπος υπολογισμού της οργανικής ουσίας είναι:

$$OM=OC/0.58$$

θεωρώντας ότι το 58% της οργανικής ουσίας αποτελείται από τον C.

#### **2.2.4. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης**

Είναι η εργαστηριακή διαδικασία με την οποία προσδιορίζονται τα κατα βάρος ποσοστά των συστατικών του εδάφους: την άμμο, την ιλύ και τον άργιλο. Ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών πραγματοποιείται με την μέθοδο Βουγιούκου. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε για την ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης είναι ένα διασπορικό διάλυμα που παρασκευάζουμε διαλύοντας 50 g  $(NaPO_3)_6$  και 7 g  $Na_2CO_3$  σε 1L  $H_2O$ .

#### **Τρόπος εργασίας**

Για την μέτρηση της κοκκομετρικής σύστασης ζυγίζουμε 50 g εδάφους σε ποτήρια ζέσεως των 250 ml και προσθέτουμε 50 ml διασπορικού διαλύματος. Αφήνουμε τα δείγματα για 16 ώρες και στη συνέχεια μεταφέρουμε τα δείγματα ποσοτικά σε ηλεκτρικό μίξερ όπου γίνεται ανάδευση για 10 λεπτά και μεταφέρουμε τα δείγματα σε ογκομετρικούς κυλίνδρους Βουγιούκου 1 L συμπληρώνοντας με νερό μέχρι την χαραγή. Καλύπτουμε το στόμιο του κυλίνδρου με πλαστική μεμβράνη και αναμειγνύουμε το περιεχόμενό του αναστρέφοντας τον κύλινδρο μερικές φορές. Αφήνεται ο κύλινδρος σε σταθερό σημείο και γρήγορα τοποθετείται το πυκνόμετρο. Μετά από 40 δευτερόλεπτα που θεωρούμε ότι η άμμος έχει ήδη καθιζάνει, καταγράφουμε την πρώτη μέτρηση με το πυκνόμετρο του Βουγιούκου. Αυτή είναι η μέτρηση A (μονάδες πυκνότητας σε  $g$  υλικού  $L^{-1}$  αιωρήματος). Μετράμε την θερμοκρασία με θερμόμετρο και μετά από 2 ώρες, όπου η ιλύς του δείγματος έχει καθιζάνει, μετράται εκ νέου η πυκνότητα του αιωρήματος (μέτρηση B). Άρα η τιμή A είναι η πυκνότητα ιλύος και αργίλου και η τιμή B είναι η πυκνότητα της αργίλου. Επίσης καταγράφουμε την θερμοκρασία του αιωρήματος για να διορθώσουμε τις τιμές A και B στην τιμή θερμοκρασίας αναφοράς ( $20^{\circ}C$ ) επειδή το ιξώδες του αιωρήματος, άρα και η ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κλασμάτων, εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η διόρθωση γίνεται με τον τύπο:

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

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

όπου A και B είναι οι τιμές που παίρνουμε από το πυκνόμετρο Βουγιούκου,  $\Sigma\Theta$  ο συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας και A' και B' οι διορθωμένες τιμές.

Ο  $\Sigma\Theta$  δίνεται από τον τύπο:

$$\Sigma\Theta = (\text{Θερμοκρασία} - 20) / 2,3$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε το ποσοστό άμμου, ιλύος και αργίλου:

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

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

$$\text{Άμμος \%} = 100 - (\text{Αργίλος \%} + \text{Ίλυς \%})$$

όπου  $\Gamma$  είναι το βάρος εδάφους που χρησιμοποιήσαμε στην ανάλυση.

#### **2.2.5. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.)**

Ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους ορίζεται η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί στις επιφάνειες της στερεής φάσης κατιόντα με σκοπό την εξουδετέρωση των αρνητικών τους φορτίων. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε ήταν:

- 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  pH 7 το οποίο παρασκευάσαμε ζυγίζοντας 78,6 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  σε 800ml νερού. Η τιμή pH ρυθμίζεται στο 7 με λίγες σταγόνες αραιής  $\text{NH}_3$  ή αραιού  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και ο όγκος συμπληρώνεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml μέχρι την χαραγή.

-1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  pH 7 το οποίο παρασκευάσαμε ζυγίζοντας 78,6 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  σε 800ml νερού. Η τιμή pH ρυθμίζεται στο 7 με λίγες σταγόνες αραιής  $\text{NH}_3$  ή αραιού  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και ο όγκος συμπληρώνεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml μέχρι την χαραγή.

-1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pH 8,2 το οποίο παρασκευάσαμε 83,1 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  σε 800 ml νερού. Η τιμή pH ρυθμίζεται στο 7 με λίγες σταγόνες αραιού  $\text{NaOH}$  ή αραιού  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και ο όγκος συμπληρώνεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml μέχρι την χαραγή.

-Αιθανόλη 96%.

Η διαδικασία εκχύλισης ξεκινάει με το ζύγισμα 5 g εδάφους σε ζυγαριά ακριβείας και την τοποθέτησή τους σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 ml. Προσθέτουμε 30 ml οξικό νάτριο (1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pH 8,2), τοποθετούμε τα δείγματα για ανακίνηση για 10 λεπτά στον ανακινητήρα, ακολουθεί φυγοκέντριση για ακόμα 10 λεπτά και αφαιρούμε το υπερκείμενο διαυγές. Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία για 3 φορές. Αυτό γίνεται με σκοπό να κορεστεί το δείγμα με ιόντα  $\text{Na}^+$ . Στο επόμενο στάδιο προσθέτουμε 30 ml αιθανόλης, ανακινούμε μηχανικά για 10 λεπτά στον ανακινητήρα, φυγοκεντρούμε για 10 λεπτά και αφαιρούμε μετά την φυγοκέντριση το διαυγές υγρό. Η διαδικασία αυτή γίνεται 3 φορές και γίνεται για να ξεπλύνουμε το εδαφικό διάλυμα από την περίσσεια ιόντων  $\text{Na}^+$ . Προσθέτουμε 30 ml οξικό αμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 M pH 7), ανακινούμε και φυγοκεντρούμε για 10 λεπτά τα δείγματα 3 φορές και διηθούμε μέσω αργού διηθητικού χαρτιού το υπερκείμενο διαυγές σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ανταλλαχθεί όλο το νάτριο με ιόντα αμμωνίου. Στο τέλος συμπληρώνουμε τις φιάλες των 100 ml με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Το διήθημα αυτό το αραιώνουμε άλλες 100 φορές (1 ml διηθήματος σε 100 ml ογκομετρική φιάλη). Τέλος μετράμε το νάτριο που προσροφήθηκε στο φλογοφωτόμετρο, ξέροντας ότι η ποσότητα του νατρίου που μετριέται είναι ίση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{IAK, cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ εδάφους} = (\text{ml ογκομετρικής φιάλης που έγινε η διήθηση} * \text{φορές αραιώσης του διηθήματος} / 229,9) * (A / B)$$

Όπου A είναι η συγκέντρωση νατρίου σε  $\text{mg L}^{-1}$  που παίρνουμε από το φλογοφωτόμετρο, 229,9 είναι ο συντελεστής μετατροπής του Na από ppm σε  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  και B το βάρος του εδάφους σε γραμμάρια.

### 2.2.6. Μέτρηση οξειδίων Fe, Al, Mn

Τα άμορφα οξείδια Fe, Al, Mn εκχυλίζονται με τη μέθοδο οξαλικού αμμωνίου. Αφού κάνουμε αραιώση του εκχυλίσματος κατά 100 φορές η μέτρηση τους γίνεται με ατομική απορρόφηση.

Ο τύπος που υπολογίζουμε τα στοιχεία είναι:

$$M = (\text{ml} * \text{διαλύματος εκχύλισης}) * (\text{φορές αραιώσης}) * A / B \text{ mg kg}^{-1}$$

όπου M είναι τα στοιχεία που εκχυλίζονται, στην περίπτωση αυτή Fe, Al, Mn

A είναι η συγκέντρωση σε  $\text{mg L}^{-1}$  που βρίσκουμε από την ατομική απορρόφηση

B το βάρος του εδάφους σε g (εδώ  $M = 2000 * A / B \text{ mg kg}^{-1}$ )

Μέτρηση καλά κρυσταλλωμένων οξειδίων Fe, Al, Mn (με διθειονικό νάτριο)

Σε φιαλίδια falcon 30 ml τοποθετούμε 0,5 g εδάφους, 5 g κιτρικό νάτριο ( $\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) και 0.5 g διθειονικό νάτριο ( $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Ακολουθεί ανακίνηση overnight

### 2.2.7. $\text{CaCO}_3$

Το  $\text{CaCO}_3$  βρίσκεται και στα 3 μέρη της σύστασης του εδάφους (άμμο, ιλή, άργιλο) και μπορεί να φτάσει μέχρι και το 70% της ολικής μάζας. Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιούμε για το πείραμα είναι: το ασβεστόμετρο, κωνικές φιάλες των 250 ml, φιάλες falcon 30 ml και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε είναι HCl 2,098 M που παρασκευάζεται καθώς αραιώνουμε 20 ml πυκνό HCl σε 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Σε κωνική φιάλη των 250 ή 500 ml προσθέτουμε συγκεκριμένη ποσότητα εδάφους. Η ποσότητα που θα χρησιμοποιήσουμε κυμαίνεται από 1-10 g, καθορίζεται από το  $\text{CO}_2$  που θα εκλυθεί και υπολογίζεται με το μάτι. Για να βρούμε την ακριβή ποσότητα του εδάφους που θα χρησιμοποιήσουμε ρίχνουμε οξύ σε ένα πλαστικό ποτήρι που έχουμε τοποθετήσει το δείγμα εδάφους:

- Αν αφρίσει έντονα χρησιμοποιούμε 1 g εδάφους
- Αν αφρίσει μέτρια χρησιμοποιούμε 5 g εδάφους
- Αν αφρίσει λίγο χρησιμοποιούμε 10 g εδάφους

Έπειτα με τη μέθοδο του ασβεστομέτρου μετράμε την έκλυση του  $\text{CO}_2$  που απελευθερώνεται από το έδαφος. Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση του όγκου του εκλυόμενου  $\text{CO}_2$  κατά την

αντίδραση των ανθρακικών αλάτων που περιέχονται στο δείγμα εδάφους με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σύμφωνα με τον τύπο:



Στη συνέχεια προσθέτουμε με προσοχή το αραιό οξύ σε κυψελίδα έτσι ώστε να μην έρθει σε επαφή με το έδαφος, πωματίζουμε την κωνική φιάλη, αναδεύουμε και παρατηρούμε την υδατική στήλη που συμπιέζεται. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση σημειώνουμε την διαφορά στο μηνίσκο της υδατικής στήλης (παίρνοντας τη μέτρηση πριν και μετά την αντίδραση) που ισούται με τον όγκο CO<sub>2</sub> που εκλύθηκε.

Ο τύπος υπολογισμού είναι: **%CaCO<sub>3</sub> = 0.445 (A / B)**

όπου A είναι το εκλυόμενο CO<sub>2</sub> στο ασβεστόμετρο

B είναι τα g του εδάφους που ζυγίσαμε

Στο ασβεστόμετρο μετά από έλεγχο έχει βρεθεί ότι επειδή η καύση του CaCO<sub>3</sub> δεν είναι πλήρης ο παραπάνω τύπος πρέπει να πολλαπλασιάζεται με 1,8. Έτσι ο τύπος διαμορφώνεται ως εξής:

$$\text{\%CaCO}_3 = 0.801 (A / B)$$

### **2.3. Επεξεργασία δεδομένων προσρόφησης και στατιστική επεξεργασία**

Σε φιαλίδιο τύπου falcon τοποθετούμε 2 g εδάφους και στη συνέχεια προσθέτουμε 20 ml διαλύματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης (0-100 mg L<sup>-1</sup>). Το αρχικό διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης συμβολίζεται ως C<sub>0</sub> ενώ μετά την διήθηση η συγκέντρωση στο διάλυμα ισορροπίας συμβολίζεται ως C και η συγκέντρωση που έχει κατακρατηθεί από το έδαφος ως q. Η συγκέντρωση στο έδαφος ( q ) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$q = (C_0 - C) \cdot \frac{\text{διάλυμα}}{\text{στερεό}} = (C_0 - C) \cdot \frac{20}{2}$$

Η γραφική απεικόνιση τους γίνεται σε σύστημα αξόνων x-y, όπου x είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα ισορροπίας (C) και y είναι η συγκέντρωση στο έδαφος (q). Η γραμμικοποίηση των C και q γίνεται με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Με το Langmuir η συγκέντρωση q υπολογίζεται ως εξής:

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

Με το Langmuir η γραμμικοποίηση γίνεται με βάση τον τύπο:

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

Με το Freundlich η συγκέντρωση  $q$  υπολογίζεται ως εξής:

$$q = K_d \cdot C^N$$

και η γραμμικοποίηση με βάση τον τύπο:

$$\log q = N \cdot \log C + \log K_d$$

Για την σύγκριση της καταλληλότητας των δυο μοντέλων που χρησιμοποιήσαμε, λάβαμε υπόψη τον συντελεστή συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών και των μοντελοποιημένων δεδομένων,  $R^2$  (όσο πιο κοντά στη μονάδα, τόσο καταλληλότερο το μοντέλο), και την εξίσωση σφάλματος Derivative of Marquardt's Percent Standard Deviation (MPSD). Από τις εξισώσεις-μοντέλα προσρόφησης μετρήσαμε τις εξής παραμέτρους:  $q_{100}$  (προσρόφηση στα  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  (από το μοντέλο Langmuir), και  $K_{d-50}$  (συντελεστής κατανομής, ίσος με  $q/C$ , μονάδες  $\text{L kg}^{-1}$ , που μετρήθηκε στα  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Επίσης μετρήσαμε δύο δείκτες εκρόφησης:  $\text{DTPA}_{100}$  (εκχύλιση με DTPA των μετάλλων στα δείγματα όπου έγινε προσρόφηση στα  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ), και ποσοστό εκρόφησης (%Desorption) από τη συγκέντρωση που προσροφήθηκε στα  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ . Για να εξετάσουμε την επίδραση των ιδιοτήτων του εδάφους στις παραμέτρους προσρόφησης και εκρόφησης, διεξάγαμε συσχετίσεις μεταξύ των εδαφικών παραμέτρων (ανεξάρτητη μεταβλητή) και των δεικτών προσρόφησης/εκρόφησης (εξαρτημένη μεταβλητή). Όλες οι στατιστικές διεργασίες έγιναν με τη χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics Version 2.1.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση**

Τα 21 εδάφη επιλέχθηκαν έτσι ώστε να μην διαφέρουν σημαντικά σε όλες τις άλλες ιδιότητές τους εκτός από το pH και την κοκκομετρία. Για αυτό το λόγο συλλέξαμε εδάφη μέτριας σύστασης, και καλλιεργούμενα, έτσι ώστε να αναμένεται να έχουν χαμηλά ποσοστά οργανικού άνθρακα (OC). Έτσι τα δείγματά μας είχαν στενά όρια περιεκτικότητας σε άργιλο ( $32.21\% \pm 1.50\%$ ), κάτι που επιβεβαιώνει το γεγονός ότι τα εδάφη μας ήταν μέτριας σύστασης, και είχαν  $OC = 0.98\% \pm 1.50\%$ , ποσοστά που είναι ιδιαίτερα χαμηλά, αλλά τυπικά των καλλιεργούμενων Μεσογειακών εδαφών.

Όταν έγινε η σύγκριση μεταξύ όξινων και αλκαλικών εδαφών, η περιεκτικότητα σε άργιλο βρέθηκε ότι δεν διέφερε σημαντικά, ενώ ο OC ήταν χαμηλότερος στα όξινα σε σχέση με τα αλκαλικά εδάφη. Αυτό πιθανό να μην οφείλεται σε χημικές διεργασίες του εδάφους, αλλά μάλλον στο γεγονός ότι τα καλλιεργούμενα όξινα εδάφη είναι χαμηλότερης παραγωγικότητας, και έτσι έχουν μικρότερες εισροές σε βιομάζα σε σχέση με τα αλκαλικά, κάτι που με τη σειρά του οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα οργανικής ουσίας. Όσο αφορά την IAK, αυτή ήταν υψηλότερη στα αλκαλικά εδάφη. Η IAK είναι γνωστό ότι αυξάνεται με το pH, επειδή οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες σε ορυκτά με μη μόνιμο φορτίο (ορυκτά της αργίλου 1:1, οξειδία και οργανική ουσία) αυξάνουν το αρνητικό τους φορτίο με το pH. Ακόμα και σε εδάφη με χαμηλά ποσοστά σε τέτοια ορυκτά, σημειώνουν αύξηση της IAK με το pH (Wisawaripat, 2010). Τα άμορφα οξείδια Fe ήταν υψηλότερα στα όξινα εδάφη, και υποθέτουμε ότι αυτό συνδέεται με διαφορές στην ταξινόμηση των εδαφών, επειδή εδάφη της τάξης των Alfisols είναι κατά κύριο λόγο όξινα. Σε αντίθεση με ό,τι αναμενόταν, τα οξείδια του Al δεν διέφεραν μεταξύ όξινων και αλκαλικών εδαφών. Ωστόσο, παρόμοιο αποτέλεσμα βρήκαν και οι Shaheen (2009).

Παρατηρούμε επίσης ότι στα όξινα εδάφη η περιεκτικότητα του  $CaCO_3$  είναι μηδέν (0) σε αντίθεση με τα αλκαλικά που κυμαίνεται από 0,24-9,84. Οι τιμές για άργιλο, ιλύ, άμμο, οξείδιο του άνθρακα (OC), δεν επηρεάζονται από το pH των εδαφών σε αντίθεση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK) που παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των αλκαλικών και όξινων εδαφών με τιμές από 10,53-39,5 και 5,69-16,61 αντίστοιχα. Σχετικά με το σύνολο



των οξειδίων ( $\Sigma ox$ ) βλέπουμε ότι τα όξινα εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές από τα αλκαλικά (Πίνακας 7).

Στον πίνακα 8 έχουμε τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις του συνόλου των δειγμάτων αλλά και των όξινων και αλκαλικών ξεχωριστά. Βλέπουμε ότι τα αλκαλικά εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερες μέσες τιμές σε όλες τις παραμέτρους εκτός από την άμμο και το σύνολο των οξειδίων ( $\Sigma ox$ ). Οι τυπικές αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες για άργιλο, οξείδιο του άνθρακα (OC), ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK) στα αλκαλικά εδάφη και οι τιμές για ήλυ, άμμο, σύνολο των οξειδίων ( $\Sigma ox$ ) είναι μεγαλύτερες για τα όξινα εδάφη. Στον πίνακα με τις τιμές των παραμέτρων προσρόφησης ψευδαργύρου (Zn) (Πίνακας 10) παρατηρούμε ότι τις μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης ( $q$ ) ψευδαργύρου (Zn) παρουσιάζουν τα αλκαλικά εδάφη με υψηλές τιμές όπως 1250, 1000, 909 ενώ τα όξινα εδάφη με τιμές  $\approx 600 \text{ mg kg}^{-1}$ . Οι τιμές συσχέτισης ( $R^2$ ) στο μοντέλο του Langmuir είναι μεγαλύτερες από το μοντέλο του Freundlich, το οποίο παρουσιάζει όμως μικρότερες τιμές στο σφάλμα (Error).

Στον πίνακα με τις τιμές των παραμέτρων προσρόφησης του χαλκού (Cu) (Πίνακας 11) διαπιστώνουμε ότι τη μεγαλύτερη προσρόφηση Cu παρουσιάζουν τα αλκαλικά εδάφη με αρκετά υψηλές τιμές προσρόφησης ( $q$ ) όπως 20.000, 5000, 2000. Οι τιμές συσχέτισης ( $R^2$ ) στο μοντέλο του Langmuir είναι μεγαλύτερες από το μοντέλο του Freundlich με ελάχιστες εξαιρέσεις. Στα μοντέλα του Freundlich παρατηρούμε επίσης υψηλότερες τιμές σφάλματος (Error) συγκριτικά με το μοντέλο του Langmuir κάνοντας έτσι το μοντέλο του Langmuir πιο αξιόπιστο.

Όσον αφορά τις παραμέτρους προσρόφησης, αν και τα  $q_{100}$  και  $q_{max}$  δεν έδειξαν διαφορές μεταξύ των δύο μετάλλων, η προσρόφηση του Cu ήταν πιο έντονη σε σχέση με την προσρόφηση του Zn. Οι δείκτες εκρόφησης έδειξαν ότι ο Zn ήταν ευκολότερα εκροφούμενος σε σχέση με τον Cu (αυτό έδειξαν και το  $DTPA_{100}$  και το %Desorption). Αυτό επιβεβαιώνει ευρήματα από άλλες παρόμοιες εργασίες, δηλαδή ότι ο Zn είναι πιο ευκίνητο μέταλλο σε σύγκριση με τον Cu (π.χ., Shaheen *et al.*, 2014). Όταν τα εδάφη διαχωρίστηκαν σε όξινα και αλκαλικά, σε όλες τις παραμέτρους προσρόφησης τα αλκαλικά εδάφη έδειξαν μεγαλύτερες τιμές και για τον Cu και για τον Zn σε σχέση με τα όξινα, όπως παρατηρείται και σε άλλες εργασίες (π.χ., Rees *et al.*,

2014). Αυτό άλλωστε μπορούμε να το παρατηρήσουμε στα αντίστοιχα Σχήματα προσρόφησης για τον Cu και τον Zn (οι διαστάσεις του άξονα y διατηρήθηκαν ίδιες και στα δύο Σχήματα, για καλύτερη σύγκριση), όπου διακρίνουμε ότι το νέφος τιμών των δεδομένων προσρόφησης για τα αλκαλικά εδάφη είναι ψηλότερα σε σχέση με τα όξινα. Το εύρημα που συζητήθηκε προηγουμένως, ότι ο Cu προσροφήθηκε ισχυρότερα από τον Zn, επιβεβαιώθηκε και όταν έγινε ο διαχωρισμός μεταξύ όξινων και αλκαλικών εδαφών, εκτός του δείκτη  $q_{100}$  στα αλκαλικά εδάφη, ο οποίος ήταν παρόμοιος για τις δύο ομάδες εδαφών. Οι δύο δείκτες εκρόφησης δεν διέφεραν για τα δύο μέταλλα. Με άλλα λόγια φαίνεται ότι η εκρόφηση δεν μεταβλήθηκε σημαντικά για τα δύο μέταλλα στις δύο ομάδες εδαφών (όξινα και αλκαλικά). Αυτό δείχνει ότι ο Cu δημιουργεί ηλεκτροστατικούς δεσμούς με τις επιφάνειες των κolloειδών που είναι επαρκώς δυνατοί, σε τέτοιο βαθμό ώστε η προσρόφηση εξασθενεί και δύσκολα επηρεάζεται ακόμα και από το pH. Όσο αφορά τον Zn, η εκρόφησης του ήταν σημαντικά υψηλότερη στα αλκαλικά εδάφη σε σχέση με τα όξινα. Αυτό το εύρημα ήταν μάλλον μη αναμενόμενο. Οι Loganathan *et al.* (2012), σε εργασία ανασκόπησης της βιβλιογραφίας, μελέτησαν την προσρόφηση Cd (ένα μέταλλο με παρόμοια χημική συμπεριφορά με αυτή του Zn), και βρήκαν ότι με την αύξηση του εδαφικού pH, η προσρόφηση μειώνεται. Υπάρχουν δύο πιθανές εξηγήσεις για αυτό στη δική μας εργασία: (α) Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Zn προσροφώνται και άρα κρατούνται από τα αλκαλικά εδάφη σε σχέση με τα όξινα, και επειδή ο Zn έχει χαμηλή ικανότητα συγκράτησης ως ευκίνητο μέταλλο που είναι, η εκρόφησης του απέδωσε εξίσου μεγάλες συγκεντρώσεις, μεγαλύτερες από εκείνες που απέδωσαν τα όξινα εδάφη. (β) Η οργανική ουσία, μία σημαντική παράμετρος που είναι γνωστό ότι επιβραδύνει την εκρόφηση του Zn (Zahedifar *et al.*, 2012), ήταν σε χαμηλές συγκεντρώσεις, και έτσι ο προστατευτικός της ρόλος ήταν μάλλον λιγότερο σημαντικός.

Με σκοπό να μελετήσουμε με πιο ενδελεχή τρόπο την συμπεριφορά των δύο μετάλλων στην προσρόφηση, διεξάγαμε αναλύσεις συσχέτισης μεταξύ των δεικτών προσρόφησης και εκρόφησης ως ανεξάρτητων μεταβλητών από τη μία μεριά και των εδαφικών παραμέτρων ως εξαρτημένων μεταβλητών από την άλλη μεριά. Όταν εξετάσαμε όλα τα εδάφη, βρήκαμε ότι αν και ο Zn επηρεάστηκε από το pH, ο Cu δεν φάνηκε να έχει σημαντική συσχέτιση, σε αντίθεση με το αναμενόμενο. Τα προηγούμενα αποτελέσματα, ότι σε υψηλότερα pH η εκρόφηση Zn ήταν ταχύτερη, επιβεβαιώθηκε ( $R^2=0.383$ ), και αυτό επίσης ίσχυσε και για τον ( $R^2=0.458$ ). Η

περιεκτικότητα σε άργιλο είχε θετική επίδραση στην εκρόφιση Zn, παρόμοια όπως και με το pH. Αυτό φαίνεται να σημαίνει ότι η αιτία πίσω από το γεγονός ότι η εκρόφιση είναι υψηλότερη στα πιο αργιλώδη εδάφη, είναι παρόμοια με αυτήν της επίδραση του pH στην εκρόφιση: Ότι, δηλαδή, μεγαλύτερη εκρόφιση είναι πιθανότερη σε εδάφη που έχουν μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης κατιόντων, είτε αυτά είναι αλκαλικά είτε αργιλώδη. Υπάρχει μια επιπλέον ένδειξη ότι συμβαίνει αυτό από το γεγονός ότι το pH συσχετίστηκε σημαντικά και θετικά με την IAK ( $R^2=0.554$ ). Όσο αφορά τον OC, αυτό φαίνεται να επέδρασε στην προσρόφιση Zn ( $R^2=0.311$ ), όπως άλλωστε φάνηκε και από άλλες παρόμοιες εργασίες (Jalali and Moradi, 2013), αλλά δεν είχε σημαντική επίδραση στον Cu, σε αντίθεση με ευρήματα άλλων εργασιών (Shaheen *et al.*, 2013, σ. 52). Αυτό δείχνει ότι ο OC του εδάφους είναι ικανός να επηρεάζει την συγκράτηση του Cu μόνο όταν η συγκέντρωσή του είναι ανώτερη από κάποιο όριο, το οποίο σε αυτήν την εργασία, όπου έγινε χρήση εδαφών με χαμηλά ποσοστά OC δεν επιτεύχθηκε.

Όσο αφορά τα άμορφα οξείδια, το Al δεν φάνηκε να έχει καμιά σημαντική συσχέτιση με κανέναν δείκτη προσρόφισης ή εκρόφισης, και αυτό κατά πάσα πιθανότητα συνδέεται με το προηγούμενο εύρημά μας ότι τα οξείδια Al δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά στα διάφορα εδάφη. Όσο αφορά τα οξείδια Fe oxides, ούτε αυτά επέδρασαν στην προσρόφιση όπως φανερώνουν οι συσχετίσεις. Αυτό συμφωνεί με τους Covelo *et al.* (2007), οι οποίοι μέτρησαν την προσρόφιση μετάλλων (μεταξύ των οποίων και Cu και Zn) και την συσχέτισαν με συγκεκριμένες εδαφικές ιδιότητες. Βρήκαν ότι μόνο τα μέταλλα Pb και Cd επηρεάστηκαν από τα οξείδια Fe. Από την άλλη μεριά, τα οξείδια Fe συσχετίστηκαν σημαντικά και αρνητικά ( $R^2=0.278$ ) με την εκρόφιση Zn, δείχνοντας ότι όσο ψηλότερη η περιεκτικότητα των εδαφών σε οξείδια Fe, τόσο επιβραδύνεται η εκρόφιση Zn.

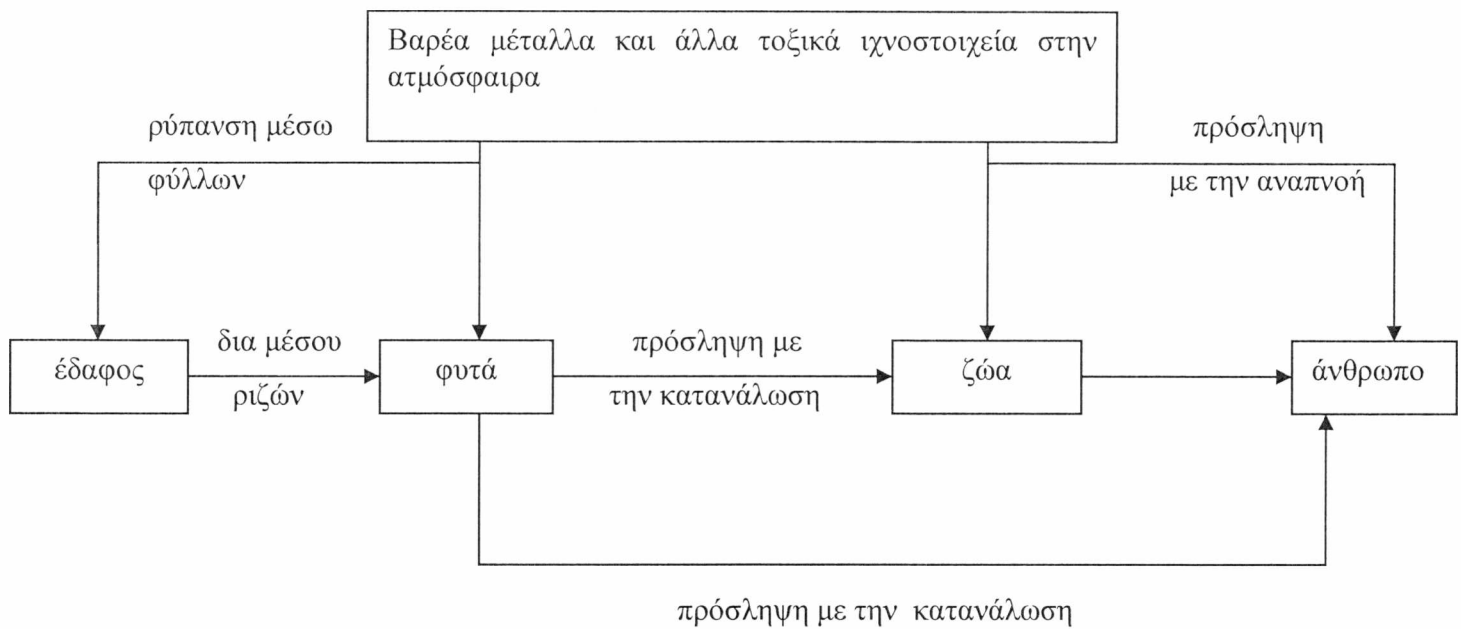
Συνολικά όσο αφορά τις συσχετίσεις παρατηρούμε ότι:

- Το pH παρουσιάζει σημαντική συσχέτιση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (IAK).
- Το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) παρουσιάζει σημαντική συσχέτιση με το DTPA 100 (Zn).
- Η άργιλος παρουσιάζει σημαντική συσχέτιση με την άμμο.

- Ο οργανικός άνθρακας (OC) δεν παρουσιάζει σημαντικές συσχετίσεις με κάποια εδαφική παράμετρο, παρά μόνο με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ).
- Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) έχει σημαντική συσχέτιση με το Kd-50.
- Τα οξείδια του σιδήρου (Fe ox) έχουν σημαντική συσχέτιση με το σύνολο των οξειδίων (Σ ox).
- Τα οξείδια του αργιλίου (Al ox) δεν παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση με καμία παράμετρο.
- Τα οξείδια του μαγγανίου (Mn ox) παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση μόνο με το σύνολο των οξειδίων (Σ ox).
- Το q<sub>100</sub> (Cu) παρουσιάζει σημαντική συσχέτιση με την % Desorption (Cu).

### Συμπεράσματα

- Η επίδραση του pH, αν και χωρίς αμφιβολία είναι η κυρίαρχη ανάμεσα στις υπόλοιπες εδαφικές παραμέτρους που επηρεάζουν την προσρόφηση και εκρόφιση μετάλλων, δεν είναι επαρκής για να εξηγήσει την συμπεριφορά των μετάλλων σε εδάφη με διαβάθμιση στην αντίδρασή τους, και ειδικά σε αυτά με χαμηλές περιεκτικότητες σε οργανική ουσία.
- Όπως ήταν αναμενόμενο, η προσρόφηση μετάλλων ήταν μεγαλύτερη στα αλκαλικά εδάφη σε σύγκριση με τα όξινα. Ωστόσο, τα αλκαλικά εδάφη απελευθέρωσαν ταχύτερα τα προσροφημένα μέταλλα.
- Ο Cu προσροφήθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τον Zn, δείχνοντας ότι είναι πιο δυσκίνητο μέταλλο στο εδαφικό περιβάλλον.



**Σχήμα 1.** Μεταφορά βαρέων μετάλλων σε άνθρωπο και ζώα (Πηγή: Ανδρέου και Κρουσταλλά, 2010).

Πηγές	Στοιχεία
Λιπάσματα	Cd, Pb, As
Ασβέστης	As, Pb
Εντομοκτόνα	Pb, As, Hg
Ιλύς βιολογικού καθαρισμού	Cd, Pb, As
Πότισμα	Cd, Pb, As
Κοπριά	As, Se

**Πίνακας 1.** Πηγές βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Πηγή: Καρτσωνάκη, 2006)

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	$1,35 \cdot 10^3$
Ca	400
K	380
Sr	8,10
Li	0,18
Al	0,01
Fe	0,01
Zn	0,01
Ni	0,0054
Cu	0,003
U	0,003
Mn	0,002
Co	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Cd	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$
Hg	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3 \cdot 10^{-5}$

**Πίνακας 2.** Όρια τοξικότητας βαρέων μετάλλων στη θάλασσα (Πηγή: html<sup>4</sup>).

Χημικό στοιχείο	Μακροχρόνια χρήση	Βραχυχρόνια χρήση
Αλουμίνιο	5	20
Αρσενικό	0,1	2
Βηρύλλιο	0,1	0,5
Κάδμιο	0,01	0,05
Χρώμιο	0,1	1
Κοβάλτιο	0,05	5
Χαλκός	0,2	5
Σίδηρος	5	20
Λίθιο	2,5	2,5
Μαγγάνιο	0,2	10
Νικέλιο	0,2	2
Σελήνιο	0,02	0,02
Βανάδιο	0,1	1
Ψευδάργυρος	2	10

**Πίνακας 3.** Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό άρδευσης (Πηγή: Κόλλια, 2011).



Μέταλλα	Μ Cl (mg/l)
Αντιμόνιο	0,006
Αρσενικό	0,010
Βάριο	2
Βηρύλλιο	0,004
Κάδμιο	0,005
Χρώμιο	0,1
Χαλκός	1,3
Μόλυβδος	0,0015
Υδράργυρος	0,002
Σελήνιο	0,05
Θάλλιο	0,002

**Πίνακας 4.** Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: Κόλλια, 2011).

Στοιχεία	Φαγώσιμα φυτά (mg g <sup>-1</sup> )
As	0.01-1,15
Bi	0,06
Cd	0,05-2
Hg	0,013-0,17
In	0,001
Pb	0,2-20
Sb	0,0001-0,2
Se	0,001-0,5
Te	0,013-0,35
Tl	0,03-0,3

**Πίνακας 5.** Μέσος όρος περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων στα φυτά σε φυσιολογικές συνθήκες (Πηγή: Καρτσωνάκη, 2006).

<b>Μέταλλα</b>	<b>Βιομηχανική δραστηριότητα</b>
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά
Χρώμιο και ενώσεις του	Τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, χρωστικές, ηλεκτρονικά,
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτέχνήματα
Οργανικός υδράργυρος	Εντοκτόνα
Ανόργανος υδράργυρος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χρώματα, φαρμακευτικά υλικά, χαρτί/χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις του	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, πολυμερή

**Πίνακας 6.** Χρήσεις βαρέων μετάλλων στη βιομηχανία (Πηγή: html<sup>1</sup>).

Έδαφος	pH	CaCO <sub>3</sub>	Άργιλος	Ίλύς	Άμμος	OC	ΙΑΚ	Fe ox	Al ox	Mn ox	Σ ox
1	5,4	0	31,6	41,6	26,8	0,80	9,93	78,8	16,0	48,9	143,7
2	5,21	0	33,6	46,8	19,6	0,93	8,45	74,6	18,9	66,7	160,2
3	7,31	3,78	29,6	42,8	27,6	1,11	29,5	60,6	57,6	43,7	161,9
4	6,51	0	31,6	34,8	33,6	0,78	11,41	71,7	21,1	54,2	147,0
5	6,16	0	29,6	23,6	46,8	0,38	5,69	67,7	18,2	72,6	158,5
6	7,41	2,34	37,6	37,6	24,8	1,55	39,5	61,4	12,7	14,2	88,3
7	7,17	0,4	29,6	39,6	30,8	1,16	11,17	72,8	14,5	23,6	110,8
8	4,82	0	19,6	35,6	44,8	0,64	7,80	46,0	31,5	37,9	115,4
9	6,38	0	26,8	32,0	41,2	0,60	16,61	57,2	13,7	23,6	94,5
10	7,29	0,85	27,6	30,0	42,4	0,75	10,53	58,2	18,2	37,0	113,4
11	5,45	0	35,6	37,6	26,8	1,20	12,28	37,5	40,0	29,8	107,3
12	7,42	8,9	41,6	40,0	18,4	0,74	25,5	42,3	26,6	23,1	92,0
13	7,62	9,84	39,6	30,0	30,4	1,13	25,37	22,9	23,1	14,5	60,5
14	7,51	2,83	30,8	38,8	30,4	0,51	17,06	26,2	22,6	5,9	54,7
15	7,54	4,03	52,8	34,0	13,2	1,65	34,69	20,8	12,0	13,3	46,1
16	7,98	0,24	23,6	46,8	29,6	0,65	29,54	32,0	21,7	15,1	68,9
17	7,53	1,58	32,8	44,0	23,2	1,25	33,29	49,4	11,3	22,2	83,0
18	6,44	0	29,6	20,8	49,6	0,83	16,61	47,7	20,4	17,9	86,0
19	7,44	1,9	29,6	30,8	39,6	2,06	31,5	61,5	12,4	37,0	111,0
20	7,07	0,32	33,6	32,8	33,6	1,15	19,43	66,2	11,3	22,0	99,5
21	5,69	0	29,6	37,6	32,8	0,83	9,19	61,4	16,0	30,1	107,5

Πίνακας 7.Αναλύσεις χαρακτηρισμού.

	pH	CaCO <sub>3</sub>	Άργιλος	Ίλύς	Άμμος	OC	ΙΑΚ	Fe ox	Al ox	Mn ox	Σ ox
<b>All</b>	6,73/	1,76/	32,21/	36,08/	31,71/	0,98/	19,29/	53,18/	20,95/	31,11/	105,24/
	0,21	0,62	1,50	1,49	2,10	0,09	2,27	3,82	2,40	3,90	7,46
<b>Acidic</b>	5,78/	0,00/	29,73/	34,49/	35,78/	0,78/	10,89/	60,29/	21,75/	42,40/	124,45/
	0,20	0,00	1,53	2,73	3,46	0,08	1,26	4,75	2,84	6,42	9,39
<b>Alkaline</b>	7,44/	1,08/	34,07/	37,27/	28,67/	1,14/	25,59/	47,85/	20,34/	22,65/	90,83/
	0,07	0,93	2,26	1,65	2,36	0,13	2,68	5,30	3,73	3,28	9,22

**Πίνακας 8.** Μέσοι όροι και Standard Deviation για τα όξινα και αλκαλικά εδάφη.

	pH	CaCO <sub>3</sub>	Αργίλος	Ιλύς	Άμμος	OC	ΙΑΚ	Fe ox	Al ox	Mn ox	Σ ox
<b>min</b>	4,82	0	19,6	20,8	13,2	0,38	5,69	20,77	11,35	5,93	46,10
<b>max</b>	7,98	9,84	52,8	46,8	49,6	2,06	39,50	78,77	57,60	72,59	161,92
<b>min- όξινα</b>	4,82	0	19,6	20,8	19,6	0,38	5,69	37,54	13,75	17,93	85,98
<b>max- όξινα</b>	6,51	0	35,6	46,8	49,6	1,20	16,61	78,77	40,00	72,59	160,19
<b>min- αλκαλικά</b>	7,07	0,24	23,6	30	13,2	0,51	10,53	20,77	11,35	5,93	46,10
<b>max- αλκαλικά</b>	7,98	9,84	52,8	46,8	42,4	2,06	39,50	72,77	57,60	43,70	161,92

Πίνακας 9. Ελάχιστες και μέγιστες τιμές για όξινα και αλκαλικά εδάφη.

Langmuir					Freundlich				
Έδαφος	$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	Error	N	K	$K_d$	$R^2$	Error
1	1250	0,013	0,891	0,054	0,849	19,47	11,57	0,979	0,146
2	454	0,184	0,976	0,568	0,399	92,83	13,35	0,985	0,059
3	1000	0,4	0,883	1,796	0,551	259,35	69,99	0,860	1,489
4	714	0,285	0,975	1,034	0,418	162,51	26,15	0,952	0,387
5	625	0,190	0,971	1,017	0,438	119,78	20,86	0,938	0,366
6	1250	0,363	0,662	2,495	0,544	315,57	93,96	0,802	2,337
7	588	0,5	0,994	0,900	0,349	176,52	20,45	0,946	0,285
8	588	0,175	0,991	0,325	0,546	87,05	18,24	0,865	0,984
9	526	0,301	0,985	0,790	0,370	135,23	16,33	0,992	0,041
10	833	0,375	0,965	1,108	0,482	207,20	32,66	0,912	5,715
11	434	0,298	0,996	0,271	0,397	100,78	15,35	0,964	0,172
12	1000	0,625	0,954	1,243	0,561	304,36	84,91	0,852	1,189
13	909	0,012	0,977	6,422	0,542	318,34	81,18	0,876	0,948
14	833	0,666	0,981	0,342	0,484	251,82	34,09	0,911	0,542
15	1000	0,769	0,982	0,561	0,572	335,19	95,13	0,857	1,011
16	434	0,522	0,994	0,683	0,324	138,54	14,92	0,902	0,327
17	833	1	0,997	0,374	0,490	290,13	61,21	0,863	0,954
18	384	0,240	0,997	0,134	0,411	80,92	13,42	0,886	0,597
19	909	0,785	0,992	0,623	0,505	287,40	57,03	0,885	0,829
20	555	0,642	0,996	0,478	0,365	170,64	19,71	0,393	0,314
21	454	0,226	0,983	0,798	0,371	106,07	14,49	0,996	0,014

**Πίνακας 10.** Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης ψευδαργύρου (Zn).

Langmuir					Freundlich				
Έδαφος	$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	Error	N	K	$K_d$	$R^2$	Error
1	400	2,777	0,998	0,901	0,292	164,02	26,67	0,887	0,740
2	666	0,576	0,983	1,024	0,378	204,31	48,88	0,965	0,207
3	5000	1	0,161	0,383	1,007	5543,70	544105	0,941	0,475
4	1111	0,818	0,937	0,415	0,767	28,04	25,52	0,902	6,073
5	416	0,685	0,976	1,771	0,252	169,31	15,67	0,923	0,367
6	2000	5	0,381	1,283	0,906	6018,66	8117,61	0,847	1,611
7	833	4	0,998	0,896	0,352	474,89	703,35	0,745	2,902
8	333	1,363	0,990	0,170	0,271	133,41	15,05	0,816	0,831
9	714	1,076	0,994	1,798	0,317	273,08	91,22	0,893	0,910
10	1250	4	0,669	5,234	0,594	1218,99	2630,34	0,902	6,741
11	625	0,516	0,988	0,491	0,394	177,21	42,35	0,912	0,577
12	1000	1,428	0,973	1,771	0,536	463,55	639,14	0,723	3,180
13	909	5,5	0,994	1,605	0,339	606,73	958,89	0,937	0,355
14	833	4	0,996	2,282	0,294	2,68	2,68	0,930	6,919
15	1000	3,333	0,985	0,778	0,462	655,39	951,07	0,829	6,906
16	909	1,833	0,996	0,628	0,438	401,23	341,88	0,850	0,967
17	20000	0,1	0,001	1,601	1,134	2777,15	212,84	0,811	1,725
18	526	1,187	0,994	2,570	0,219	242,82	34,87	0,863	0,916
19	769	6,5	0,998	1,758	0,272	468,49	775,54	0,855	0,866
20	909	0,354	0,889	3,067	0,488	231,20	230,03	0,728	2,747
21	625	0,280	0,982	1,154	0,390	148,32	32,62	0,960	5,798

Πίνακας 11. Τιμές των παραμέτρων προσρόφησης χαλκού (Cu).



	pH	CaCO <sub>3</sub>	Άργιλος	Άμμος	OC	ΙΑΚ	Fe ox	Al ox	Mn ox	Σ ox
pH	-	0,269*	0,100	0,057	0,112	0,553**	0,163	0,021	0,335*	0,310
CaCO <sub>3</sub>	-	-	0,340*	0,177	0,039	0,245*	0,286*	0,036	0,137	0,164
Άργιλος	-	-	-	0,495**	0,224*	0,210	0,126	0,025	0,070	0,138
Άμμος	-	-	-	-	0,130	0,213	0,047	0,001	0,041	0,043
OC	-	-	-	-	-	0,416*	0,002	0,027	0,057	0,040
ΙΑΚ	-	-	-	-	-	-	0,173	0,002	0,314*	0,273*
Fe ox	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,458*	0,660**
Al ox	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025	0,102
Mn ox	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,847** *
Σ ox	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

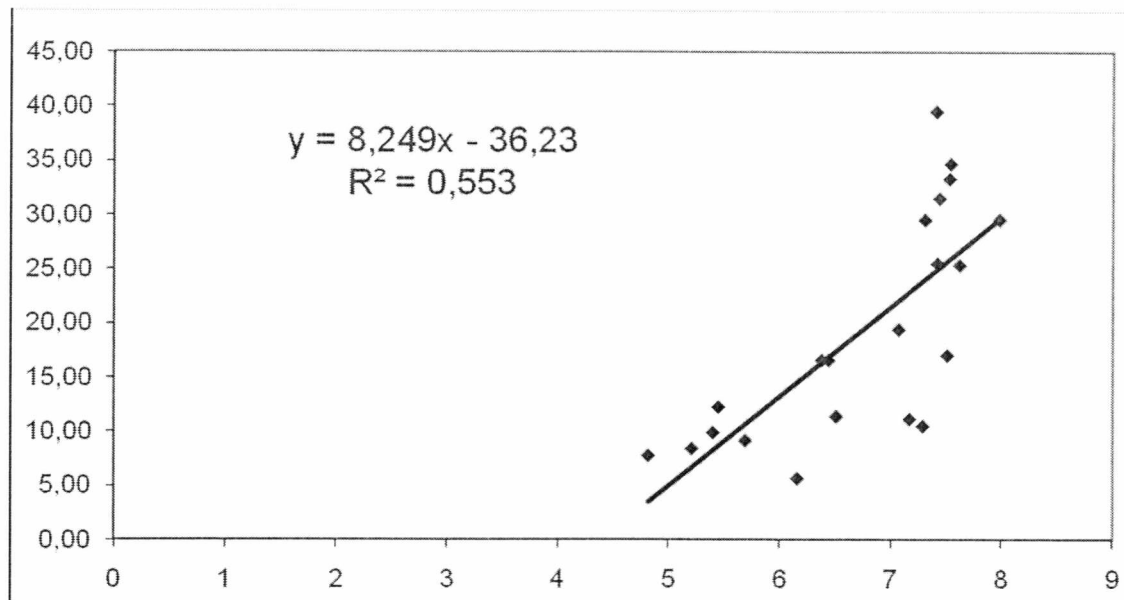
**Πίνακας 12.** Τιμές συσχέτισης μεταξύ εδαφικών παραμέτρων. \*Σημαντικό για  $p < 0.05$ . \*\*Σημαντικό για  $p < 0.01$ . \*\*\*Σημαντικό για  $p < 0.001$ .

	Cu					Zn				
	q 100	q max	K d-50	DTPA 100	% Desorption	q 100	q max	K d-50	DTPA 100	% Desorption
pH	0,497**	0,073	0,149	0,457*	0,380*	0,439*	0,133	0,382*	0,383*	0,373*
CaCO <sub>3</sub>	0,118	0,002	0,045	0,519**	0,034	0,508**	0,261*	0,614*	0,699**	0,661*
Άργιλος	0,103	0,001	0,024	0,230*	0,103	0,259*	0,197	0,473*	0,339*	0,303*
Άμμος	0,195	0,062	0,051	0,114	0,138	0,161	0,171	0,271*	0,215	0,212
OC	0,156	0,036	0,154	0,161	0,109	0,202	0,135	0,310	0,099	0,074
ΙΑΚ	0,339*	0,160	0,355*	0,464*	0,180	0,443*	0,261*	0,643**	0,363*	0,320*
Fe ox	2E-05	0,001	0,007	0,094	3E-05	0,081	7E-05	0,164	0,277*	0,266*
Al ox	0,005	0,002	0,038	0,006	0,0	0,0	0,0	0,002	0,013	0,011
Mn ox	0,066	0,011	0,024	0,053	0,080	0,082	0,009	0,135	0,180	0,164
Σ ox	0,013	0,008	0,0	0,093	0,023	0,085	0,003	0,147	0,206	0,194

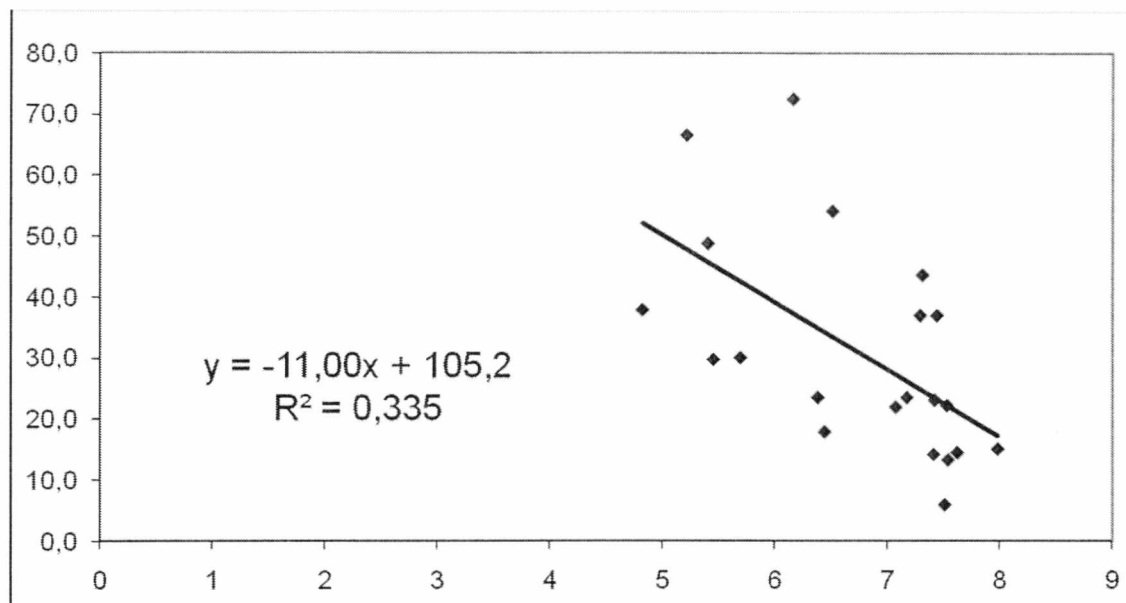
**Πίνακας 13.** Τιμές συσχέτισης μεταξύ παραμέτρων προσρόφησης και εδαφικών ιδιοτήτων. \*Σημαντικό για  $p < 0.05$ . \*\*Σημαντικό για  $p < 0.01$ . \*\*\*Σημαντικό για  $p < 0.001$ .

		Cu					Zn				
		q <sub>100</sub>	q <sub>max</sub>	K <sub>d-50</sub>	DTPA A 100	% Desorption	q <sub>100</sub>	q <sub>max</sub>	K <sub>d-50</sub>	DTPA 100	% Desorption
Cu	q <sub>100</sub>	-	0.057	0.383*	0.265*	0.775**	0.352*	0.133	0.317*	0.218	0.207
	q <sub>max</sub>	-	-	0.076	0.073	0.029	0.088	0.026	0.073	0.0	2E-05
	K <sub>d-50</sub>	-	-	-	0.149	0.155	0.321*	0.334*	0.375*	0.129	0.098
	DTPA 100	-	-	-	-	0.041	0.804	0.468*	0.721**	0.677**	0.656**
	% Desorption	-	-	-	-	-	0.093	0.006	0.094	0.068	0.067
Zn	q <sub>100</sub>	-	-	-	-	-	-	0.681**	0.84***	0.749**	0.685**
	q <sub>max</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0.517	0.456**	0.416*
	K <sub>d-50</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.687**	0.605**
	DTPA 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.987***
	% Desorption	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

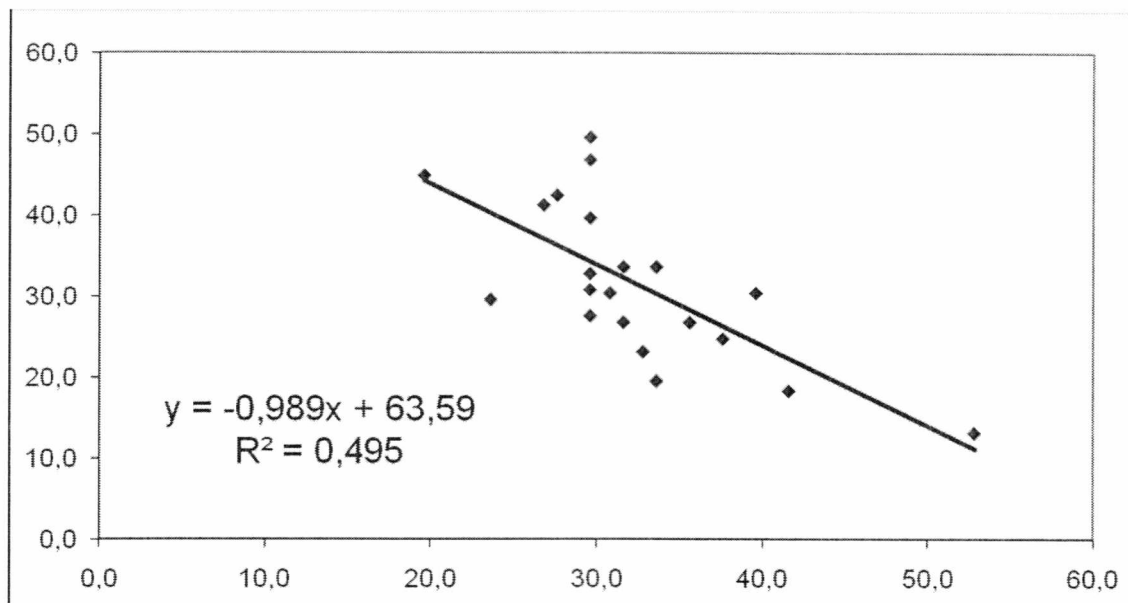
**Πίνακας 14.** Τιμές συσχέτισης μεταξύ διαφόρων παραμέτρων προσρόφησης και εκρόφησης. \*Σημαντικό για  $p < 0.05$ . \*\*Σημαντικό για  $p < 0.01$ . \*\*\*Σημαντικό για  $p < 0.001$ .



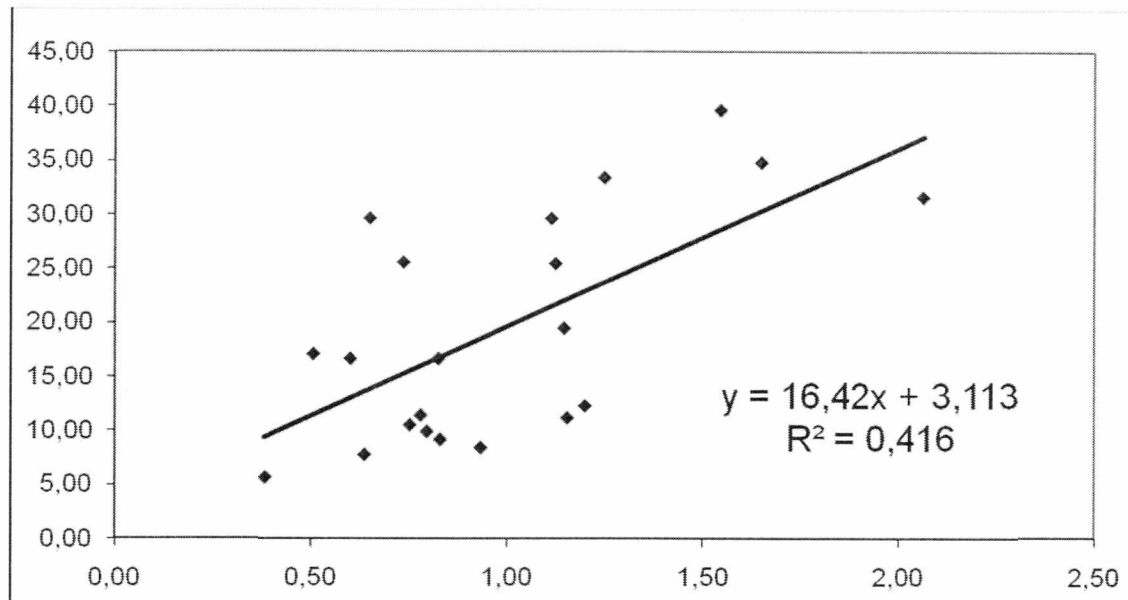
**Σχήμα 2.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - ΙΑΚ. Σημαντικό για  $p < 0,01$ .



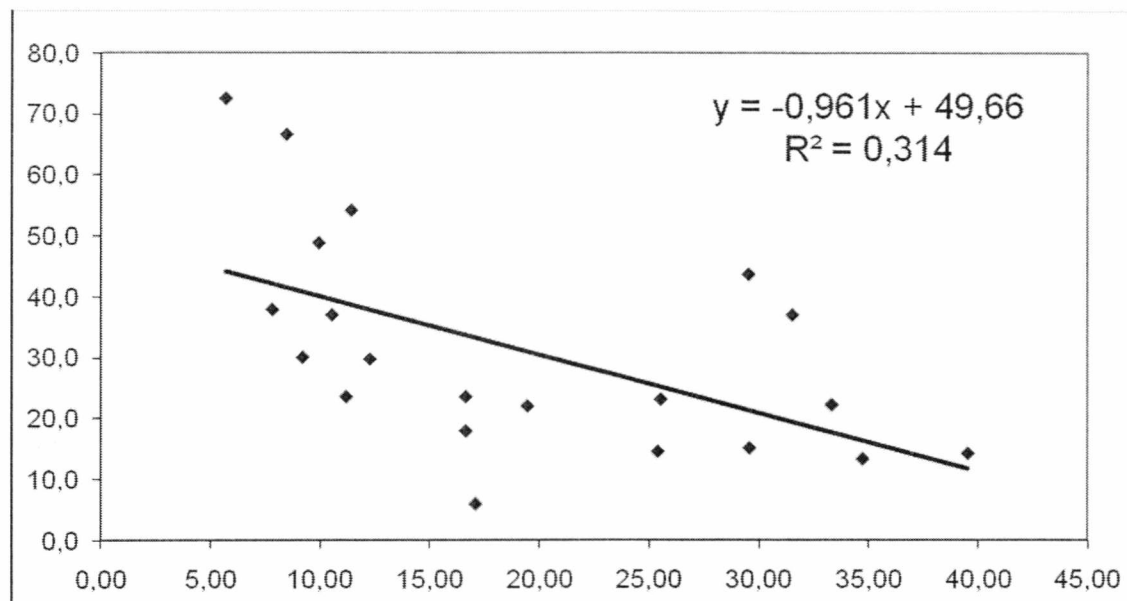
**Σχήμα 3.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - Mn ox. Σημαντικό για  $p < 0.05$ .



**Σχήμα 4.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - Άμμος. Σημαντικό για  $p < 0.01$ .

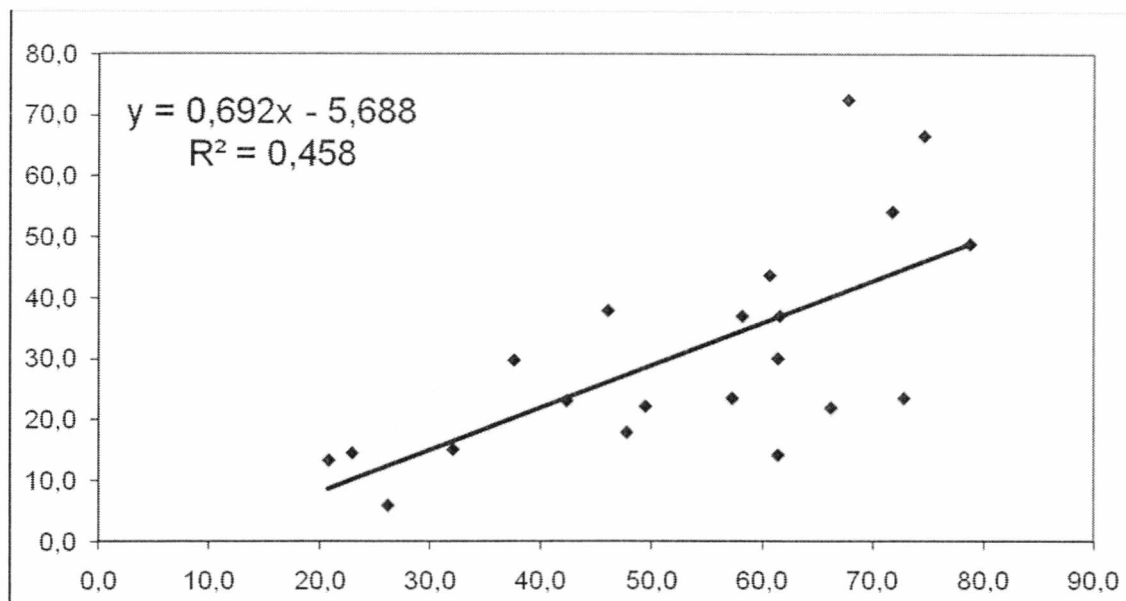


**Σχήμα 5.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων OC - ΙΑΚ. Σημαντικό για  $p < 0,01$ .

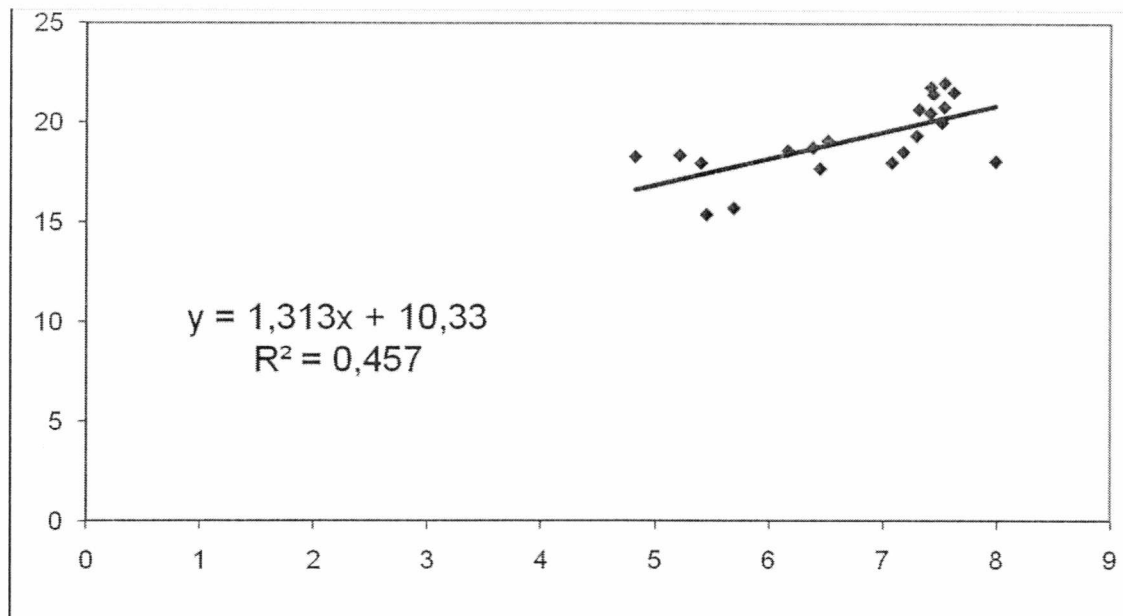


Σχήμα 6. Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων ΙΑΚ - Μη οκ. Σημαντικό για  $p < 0.05$ .

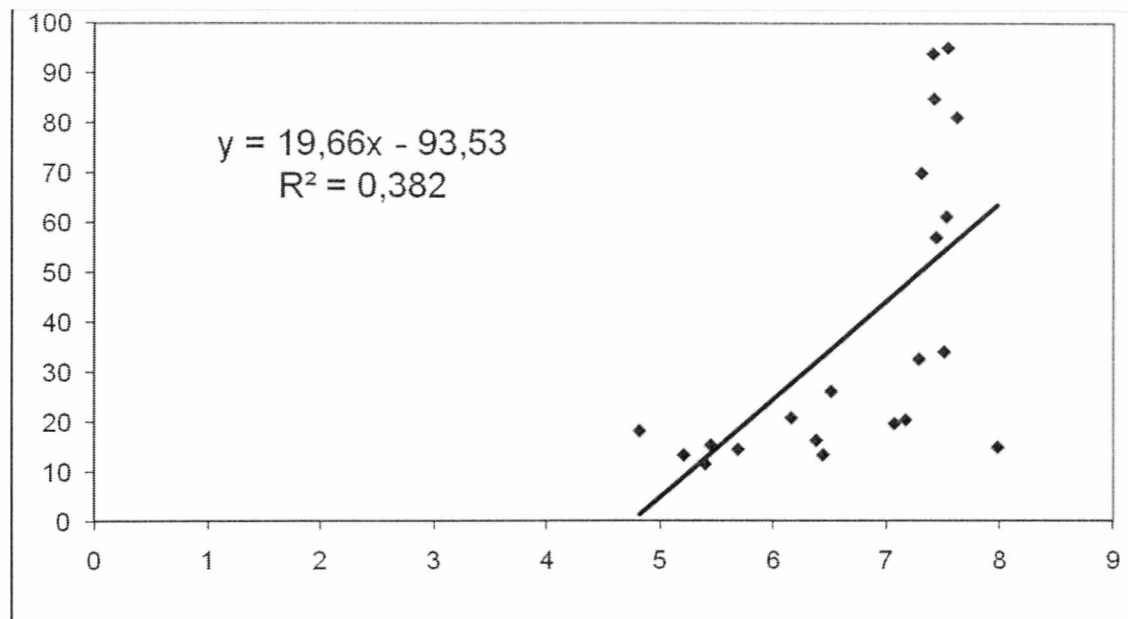




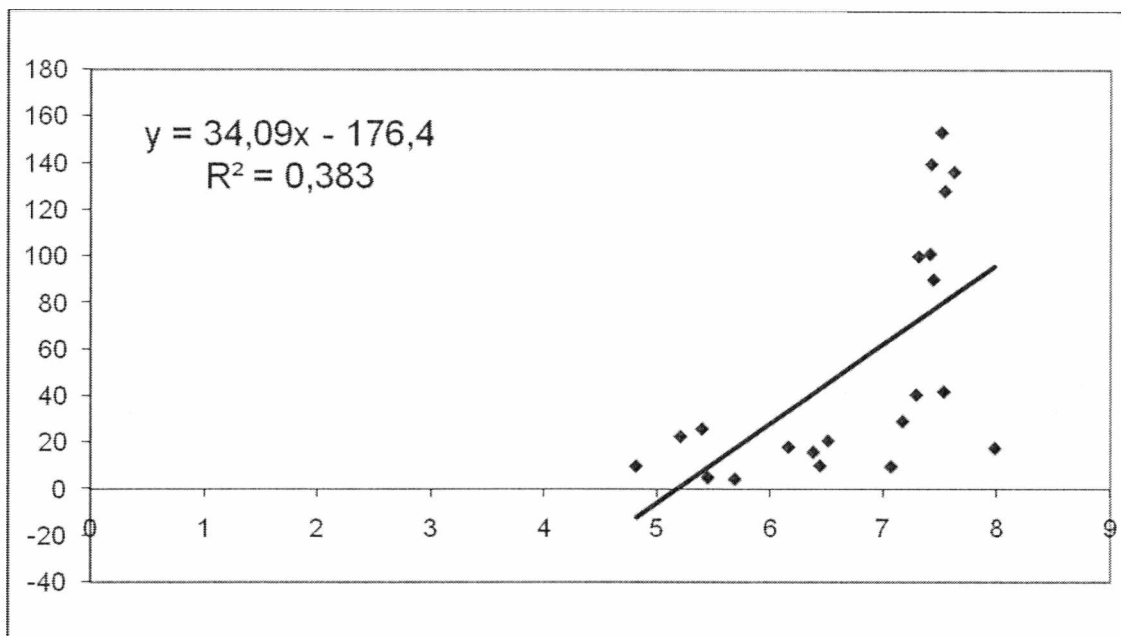
**Σχήμα 7.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Fe ox - Mn ox. Σημαντικό για  $p < 0,01$ .



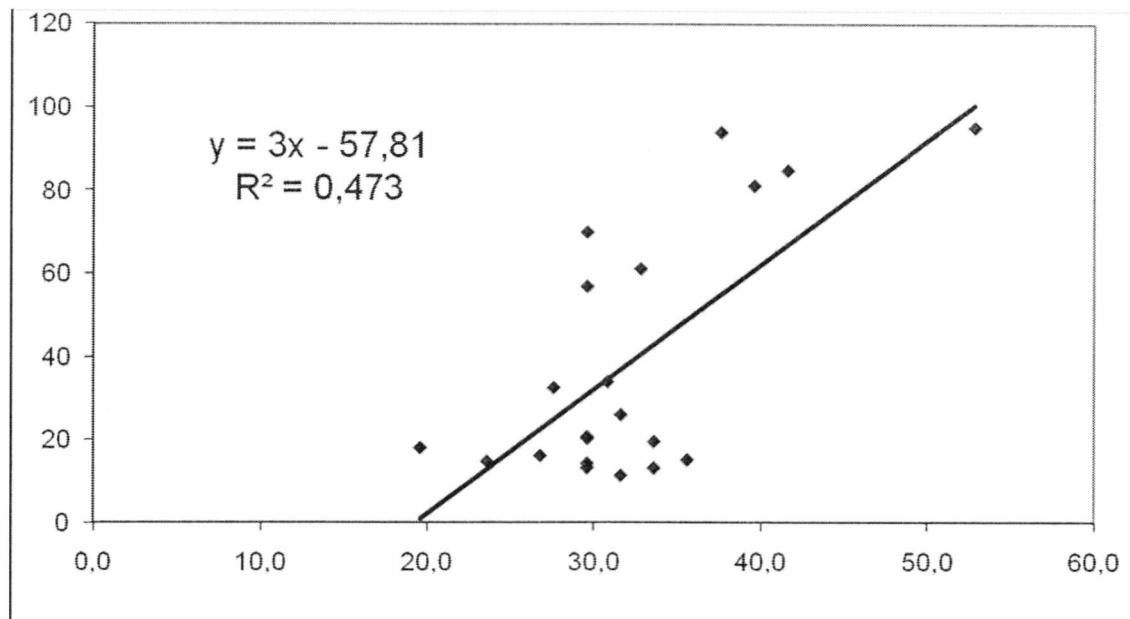
**Σχήμα 8.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - DTPA 100 (Cu). Σημαντικό για  $p < 0.01$ .



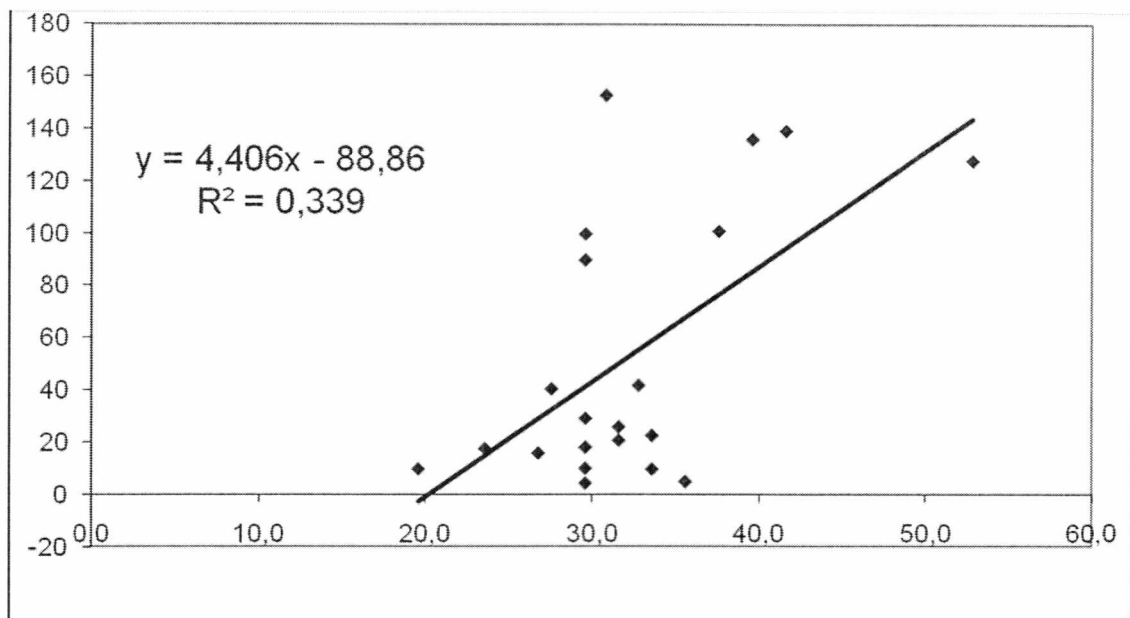
**Σχήμα 9.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0.05$ .



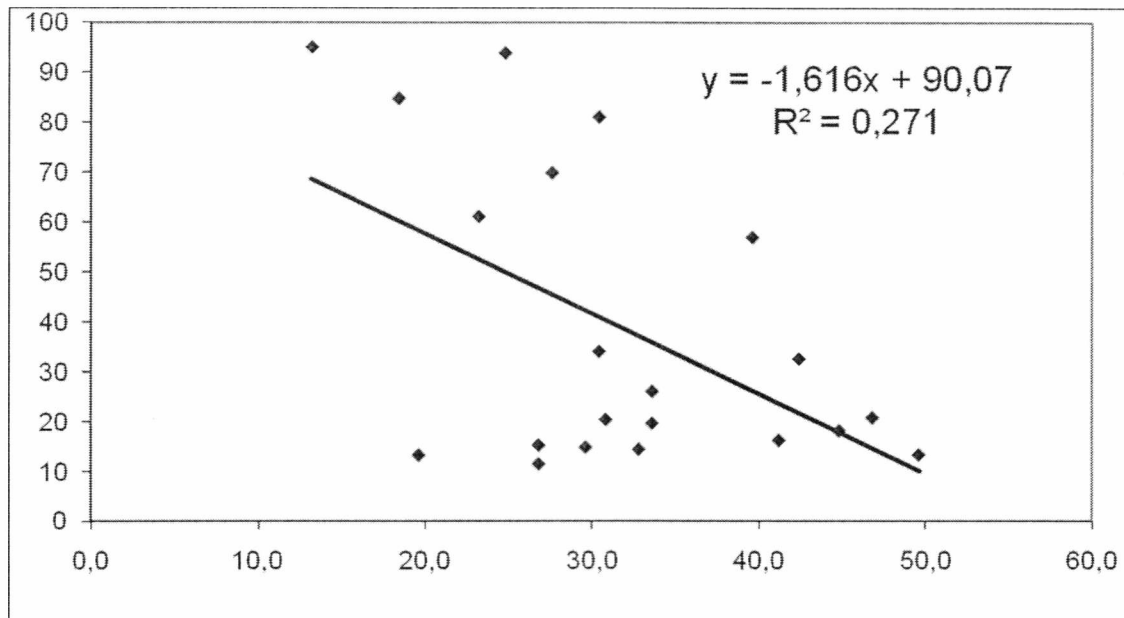
**Σχήμα 10.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων pH – DTPA. Σημαντικό για  $p < 0.05$ .



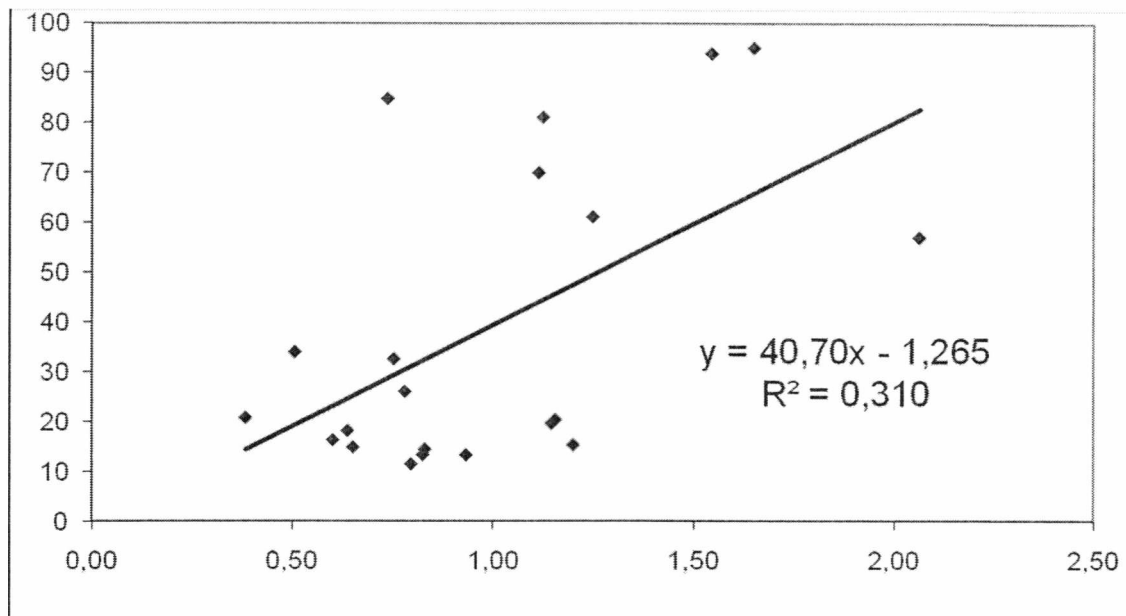
**Σχήμα 11.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0.01$ .



**Σχήμα 12.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άργιλος - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0,05$ .

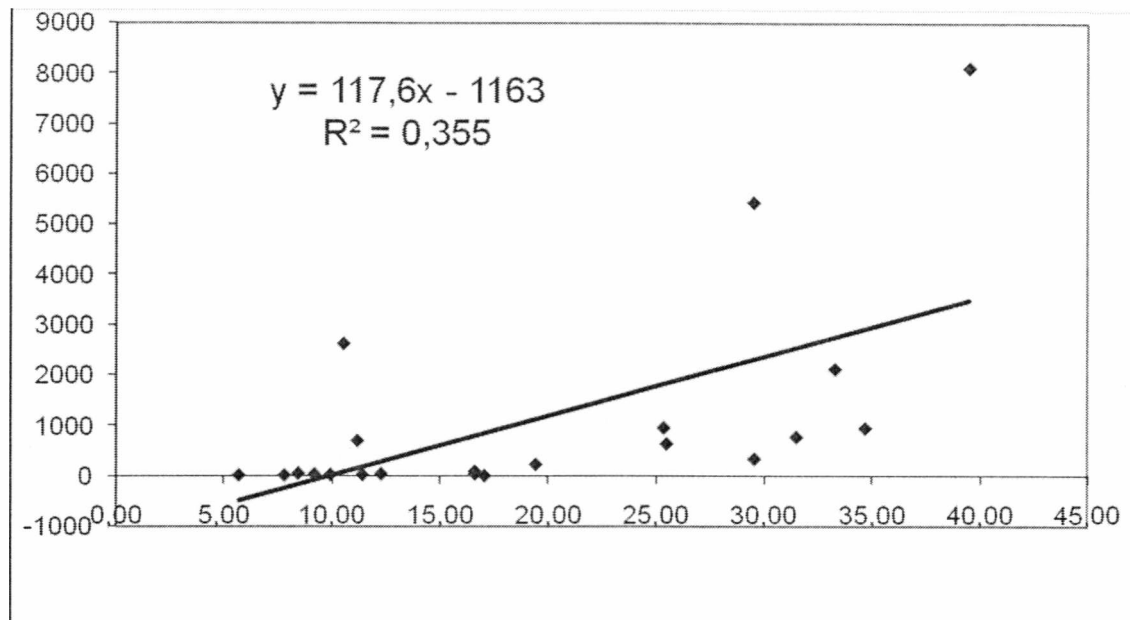


**Σχήμα 13.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Άμμος - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0,05$ .

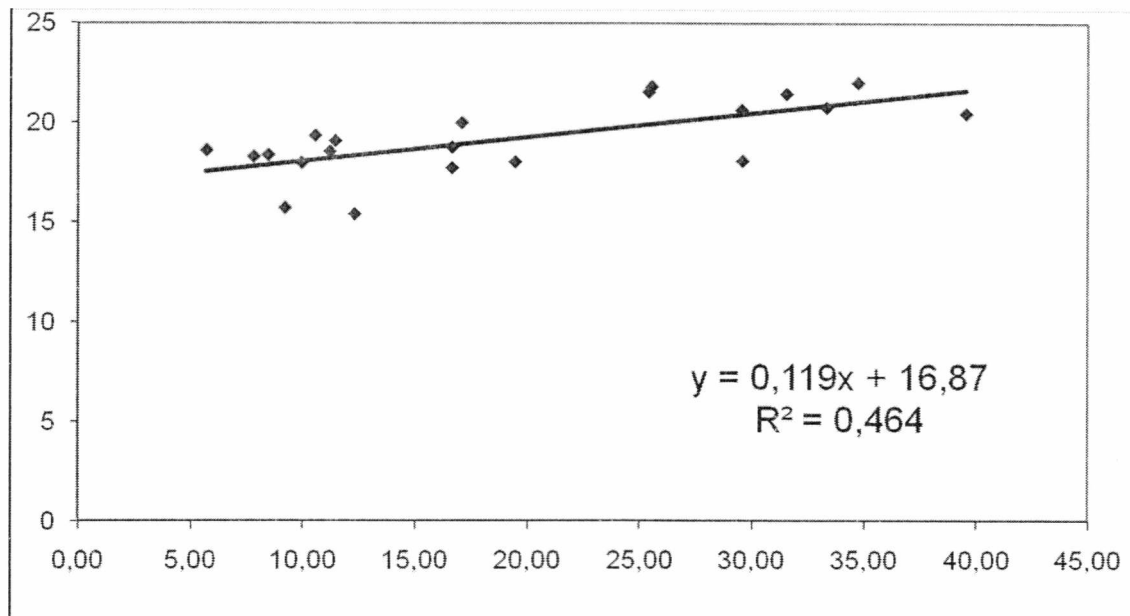


**Σχήμα 14.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων OC - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0,05$ .

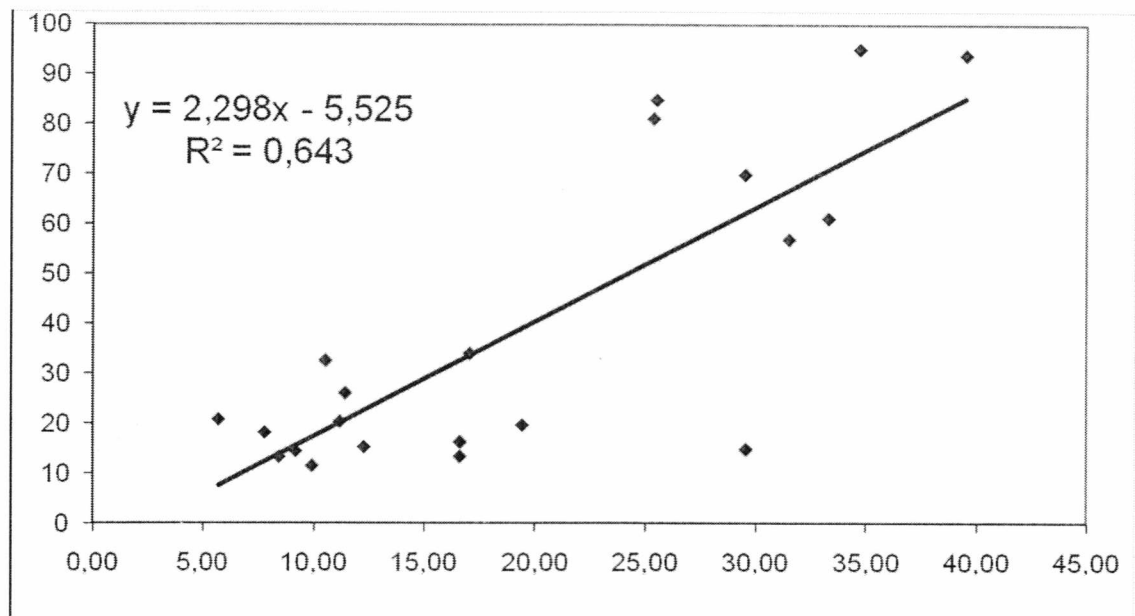




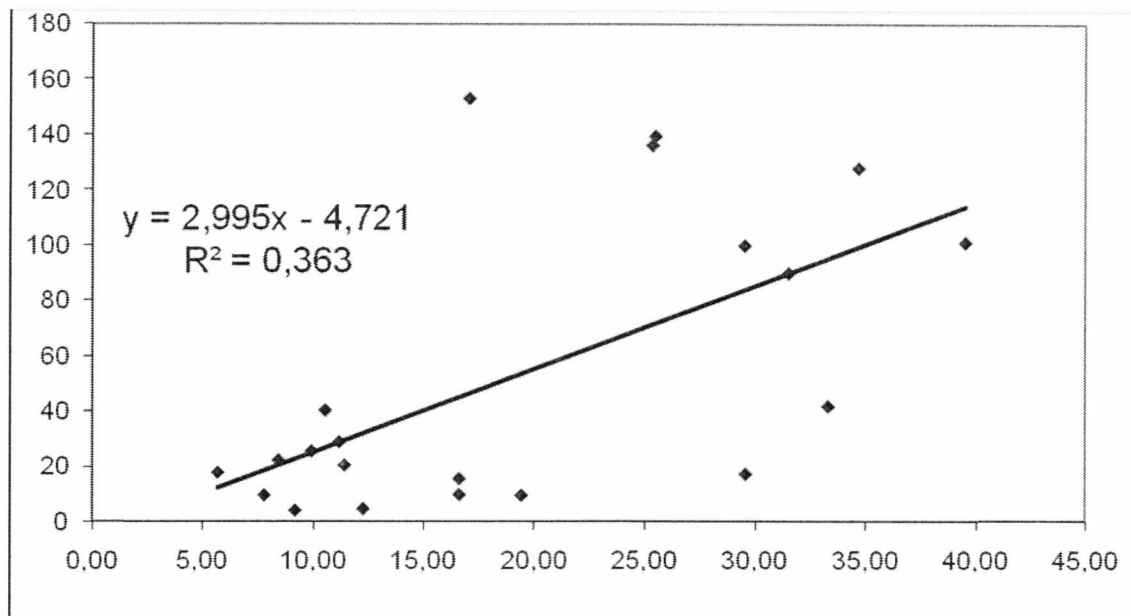
Σχήμα 15. Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων ΙΑΚ - Kd-50 (Cu). Σημαντικό για  $p < 0.05$ .



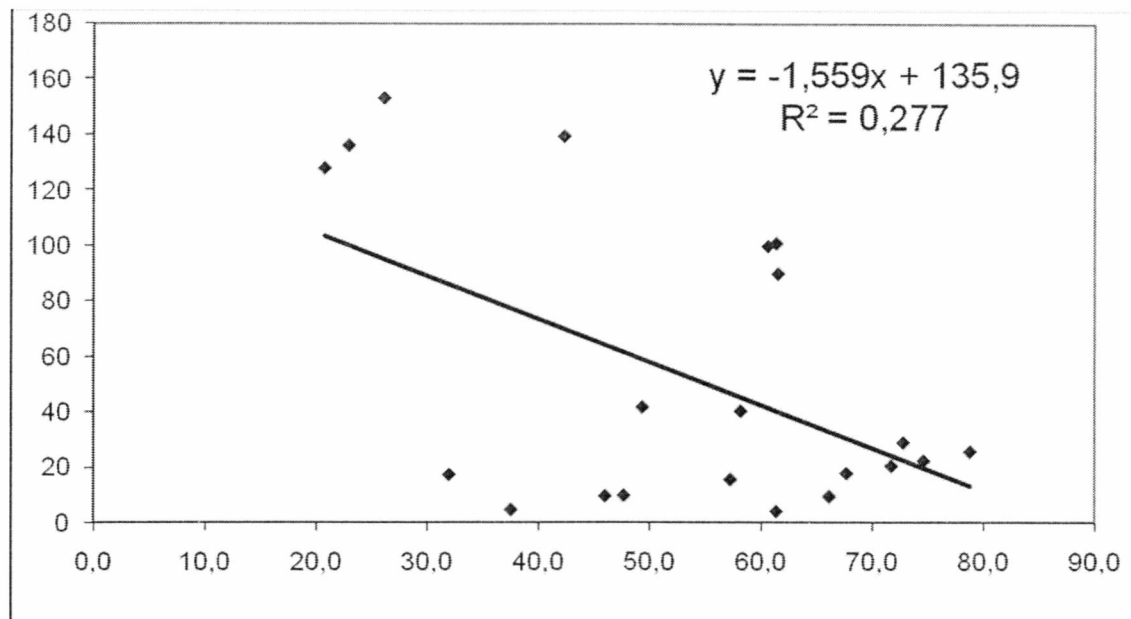
**Σχήμα 16.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - DTPA 100 (Cu). Σημαντικό για  $p < 0.01$ .



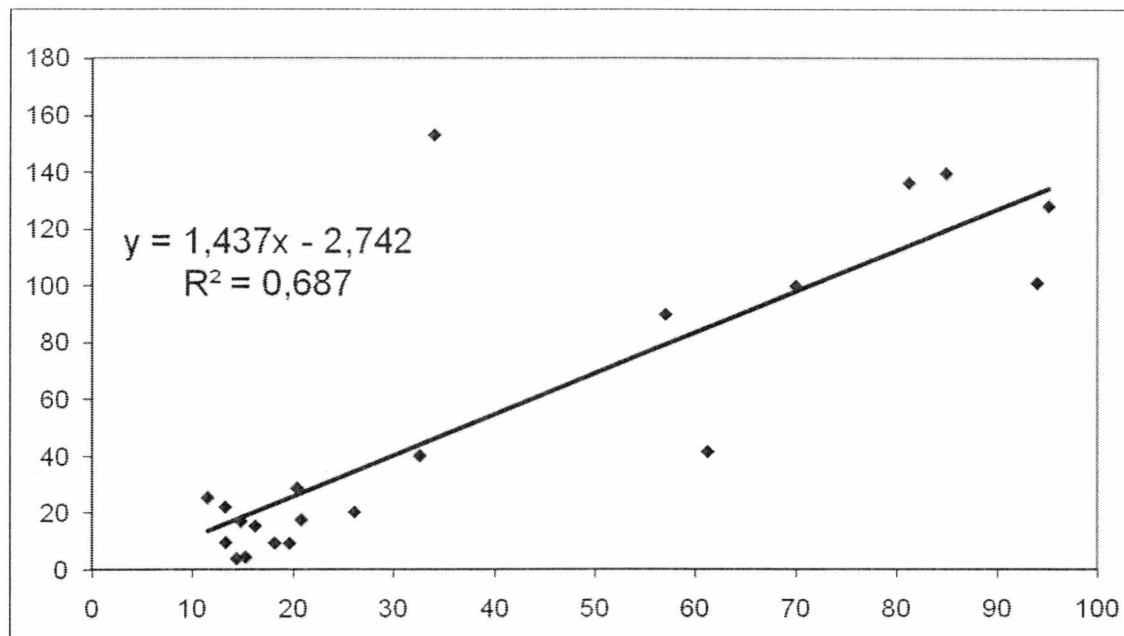
**Σχήμα 17.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων ΙΑΚ - Kd-50 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0,01$ .



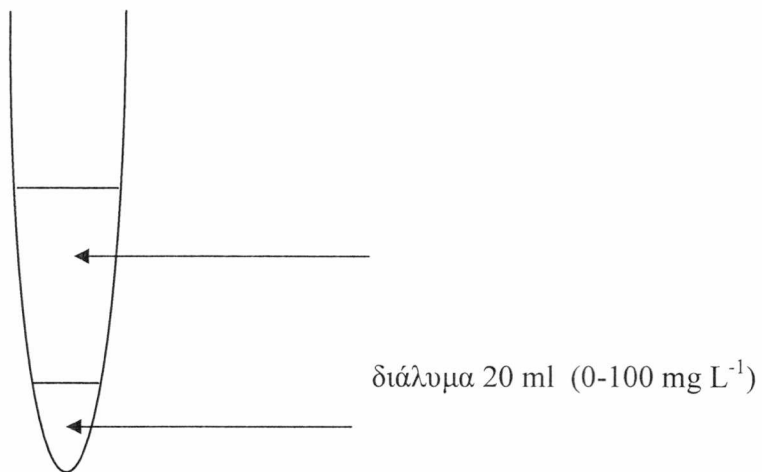
**Σχήμα 18.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων IAK - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0,05$ .



**Σχήμα 19.** Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Fe ox - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0.05$ .



Σχήμα 20. Συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων Kd-50 (Zn) - DTPA 100 (Zn). Σημαντικό για  $p < 0.01$ .



έδαφος (2 g)

**Σχήμα 21.** Σχηματική παρουσίαση του φιαλιδίου τύπου falcon των 50 ml όπου έγινε το πείραμα προσρόφησης.

## Βιβλιογραφία

### Ξενογλώσση βιβλιογραφία

Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140, 308-315.

Jalali, M., and Moradi, F. 2013. Competitive sorption of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in polluted and unpolluted calcareous soils. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 8831-8846.

Loganathan, P., Vignesswaran, S., Kandasamy, J., and Naidu, R. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 489-533.

Rees, F., Simonnot, M.O., and Morel, J.L. 2014. Short-term effects of biochar on heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science* 65, 149-161.

Shaheen, S.M. 2009. Sorption and liability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma* 153, 61-68.

Shaheen, S.M., Tsadilas, C.D., and Rinklebe, J. 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 201-202, 43-56.

Shaheen, S.M., Shams, M.S., Ibrahim, S.M., Elbehiry, F.A., Antoniadis, V., and Hooda, P. 2014. Stabilization of sewage sludge by using various by-products: Effects on soil properties, biomass production, and bioavailability of copper and zinc. *Water, Air and Soil Pollution* 225:2014 (article number). DOI 10.1007/s11270-014-2014-x354.



Zahedifar, M., Karimian, N., and Yasrebi, J. 2012. Influence of applied zinc and organic matter on zinc desorption kinetics in calcareous soils. Archives of Agronomy and Soil Science 58, 169-178.

Wisawaripat, W., Kheoruenromne, I., Suddhiprakarn, A., and Gilkes, R.J. 2010. Surface charge characteristics of variable charge soils in Thailand. Australian Journal of Soil Research 48, 337-354.

#### Ελληνική βιβλιογραφία

Αναλογίδης Α.Δ. 2007. Τα Μικροθρεπτικά Στοιχεία στο Αγροτικό Σύστημα. Εκδόσεις Αγροτύπος Α.Ε.

Καρτσωνάκη, Μ. 2006. Επίδραση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής οργανικών υλικών. Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Κρουσταλά, Α. 2010. Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn). Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.

Κόλλια, Σ. 2009. Διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με εφαρμογή κατακρήμνισης, προσρόφησης και διήθησης. Τα υπό εξέταση μέταλλα είναι κατά κύριο λόγο ο μόλυβδος (Pb) και ο χαλκός (Cu). Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.

Μήτσιος Κ.Ι. 2004. Γονιμότητα Εδαφών, Εκδόσεις Zymel.

Μήτσιος Κ.Ι. 2001. Εδαφολογία, Εκδόσεις Zymel.

#### Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο

[1] <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html>

[2] html<sup>2</sup> <http://www.katohika.gr/2014/04/-dilitiriasi-apo-varea-metalla.html>

[3] html<sup>3</sup> <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html>)

[4] html<sup>4</sup> [http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4849/3/kollias\\_heavymetals.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4849/3/kollias_heavymetals.pdf)

[5]html<sup>5</sup>

<http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse2/steg/fp/2006/Kartsonaki/attacheddocument/2006Kartsonaki.pdf>

[6]html<sup>6</sup>

<http://www.aegean.gr/environment/antoniadis/courses/SoilScience/PowerPoint/SoilContamination.ppt>

[7] html<sup>7</sup>

<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/2486/ANDREOY.pdf?sequence=1>



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000123114