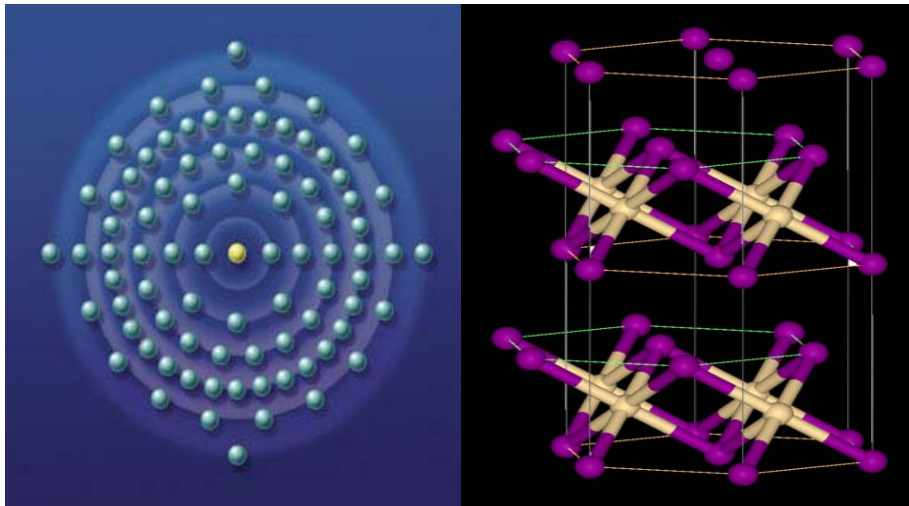




*Χωρική κατανομή του Pb και του Cd σε εδαφικά και φυτικά δείγματα από πάρκα και νησίδες της πόλης των Χανίων*



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΪΔΑ ΕΥΑΝΘΙΑ (395) – ΣΩΤΗΡΙΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ (412)**



***Χωρική κατανομή του Pb και του Cd σε εδαφικά και φυτικά  
δείγματα από πάρκα και νησίδες της πόλης των Χανίων***

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΪΔΑ ΕΥΑΝΘΙΑ (395) – ΣΩΤΗΡΙΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ (412)**

**Επιβλέπων :**

**Δρ Γ Σταυρουλάκης  
Καθηγητής**

**Παπαφιλιππάκη Ανδρονίκη (MSc)  
Εργαστηριακός Συνεργάτης**

**Επιτροπή Αξιολόγησης:**

**Μαυροκεφαλίδου Ελένη  
Εργαστηριακός Συνεργάτης**

**Ημερομηνία παρουσίασης: 20 – 3- 2009**

**Αύξων Αριθμός Πτυχιακής Εργασίας : 28**

| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ</b>                                                                       | <b>Σελ.</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Πρόλογος .....                                                                                       | 4           |
| <br><b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup></b>                                                                    |             |
| <b>1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</b>                                             |             |
| 1.1 Γενικά.....                                                                                      | 5           |
| 1.1.1 Ατμόσφαιρα.....                                                                                | 7           |
| 1.1.2 Νερό.....                                                                                      | 12          |
| 1.1.3 Έδαφος.....                                                                                    | 14          |
| 1.1.4 Φυτά.....                                                                                      | 16          |
| <b>1.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</b>                                                                             |             |
| 1.2.1 Μόλυβδος                                                                                       |             |
| 1.2.1.1 Γενικά.....                                                                                  | 19          |
| 1.2.1.2 Ο Μόλυβδος στην ατμόσφαιρα.....                                                              | 19          |
| 1.2.1.3 Ο Μόλυβδος στο έδαφος.....                                                                   | 20          |
| 1.2.1.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με Μόλυβδο και χημική<br>συμπεριφορά του Μόλυβδου στο έδαφος..... | 21          |
| 1.2.1.5 Ο Μόλυβδος στα φυτά.....                                                                     | 22          |
| 1.2.1.6 Η τοξικότητα του Μόλυβδου στα φυτά.....                                                      | 22          |
| 1.2.1.7 Βιοδιαθεσιμότητα του Μόλυβδου.....                                                           | 22          |
| 1.2.1.8 Οι επιπτώσεις του Μόλυβδου στον άνθρωπο.....                                                 | 23          |
| 1.2.2 Κάδμιο                                                                                         |             |
| 1.2.2.1 Γενικά .....                                                                                 | 24          |
| 1.2.2.2 Το Κάδμιο στην ατμόσφαιρα.....                                                               | 24          |
| 1.2.2.3 Το Κάδμιο στο έδαφος.....                                                                    | 25          |
| 1.2.2.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με Κάδμιο και χημική<br>συμπεριφορά του Καδμίου στο έδαφος.....   | 25          |
| 1.2.2.5 Το Κάδμιο στα φυτά.....                                                                      | 26          |
| 1.2.2.6 Η τοξικότητα του Καδμίου στα φυτά.....                                                       | 26          |
| 1.2.2.7 Βιοδιαθεσιμότητα του Καδμίου.....                                                            | 27          |
| 1.2.2.8 Οι επιπτώσεις του Καδμίου στον άνθρωπο .....                                                 | 27          |
| <br><b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup></b>                                                                    |             |
| <b>2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ</b>                                                                     |             |
| 2.1 Γενικά.....                                                                                      | 29          |
| 2.2 Γεωλογία της περιοχής.....                                                                       | 30          |
| 2.3 Κλίμα.....                                                                                       | 33          |
| <br><b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup></b>                                                                    |             |
| <b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b>                                                                 |             |
| 3.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία εδαφικών<br>και φυτικών δειγμάτων.....                            | 35          |
| 3.2 Εργαστηριακές Αναλύσεις                                                                          |             |
| 3.2.1 Μηχανική Ανάλυση Εδάφους-Μέθοδος Βουγιούκου.....                                               | 36          |
| 3.2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....                                                                     | 38          |
| 3.2.2.1 Παρασκευή Πάστας Κορεσμού .....                                                              | 38          |
| 3.2.3 Προσδιορισμός pH από πάστα 1:1.....                                                            | 40          |
| 3.2.4 Οργανική Ουσία.....                                                                            | 40          |
| 3.2.4.1 Μέθοδος Walkley – Black.....                                                                 | 41          |

|         |                                                                    |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.5   | Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο.....                                   | 42 |
| 3.2.5.1 | Μέθοδος του Ασβεστόμετρου- Μέθοδος Bernard .....                   | 42 |
| 3.2.6   | Αφομοιώσιμος Φώσφορος.....                                         | 43 |
| 3.2.6.1 | Μέθοδος Olsen.....                                                 | 44 |
| 3.2.7   | Ανταλλάξιμα Κατιόντα .....                                         | 46 |
| 3.2.7.1 | Μέθοδος Οξικού Αμμωνίου.....                                       | 46 |
| 3.2.8   | Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K.).....                       | 50 |
| 3.2.8.1 | Μέθοδος Προσδιορισμός της I.A.K.....                               | 50 |
| 3.2.9   | Προσδιορισμός αφομοιώσιμων μορφών Βαρέων Μετάλλων με<br>DTPA ..... | 52 |
| 3.2.10  | Προσδιορισμός ολικών μορφών Βαρέων Μετάλλων.....                   | 53 |
| 3.2.11  | Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στους Φυτικούς Ιστούς.....           | 54 |

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

|       |                                               |    |
|-------|-----------------------------------------------|----|
| 4.    | Αποτελέσματα Συζήτησης                        |    |
| 4.1   | Μηχανική Ανάλυση.....                         | 56 |
| 4.2   | Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....                    | 58 |
| 4.3   | pH 1:1.....                                   | 59 |
| 4.4   | Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο.....              | 60 |
| 4.5   | Αφομοιώσιμος Φώσφορος.....                    | 61 |
| 4.6   | Οργανική Ουσία.....                           | 62 |
| 4.7   | I.A.K.....                                    | 63 |
| 4.8   | Ανταλλάξιμα Κατιόντα.....                     | 64 |
| 4.8.1 | Ανταλλάξιμο Νάτριο.....                       | 64 |
| 4.8.2 | Ανταλλάξιμο Κάλιο.....                        | 65 |
| 4.8.3 | Ανταλλάξιμο Ασβέστιο.....                     | 66 |
| 4.8.4 | Ανταλλάξιμο Μαγνήσιο.....                     | 67 |
| 4.9   | Ολικές Μορφές Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος..... | 68 |
| 4.10  | Αφομοιώσιμες Μορφές Βαρέων Μετάλλων.....      | 73 |
| 4.11  | Βαρέα Μέταλλα στα Φυτά.....                   | 81 |

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

|  |                        |    |
|--|------------------------|----|
|  | Συμπεράσματα.....      | 83 |
|  | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....      | 84 |
|  | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ..... | 87 |

## **Ευχαριστίες**

Θέλουμε να ευχαριστήσουμε την καθηγήτρια μας κα. Ανδρονίκη Παπαφιλιππάκη για την πολύτιμη συνεργασία της και την συνεισφορά της στην ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών της πτυχιακής μας εργασίας. Επίσης θέλουμε να ευχαριστήσουμε και τον καθηγητή μας κ. Γεώργιο Σταυρουλάκη για την ιδιαίτερη συνεργασία του.

## Πρόλογος

Η εργασία που ακολουθεί έχει ως σκοπό την εκτίμηση της ρύπανσης που έχουν υποστεί τα εδάφη και τα φυτά της πόλης των Χανίων από τα βαρέα μέταλλα Μόλυβδου και Καδμίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι του 2007 σε σημεία που βρίσκονται κοντά σε δρόμους με υψηλή κυκλοφορία οχημάτων.

Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών και Εδαφικών Πόρων του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Παραρτήματος Χανίων του Τεχνολογικού εκπαιδευτικού ιδρύματος Κρήτης.

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται η ρύπανση από βαρέα μέταλλα στο νερό, στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στα φυτά και ακολουθεί αναλυτική αναφορά για τον Μόλυβδο και το Κάδμιο και στις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της περιοχής μελέτης με στοιχεία μορφολογικά, γεωλογικά, μετεωρολογικά καθώς και στατιστικά που αφορούν την πόλη των Χανίων.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία λήψης των δειγμάτων εδάφους και φυτικών ιστών και η επεξεργασία τους ώστε να μπορούν να γίνουν οι αναλύσεις, καθώς και οι μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν ώστε να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και η επιβάρυνση των εδαφικών και φυτικών δειγμάτων από τα βαρέα μέταλλα Μόλυβδου και Καδμίου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους, που προκύπτουν στην παρούσα μελέτη.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται εξαγωγή συμπερασμάτων με βάση τα αποτελέσματα.

## Preface

The work that follows has as aim the estimate of pollution that they have suffered the soil and the plants of city of Chania from the heavy metals of Lead and Cadmium. The sampling was realised the summertime 2007 in points that are found near streets with high circulation of vehicles.

The analysis made in the laboratory Quality Control of Water and soil resources of the Department of Natural Resources and Environment Branch of Chania Technological Educational Institute of Crete. The first chapter refers to pollution from heavy metals in water, soil, air, plants and follows a detailed report on lead and cadmium and their impact on the environment and humans.

The second chapter describes the study of morphological data, geological, meteorological and statistics concerning the city of Chania. The third chapter presents the process of taking samples of soil and plant tissues and their treatment so they can make the analysis and the methodology used to determine the physicochemical properties of soil and the impact of soil and plant samples from the heavy metals lead and cadmium. The fourth chapter presents the results and commentary, which arise in this study. The fifth chapter is drawing conclusions based on the results.

## Κεφάλαιο 1<sup>0</sup>

### 1.Ρύπανση περιβάλλοντος από Βαρέα Μέταλλα

#### 1.1 Γενικά

Περιβάλλον είναι όλα τα εξωτερικά ερεθίσματα που προέρχονται από το σύνολο των έμβιων (ζωντανοί οργανισμοί και σχέσεις μεταξύ τους) και των μη έμβιων στοιχείων (ανόργανες, οργανικές ενώσεις, φυσικά φαινόμενα) που επιδρούν σε έναν οργανισμό και καθορίζουν την ανάπτυξή του.

Ένας διαχωρισμός που προκύπτει στις οργανωμένες ανθρώπινες κοινωνίες είναι μεταξύ φυσικού και τεχνητού περιβάλλοντος. Φυσικό περιβάλλον μπορεί να θεωρηθούν το σύνολο των οργανισμών του πλανήτη (φυτικοί, ζωικοί, μύκητες, ιοί κ.ά.), τα ανόργανα στοιχεία και ενώσεις, οι οργανικές ενώσεις, οι φυσικοί παράγοντες (ηλιακή ακτινοβολία, άνεμοι κ.λπ.), καθώς και οι σχέσεις και οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ όλων αυτών.

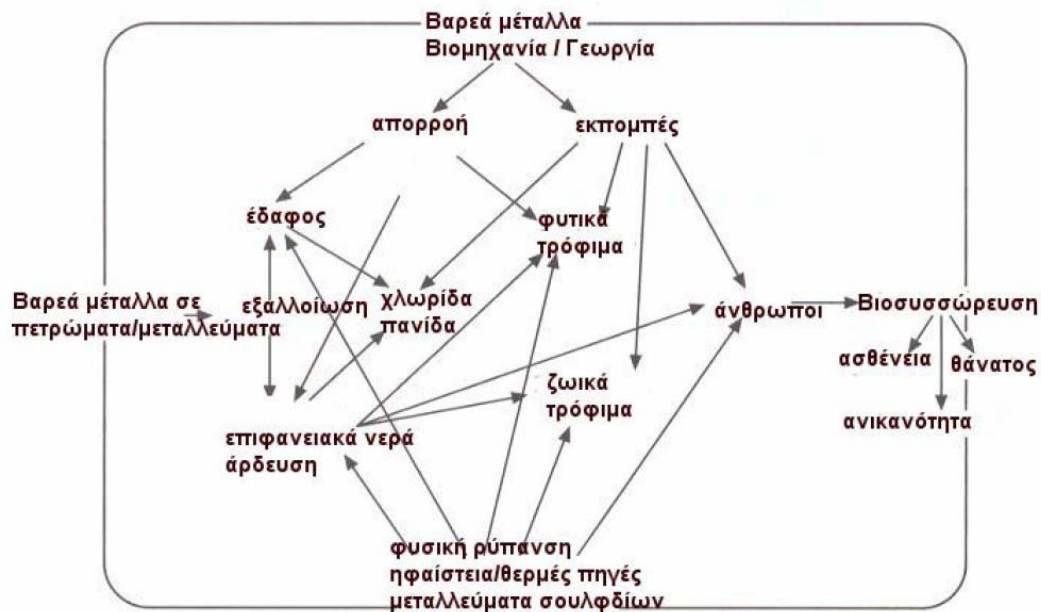
Τεχνητό περιβάλλον είναι τα «προϊόντα» των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, τα αποτελέσματα της κοινωνικής οργάνωσης, της τεχνολογίας και όλων των μέσων που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος. ([www.health.in.gr](http://www.health.in.gr)). Συναφής και αλληλένδετη έννοια με το περιβάλλον είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με το νόμο Ν. 1650/86 (ΦΕΚ 160Α/18.10.86) Ρύπανση περιβάλλοντος είναι, η παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του. Η ρύπανση είναι αποτελέσματα εξορισμού ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

Οι περισσότερες μορφές ρύπανσης οφείλονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις φυσικών ή συνθετικών ουσιών. Οι ουσίες που προκαλούν ρύπανση στο περιβάλλον που τις δέχεται κι έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στον άνθρωπο και τους οργανισμούς ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες. Οι βλαβερές επιπτώσεις της ρύπανσης έχουν αρνητικές συνέπειες στον άνθρωπο και στο περιβάλλον:

1. Επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου και τους βιολογικούς πόρους όπως διάφορα αλιεύματα, υποβιβάζουν την ποιότητα ζωής σε διάφορες περιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή ρύπανσης παράκτιων περιοχών όπου αναπτύσσονται τουριστικές δραστηριότητες κ.λπ.
2. Οξικές συνθετικές ουσίες π.χ. ενώσεις βαρέων μετάλλων, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανικές ουσίες, ουσίες που καταστρέφουν το όζον κ.λπ.
3. Φυσικές ενώσεις, όταν αποβάλλονται στο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες όπως π.χ. CO<sub>2</sub> ενώσεις του θείου κ.λπ., είναι συνηθισμένες κατηγορίες ρυπαντών.
4. Η αποβολή θερμικής ενέργειας σε υδάτινα συστήματα δημιουργεί καταστάσεις θερμικής ρύπανσης.

Οπότε γενικά έχουμε:



**Εικόνα 1.1** Διαβάσεις των ενδεχομένως τοξικών μετάλλων στο οικοσύστημα που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές (Περδικάτσης, 2003).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα όπως Cd, As, Hg, Pb, Zn, Ni, και άλλα, είναι ένα σημαντικό πρόβλημα της σύγχρονης εποχής. Τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, επειδή αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα (Λουκίδου, 2003). Επίσης, εισέρχονται με απλό τρόπο σε μικρούς ή μεγάλους βιογεωχημικούς κύκλους.

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης και περιλαμβάνουν μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. 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 είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά. Δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει, παραδείγματος χάριν, από τη ρύπανση του πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής, ή εισαγωγή μέσω της τροφικής αλυσίδας, όπου μεταφέρονται στην τροφή του ανθρώπου από το έδαφος, μέσω των φυτών και των ζώων. Διακινούνται στον οργανισμό με την κυκλοφορία του αίματος και εισέρχονται στα κύτταρα. Τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα τοξικά για τα θερμόαιμα ζώα και τον άνθρωπο και μπορεί να προκαλέσουν δηλητηριάσεις, συνήθως χρόνιες λόγω της αθροιστικής τους δράσης ([www.food-info.net](http://www.food-info.net)). Επίσης προξενούν γενετικές ανωμαλίες, δρουν στο ανοσοποιητικό και ενδοκρινολογικό σύστημα και προσβάλλουν τα νευρικά κύτταρα. Δηλητηριάσεις από τοξικές ουσίες, όπως μόλυβδο ή χαλκό, μπορεί να προκαλέσουν νοητική καθυστέρηση. Επιπλέον, τοξικές ουσίες όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος μπορεί να προκαλέσουν οργανικά ψυχοσύνδρομα, δηλαδή ψυχοπαθολογικές καταστάσεις που συνδέονται με οργανικές διαταραχές του εγκεφάλου και καρκινογενέσεις (Παπαδημητρίου, 2005). Παρόλα αυτά, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση.



Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Η παρακολούθηση της πορείας των μεταλλικών στοιχείων μετά την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς μετακινούνται από τον έναν κρίκο του τροφικού πλέγματος στον άλλο και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς με τελική κατάληξη τον άνθρωπο, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή του τροφικού πλέγματος. Έτσι, ο κίνδυνος πολλαπλασιάζεται και ο άνθρωπος τελικά τείνει να δεχτεί την τοξικότητα από πολλές πηγές και σε αυξημένες συγκεντρώσεις (Λουκίδου, 2003).

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι ο κανόνας: βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Επίσης, άλλες σημαντικές πηγές ρύπανσης προέρχονται από γεωργικές εργασίες όπως τη χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων κ.α. καθώς και μέσω φυσικών διεργασιών όπως είναι η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων, όπου η αποσάθρωση απελευθερώνει τα μέταλλα στη διαδικασία του σχηματισμού εδάφους τα οποία είτε γίνονται μέρος του εδάφους, είτε μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά ή και στον υδροφόρο ορίζοντα (<http://aqualex.org>).

### **1.1.1 Ατμόσφαιρα**

Τον τελευταίο αιώνα, η ανάπτυξη της βιομηχανίας, η αύξηση του πληθυσμού και η άνοδος του βιοτικού επιπέδου στις αναπτυσσόμενες χώρες, συνοδεύεται από αυξανόμενα επίπεδα ρύπανσης του αέρα. Μέχρι τα μέσα του αιώνα, η γνωστοποίηση των κινδύνων στο κοινό, επέφερε την έναρξη εθνικών προγραμμάτων που σχεδιάστηκαν για να ανακουφίσουν τις δυσάρεστες συνθήκες, ενώ η ρύπανση του αέρα θεωρήθηκε ότι αποτελεί κυρίως τοπικό πρόβλημα, που επικεντρώνεται σε αστικές ή βιομηχανικές κυρίως περιοχές, τώρα γνωρίζουμε ότι το ζήτημα είναι πολύ σύνθετο και περιλαμβάνει τοπικές, περιφερειακές ακόμη και παγκοσμίου επιπέδου συνιστώσες. Πράγματι, κάθε προσπάθεια επίλυσης ενός τοπικού προβλήματος ρύπανσης, με τη διάλυση των μολυσματικών στοιχείων σε μεγαλύτερες περιοχές, δημιούργησε μια ευρεία σειρά περιβαλλοντικών επιπτώσεων, συχνά και σε άλλα έθνη.

Οι βασικές ανθρώπινες δραστηριότητες στις βιομηχανικές χώρες που απελευθερώνουν ρυπαντικά στοιχεία στον αέρα είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η βιομηχανική παραγωγή και οι μεταφορές. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, επιπλέον αυτών των δραστηριοτήτων, η καύση του ξύλου, της κοπριάς και των υπολειμμάτων των σπόρων στις επαρχιακές περιοχές συνεισφέρει σημαντικά στη ρύπανση του αέρα. Η εναπόθεση οξέων είναι ένα διεθνές πρόβλημα που επηρεάζει πολλές βιομηχανικές χώρες σήμερα, και αυξάνεται σε πολλές αναπτυσσόμενες περιοχές.

Η καύση των απολιθωμένων καυσίμων και της βιομάζας προκαλεί άμεσα και έμμεσα ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Αυτές περιλαμβάνουν τοπικές και περιφερειακές επιπτώσεις, άμεσα και έμμεσα, (απόθεση οξέων, φωτοχημικό νέφος, βιομηχανικό νέφος, αιθαλομίχλη), καθώς και παγκοσμίου επιπέδου επιπτώσεις, όπως η παγκόσμια θέρμανση, το παγκόσμιο ψύχος και η ελάτωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Καθώς το μεγαλύτερο μέρος της καύσης

των καυσίμων διεξάγεται στο βόρειο ημισφαίριο, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι γενικά, είναι ο χώρος όπου παρατηρούνται οι περισσότεροι σοβαρές επιπτώσεις (Makofske and Karlin, 2001).

Οι περιοχές που χαρακτηρίζονται από ελάχιστη ρύπανση αέρα, γενικά δέχονται 1 – 2 kg/ha θείου και όμοια ποσότητα αζώτου ως υγρή κατακρήμνιση. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες όμως έχουν πολλαπλασιάσει κατά πολύ την περιεκτικότητα αυτών των χημικών στην ατμόσφαιρα. Περιοχές με μέτρια έως σοβαρή ρύπανση του αέρα δέχονται 5-50 kg/ha συνολικού αζώτου και 5-168 kg/ha θείου (Brady 1990, Hassett and Banwart 1992, and Kauppi 1992) αναφέρεται ότι οι πηγές των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Στις φυσικές και στις ανθρωπογενείς των οποίων οι κυριότερες υποκατηγορίες παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 1.1 και 1.2 :

**Πίνακας 1.1** Κατηγορίες εκπομπών από φυσικές πηγές (Τσέζος, 2001).

#### **Φυσικές Πηγές-Κατηγορίες Εκπομπών**

- Επιφάνεια ωκεανών. Σταγονίδια που περιέχουν διάφορα άλατα από επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας.
- Επιφάνεια εδαφών: σκόνη.
- Ηφαιστειακές εκρήξεις (περιλαμβάνονται πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα).
- Βιογενής ύλη (περιλαμβάνονται πρωτογενή σωματίδια και δευτερογενή από συμπύκνωση οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από φυτά).
- Καύση βιογενούς ύλης: αιθάλη.
- Προϊόντα φυσικής μετατροπής αερίου σε σωματίδια (π.χ θειικά από ενώσεις του θείου που εκπέμπονται από την επιφάνεια των ωκεανών).

**Πίνακας 1.2** Κατηγορίες εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές (Τσέζος, 2001).

#### **Ανθρωπογενείς Πηγές-Κατηγορίες Εκπομπών**

- Εκπομπές πρωτογενούς σωματιδιακής ύλης από ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. αιθάλη, σκόνη)
- Δευτερογενή αερολύματα τα οποία είναι προϊόντα αέριων ανθρωπογενών εκπομπών από καύσεις ορυκτών καυσίμων (π.χ θειικά  $\text{SO}_4^{2-}$  και νιτρικά  $\text{NO}_3^-$  από την οξείδωση αερίων  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  αντίστοιχα).

Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (>90%) έχει ανθρωπογενή προέλευση και προέρχεται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες (βαριά βιομηχανία, καύση του κάρβουνου), τις εγκαταστάσεις εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων και την κίνηση των αυτοκινήτων. Το ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης είναι υψηλότερο στο Βόρειο ημισφαίριο (80%) απ' ότι στο Νότιο ημισφαίριο (30%) (Alloway, 1995). Εκτός από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί να προστεθούν από φυσικές πηγές και κυρίως από τα ηφαιστεια (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Το μέγεθος των βαρέων μετάλλων που συνήθως παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή σωματιδίων κυμαίνεται από 5nm-20μm. Τα περισσότερα έχουν διάμετρο μεταξύ 0,1 και 10μm και χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα 10-30

ημέρες (Bowen, 1979). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των βαρέων μετάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα ρύπανσης όλων των υπολοίπων συστατικών της βιόσφαιρας, δηλαδή του νερού, του εδάφους και της βλάστησης (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).



**Εικόνα 1.1** Αέρια καύσης που εκπέμπονται από αποτεφρωτήρες

Μια ακόμα πηγή βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα είναι και τα αέρια καύσης που εκπέμπονται από τους αποτεφρωτήρες. Πολλά βαρέα μέταλλα δεν διασπώνται και επιφέρουν ένα ευρύ φάσμα δυσμενών επιδράσεων στην υγεία. Με εξαίρεση τον υδράργυρο, τα επίπεδα βαρέων μετάλλων που απελευθερώνονται στα αέρια καύσης από τους αποτεφρωτήρες έχουν μειωθεί αρκετά κατά τη διάρκεια της προηγούμενης δεκαετίας λόγω της βελτίωσης στις τεχνολογίες μείωσης ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Όπως συμβαίνει όμως με τις εκπομπές διοξινών στην ατμόσφαιρα, η μείωση των επιπέδων βαρέων μετάλλων που εκπέμπονται στα αέρια καύσης προκαλεί μια αντίστοιχη αύξηση στα επίπεδα στις τέφρες, οι οποίες, τελικά, θα οδηγήσουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος όπου διατίθενται ([www.oikira.gr](http://www.oikira.gr)).

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρύπους της ατμόσφαιρας των κατοικημένων περιοχών. Για το ρύπο αυτό, οι επιδημιολογικές έρευνες της τελευταίας δεκαετίας, στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α., έχουν τεκμηριώσει την ύπαρξη βραχυχρόνιων συνεπειών στην υγεία (αυξημένη αναπνευστική και καρδιαγγειακή νοσηρότητα). Παράλληλα, οι προοπτικές μελέτες που έχουν γίνει μέχρι τώρα παρέχουν ενδείξεις ότι οι μακροχρόνιες επιδράσεις είναι σημαντικότερες με βράχυνση του προσδόκιμου επιβίωσης, καθώς και την πρόκληση πολλών πρόωρων θανάτων και ημερών με περιορισμένη δραστηριότητα ετησίως κ.ά (Σαμαρά και Κωνσταντίνου, 2002).

Ωστόσο, για συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης, πολλά άλλα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων, εκτός από τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα, επηρεάζουν την επικινδυνότητά τους προκαλώντας ετερογένεια στις παρατηρούμενες επιδράσεις στην υγεία. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνουν:

(α) Το μέγεθος των σωματιδίων, το οποίο εκφράζεται από την ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι καθοριστικό τόσο για τη διείσδυση και απόθεσή τους στο αναπνευστικό σύστημα, όσο και για το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και τη δυνατότητα μεταφοράς τους σε μακρινές αποστάσεις.

(β) Η χημική σύσταση των σωματιδίων διαφέρει δραματικά ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται. Ιδιαίτερη σημασία έχει η παρουσία τοξικών και

επικίνδυνων συστατικών, όπως τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (καρκινογόνα/ μεταλλαξιογόνα), οι διοξίνες και τα φουράνια κ.ά.

(γ) Τέλος, η βιοδιαθεσιμότητα δεν είναι ίδια για όλα τα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων, υπάρχουν συστατικά που είναι πιο ευδιάλυτα και συνεπώς προσλαμβάνονται ευκολότερα από τον οργανισμό, και άλλα που είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Η βιοδιαθεσιμότητα των αιωρούμενων σωματιδίων σχετίζεται με τις χημικές μορφές με τις οποίες απαντώνται τα διάφορα συστατικά τους (π.χ. ο χλωριούχος μόλυβδος που εκπέμπεται με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων είναι πολύ πιο ευδιάλυτος από το θειούχο μόλυβδο που εκπέμπεται από βιομηχανικές πηγές, π.χ. χυτήρια) (Σαμαρά και Κωνσταντίνου, 2002).

Η σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.3

**Πίνακας 1.3 Συγκεντρώσεις στοιχείων στην ατμόσφαιρα σε διάφορες περιοχές**

| Στοιχείο<br>(ng m <sup>-3</sup> ) | Shetland     |            |         |        | Europe          |            |           | America  |            |  |
|-----------------------------------|--------------|------------|---------|--------|-----------------|------------|-----------|----------|------------|--|
|                                   | South Pole   | Greenland  | Islands | Norway | West Germany    | Japan      | North     | Central  | South      |  |
| Al                                | 0.32-0.81    | 240-380    | 60      | 32     | 160-2900        | 40-10,600  | 600-2330  | 760-880  | 460-15,000 |  |
| As                                | 0.007        | —          | 0.6     | 1.9    | 1.5-53          | 0.3-120    | 2-40      | —        | —          |  |
| Be                                | —            | —          | —       | —      | 0.9-4           | 5-100      | 0.1-0.3   | —        | —          |  |
| Br                                | 0.38-1.41    | 14-20      | 15      | 4.4    | 30.5-2500       | 1.6-150    | 6-1200    | 65-460   | 2-200      |  |
| Cd                                | 0.015        | 0.003-0.63 | 0.8     | —      | 0.5-620         | 0.5-43     | 1-41      | —        | —          |  |
| Cr                                | 0 003-0.01   | 0.6-0.8    | 0.7     | 0.7    | 1-140           | 1.3-167    | 5-1100    | 1-2      | 1-8        |  |
| Cu                                | 0.03-0.06    | —          | 20      | 2.5    | 8-4900          | 11-200     | 3-153     | 70-100   | 30-180     |  |
| Fp                                | 0.51-1.19    | 166-171    | 90      | 48     | 130-5900        | 47-14,000  | 829-2000  | 554-1174 | 312-9225   |  |
| I                                 | 0.08         | —          | 4       | 0.6    | 3-15            | 6          | 40-6000   | —        | —          |  |
| Mn                                | 0.004-0.02   | 2.8-4.5    | 3       | 3      | 9-210           | 5 3-680    | 60-900    | 14-16    | 4-330      |  |
| Mo                                | —            | —          | 0.2     | —      | 0.2-3.2         | —          | 1-10      | —        | —          |  |
| Ni                                | —            | —          | 4       | —      | 4-120           | 1-150      | 120       | —        | —          |  |
| Pb                                | 0.19-1.2     | 15-22      | 21      | —      | 120-5000        | 19-1810    | 45-13,000 | 0.2-317  | 11-344     |  |
| Sb                                | 0.001-0.003  | 0.9-45     | 0.4     | 0.3    | 2-51            | 0 13-63    | 1-55      | 0.8-15   | 1-24       |  |
| Sn                                | —            | —          | —       | —      | 1 5-800         | —          | 10-70     | —        | —          |  |
| Ti                                | —            | —          | 10      | 2.6    | 22-210          | 5-690      | 10-230    | —        | —          |  |
| V                                 | 0.0006-0.002 | 0.8-1.4    | 3       | 1 9    | 5-92            | 1.5-180    | 4-174     | 7-200    | 7-91       |  |
| Zn                                | 0.002-0.051  | 18-41      | 15      | 10     | 550-16,000      | 14-6800    | 88-741    | 60-182   | 25-1358    |  |
| (pg m <sup>-3</sup> )             |              |            |         |        |                 |            |           |          |            |  |
| Ce                                | 0.8-4.9      | —          | 100     | 60     | 360-14,000      | 100-18,000 | 20-13,000 | —        | —          |  |
| Co                                | 0.1-1 2      | 70-150     | 60      | 60     | 390-6790        | 44-6000    | 130-2200  | 250-650  | 120-360    |  |
| Cs                                | —            | —          | 40      | 20     | 60-1500         | 16-1500    | 70-300    | —        | —          |  |
| Eu                                | 0.004-0.02   | —          | 4       | —      | 5-60            | 7.3-27     | 10-1700   | —        | —          |  |
| Hi                                | —            | 40-60      | —       | —      | 300             | 18-590     | 0.5-290   | 60-70    | 40-760     |  |
| Hg                                | —            | 40-80      | 40      | 10     | 170-11,200      | 1600       | 70-3800   | 70-120   | 70-690     |  |
| In                                | 0.05         | —          | 20      | —      | 30-360          | 1200       | 20-140    | —        | —          |  |
| La                                | 0.2-1.4      | 50-110     | 200     | 30     | 610-3420        | 53-3000    | 490-9100  | 440      | 290-3400   |  |
| Sc                                | 0.06-0.21    | 30-40      | 15      | 5      | 30-700          | 5-1300     | 80-3000   | 150-220  | 60-3000    |  |
| Se                                | 4.2-8 3      | 170-360    | 500     | 260    | 150-11.000      | 160-21,000 | 60-30.000 | 280-1210 | 50-1530    |  |
| Sm                                | 0.03-0.09    | 10-12      | 10      | 3      | 240-420         | 9.8-320    | 70-1000   | 30-80    | 30-630     |  |
| Ta                                | —            | 10-30      | —       | —      | —               | 6-100      | 50-280    | 20-50    | 20-150     |  |
| To                                | —            | 1-5        | —       | —      | 10              | —          | 19-34     | 8-27     | 20-120     |  |
| Th                                | 0.02-0.08    | 20-40      | 20      | 11     | 30-1000         | 16-1300    | 50-1300   | 10-20    | 30-1050    |  |
| U                                 | —            | —          | —       | —      | 20 <sup>a</sup> | —          | <500      | —        | —          |  |

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των ιχνοστοιχείων, κυρίως των βαρέων μετάλλων, συνεισφέρει στην ρύπανση όλων των συστατικών της βιόσφαιρας (νερά, έδαφος, φυτά). Αυτή η εναπόθεση έχει υπολογισθεί στα βρύα και τις λειχήνες οι οποίοι είναι οι πιο ευαίσθητοι οργανισμοί στην ρύπανση των βαρέων μετάλλων από την ατμόσφαιρα.

Τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά των ιχνοστοιχείων-ρυπαντών στην ατμόσφαιρα, τα οποία είναι ιδιαίτερος σημαντικά για την μακρά περίοδο συγκράτησής τους από το έδαφος, είναι τα ακόλουθα:

- Ευρεία διασπορά και μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις.
- Βιοσυσσώρευση που συχνά επηρεάζει τη χημική σύσταση των φυτών χωρίς να προκαλεί εύκολα ορατούς τραυματισμούς.
- Αντίδραση σε ζωντανούς οργανισμούς με διατάραξη της μεταβολικής διαδικασίας προκαλώντας μείωση της φωτοσύνθεσης.
- Αντίσταση στη μεταβολική αποτοξίνωση με αποτέλεσμα να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα ([www.ecocity.gr](http://www.ecocity.gr)).

### 1.1.2 Νερό

Το νερό είναι πολύ σημαντικό στοιχείο για τη ζωή, είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες αποσάθρωσης πετρωμάτων και σχηματισμού ιζημάτων. Ιδιότητες νερού. Το νερό βράζει στους 100°C και πήζει στους 0°C εφόσον είναι χημικώς καθαρό. Στη φύση βρίσκεται σε τρεις μορφές, υγρή, στερεά, και αέρια, ενώ στην υγρή φάση το νερό έχει μεγάλο ιξώδες. Οι οργανισμοί προκειμένου να προσαρμοσθούν στο αυξημένο ιξώδες έχουν όλοι ατρακτοειδές σχήμα και μπορούν και κινούνται εύκολα μέσα στο νερό, και φυσικά δεν χρειάζονται όργανα στήριξης όπως τα χερσαία ζώα. Η πυκνότητα του νερού μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και η μεγαλύτερη πυκνότητα είναι στη θερμοκρασία των 3,94°C. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, δηλαδή ότι ο ίδιος όγκος νερού έχει το μεγαλύτερο βάρος στους 3,94 °C γιατί έχει σαν αποτέλεσμα να επιπλέουν οι πάγοι πάνω στο νερό και έτσι μπορούν και λιώνουν.

Επίσης οι χημικές ιδιότητες και ιδιαίτερα οι διαλυτικές είναι πολύ σημαντικές για το οικοσύστημα. Το νερό έχει την ικανότητα να διαλύει μεγάλη ποικιλία ουσιών. Πολλά χημικά στοιχεία και χημικές ενώσεις διαλύονται στο νερό και ορισμένες από αυτές μεταφέρονται με την επίγεια και υπόγεια κίνηση του νερού σε διάφορα σημεία της επιφάνειας της γης. Με παρόμοιο τρόπο οι θρεπτικές ουσίες διαλυμένες μέσα στο νερό διέρχονται τις ρίζες και διαχέονται σε ολόκληρο τον ιστό του φυτού. Δυστυχώς όμως με τη διάλυση αυτή μεταφέρονται και βλαβερές ουσίες (<http://utopia.duth.gr>).

Η ρύπανση των υδάτων δημιουργείται με την απελευθέρωση ουσιών σε λίμνες, ποτάμια και θάλασσες οι οποίες είτε διαλύονται, είτε κατακάθονται στον πυθμένα. Οι ρύποι αυτοί είναι πάρα πολύ και αυτό γιατί στο υδάτινο ορίζοντα καταλήγουν και οι ρύποι από την ρύπανση της ατμόσφαιρας και του εδάφους μέσω των βροχών και της απορροής.

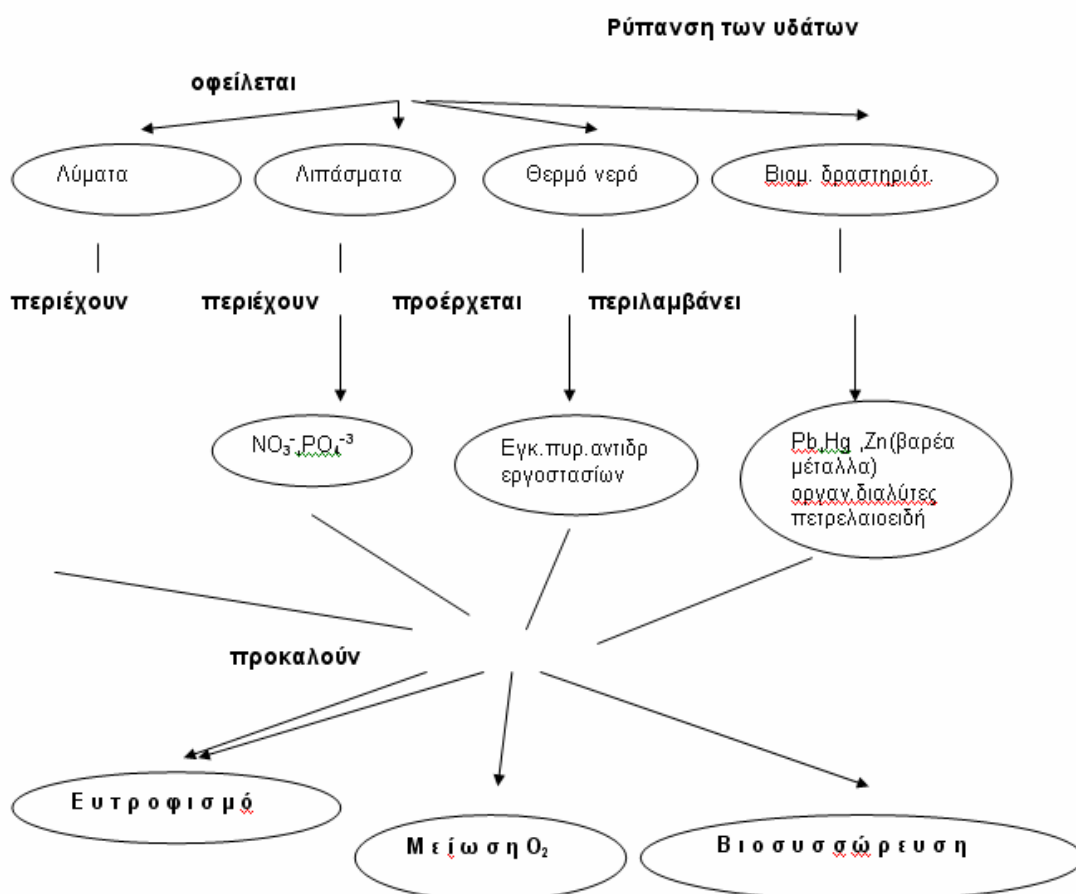
Με τον όρο ρύπανση του νερού εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς αλλά και τις βιομηχανικές διαδικασίες και τις συνθήκες ζωής.

Με την απελευθέρωση στο νερό ενέργειας υπό την μορφή θερμότητας ή ραδιενέργειας δημιουργείται η θερμική ρύπανση των υδάτων η οποία προκαλεί άνοδο στην θερμοκρασία του νερού. Ρύπανση των υδάτων είναι δυνατόν να δημιουργηθεί από μικροοργανισμούς των οικιακών αποβλήτων, από οργανικές ουσίες όπως το πετρέλαιο και τα προϊόντα του και από τοξικά μέταλλα.

Η βιομηχανική ανάπτυξη άρχισε με όλο και μεγαλύτερη απαίτηση για ενέργεια, πηγή της οποίας υπήρξε και το νερό. Βιομηχανικές διεργασίες, όπως η ψύξη και η πλύση, απαιτούσαν συνεχώς μεγαλύτερες ποσότητες νερού, ενώ ο αυξανόμενος πληθυσμός, ιδιαίτερα στις μεγάλες πόλεις, χρειαζόταν άφθονο, καθαρό και υγιεινό νερό. Η βιομηχανική χρήση του νερού για ψύξη καταλήγει στη θερμική ρύπανση του νερού. Κατά τη θερμική ρύπανση, μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό, αυξάνεται η τοξικότητα των χημικών ρυπαντών, επιταχύνεται ο ρυθμός των φυσιολογικών λειτουργιών στους οργανισμούς και συχνά καταλήγουν στο θάνατο.

Τοξικές χημικές ουσίες για τα υδάτινα οικοσυστήματα είναι τα βαρέα μέταλλα, δηλαδή ο σίδηρος (Fe), το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το αρσενικό (As) κ.ά. Ακόμη, φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και οξέα πάνω από ένα όριο, προκαλούν δηλητηριάσεις, ανασχεση της ανάπτυξης και της φωτοσύνθεσης, εκλεκτική συσσώρευση και απορρόφηση σε ορισμένα είδη. Ρυπάνσεις από παρασιτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα προέρχονται από τα απόβρατα των βιομηχανιών παραγωγής τους, από υφαντουργεία, από βιομηχανίες επεξεργασίας τροφών και από γεωργικές χρήσεις(www.greenpage.gr).

Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά οι πηγές ρύπανσης των υδάτων και οι επιπτώσεις τους:



**Σχήμα 1.2** Σχηματική παρουσίαση των πηγών ρύπανσης των υδάτων

Οι πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων με βαρέα μέταλλα σχετίζονται τόσο με τις φυσικές διεργασίες όσο και με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι βασικές φυσικές διεργασίες που συμβάλλουν στη ρύπανση αυτή, είναι η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών καθώς και η έκπλυση των εδαφών. Οι διεργασίες

αυτές ελέγχονται σημαντικά από βιολογικούς και μικροβιολογικούς παράγοντες (Brundin and Selinus, 1987). Οι ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων οφείλονται κυρίως :

- Βιομηχανικές, όπως μεταλλευτικές και μεταλλουργικές (χυτήρια).
- Παραγωγή καθώς και χρήση ενώσεων και υλικών που περιέχουν τα βαρέα μέταλλα.
- Καύση καυσίμων που έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα.
- Έκπλυση αποβλήτων.
- Αστικές απορροές όπου περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα κατανάλωσης διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ.
- Εκροές υπονόμων και γεωργική απορροή.
- Καύση απορριμμάτων όπου αποτελεί σημαντικό παράγοντα εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στην θάλασσα (<http://aqualex>).

Το επιφανειακό νερό είναι πιο καταφανές μέσο για να εκτιμήσουμε και να ελέγξουμε τη ρύπανση των μετάλλων, επειδή τα δεδομένα σχετίζονται άμεσα με τα τοξικά αποτελέσματα στους οργανισμούς. Εντούτοις, έχει βρεθεί ότι στα ποτάμια νερά υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων που αποδίδονται σε πολλές μεταβλητές (ημερήσια και εποχιακή μεταβολή της ροής νερού, μεταβολή pH και Eh, θερμοκρασίας μυστικές τοπικές εκφορτώσεις εκροών κ.λπ.).

Αξίζει να σημειωθεί πως, η ρύπανση από βαρέα μέταλλα στα ελληνικά υδάτινα οικοσυστήματα είναι σχετικά χαμηλή και σε παραπλήσια επίπεδα με εκείνα που δίνονται διεθνώς για περιοχές με σχετικά μικρή ρύπανση (Κελεπερτζής).

### 1.1.3 Έδαφος

Έδαφος είναι το στρώμα από χαλαρά ανόργανα και οργανικά υλικά που καλύπτει την επιφάνεια της ξηράς της γης και προέκυψε από την αποσάθρωση ορυκτών και πετρωμάτων (μητρικό υλικό) με τη συνδυασμένη δράση φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων (Σινάνης, 2003).

Τα εδάφη διαμορφώνονται σε στρώματα που καλούνται ορίζοντες (horizons), και οι οποίοι έχουν διαφορετική υφή και σύσταση.

**(α) 0-ορίζοντας:** ανώτατο στρώμα εδάφους με φυτά, οργανικά υπολείμματα, πεσμένα φύλλα δένδρων και μερικώς αποσυντιθέμενη οργανική ύλη.

**(β) A-ορίζοντας:** τα πρώτα 30-50 εκατοστά του μέτρου εδάφους (topsoil) με χουμικά οξέα, μερικά ανόργανα ορυκτά, ζωντανούς οργανισμούς, οργανική ύλη, με τη μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα από όλες τις άλλες στιβάδες.

**(γ) E-ορίζοντας:** η ζώνη που διαχωρίζει το επιφανειακό έδαφος από το υπέδαφος. Η διαλυμένη ή αιωρούμενη ύλη κινείται προς τη στιβάδα αυτή και γι' αυτό καλείται η ζώνη αποπλυμάτων (leaching zone).

**(δ) B-ορίζοντας:** το υπέδαφος είναι ορίζοντας εμπλουτισμού όπου συγκεντρώνονται τα χουμικά οξέα, η άργιλος (πηλός), σίδηρος και αργίλιο μετά το στράγγισμα από τις επάνω ζώνες.

**(ε) C-ορίζοντας:** ελαφρά διαβρωμένο βραχώδες έδαφος που περιέχει τα ορυκτά συστατικά του κυρίου εδάφους.

**(ζ) R:** μητρικό υλικό (bedrock) που δεν επηρεάζεται από διάβρωση.



Το έδαφος, μαζί με τα υδάτινα συστήματα, είναι ο κυριότερος αποδέκτης της ανθρωπογενούς ρύπανσης. Οι βιομηχανικές, βιοτεχνικές και εμπορικές δραστηριότητες ρυπαίνουν σε μεγάλο βαθμό το έδαφος. Τα υγρά και στερεά απόβλητα αρχικά εναποτίθενται και επεξεργάζονται σε χερσαίες εγκαταστάσεις. Γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, λιπάσματα και φυτοφάρμακα ρυπαίνουν καλλιεργούμενες εκτάσεις. Ατυχήματα και διαρροές πετρελαίου, απόβλητα ορυχείων και λατομείων είναι μερικές άλλες αιτίες ρύπανσης εδαφών. Το έδαφος γίνεται αποδέκτης και των ατμοσφαιρικών ρύπων που κατακρημνίζονται με αργούς ρυθμούς ανάλογα με τις συνθήκες και τη γεωμορφολογία των περιοχών.

Συστατικά οργανικών και ανόργανων ρύπων στο νερό της βροχής, μέσω του εδάφους καταλήγουν στα υπόγεια νερά. Οι συντελεστές κατανομής ρύπων μεταξύ εδαφών και νερού, εδάφους και ατμόσφαιρας, εδάφους και οργανικών συστατικών, παίζουν σημαντικό ρόλο για τον τελικό διασκορπισμό, μεταφορά, επανεξάτμιση και συσσώρευση ρύπων στα εδάφη. Οι συντελεστές κατανομής προκαθορίζουν και την τοξικότητα ρύπων στα φυτά και τα χερσαία ζώα, τη διάσπαση από φυσικές διεργασίες μέσα στο έδαφος και την βιοαποικοδόμηση τους μέσω των εδαφικών μικροοργανισμών. Αυτά είναι τα βασικά προβλήματα της περιβαλλοντικής τοξικολογίας σε σχέση με τους τοξικούς και επικίνδυνους χημικούς ρύπους στα εδάφη. Μελέτες για τις συγκεντρώσεις τους και τους μηχανισμούς τοξικότητας χρησιμεύουν για την εκτίμηση του κινδύνου για το περιβάλλον των ζωντανών οργανισμών και την υγεία του ανθρώπου.

Ορισμένες από τις βασικές αιτίες ρύπανσης των εδαφών είναι:

- τα λιπάσματα και φυτοφάρμακα των γεωργικών εκμεταλλεύσεων
- τα υγρά και στερεά απόβλητα των κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων
- τα υγρά και στερεά απόβλητα των χημικών βιομηχανιών
- τα αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα που διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής και αποτέφρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες
- η ρύπανση από την εκμετάλλευση του πετρελαίου, λιπαντικών υλών και ελαστικών τροχοφόρων
- η ρύπανση από απόβλητα μεταλλευτικών και λατομικών επιχειρήσεων
- σημαντική είναι επίσης η ρύπανση από βαρέα μέταλλα που προέρχονται από χημικές βιομηχανίες, καύση στερεών και υγρών ορυκτών καυσίμων και άλλες διεργασίες εμπλουτισμού ή καθαρισμού μεταλλευμάτων (Βαλαβανίδης και Βλαχογιάννη, 2008).

Οι κυριότερες πηγές των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι:

- Η γεωχημεία του φλοιού της γης.
- Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων.
- Η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων.
- Η ιλύς 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 επιμετάλλωσης και χρωμάτων.
- Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.
- Η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου αλλά και σε περιπτώσεις στρατιωτικών ασκήσεων.
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.α.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο έδαφος με διάφορες μορφές:

- Με τη διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο νερό στράγγισης
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.

- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- Προσλαμβάνονται επίσης από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό.
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους με τη μορφή πτητικών ενώσεων κατά τη μετατροπή τους (Μήτσιος, 2004).

Η παραμονή των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι σε άλλα στοιχεία της βιόσφαιρας και η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη. Απώλειες των μετάλλων από το έδαφος μπορούν να θεωρηθούν η έκπλυση και η πρόσληψη τους από τα φυτά (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα κolloειδή του εδάφους και έτσι συγκεντρώνονται στον επιφανειακό ορίζοντα. Σημαντικός παράγοντας που επιδρά στη μετακίνηση των μετάλλων μέσα στην εδαφοτομή θεωρείται το pH και μάλιστα όσο αυτό μειώνεται, τόσο η κινητικότητα των μετάλλων αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων γίνονται πιο ευδιάλυτα σε όξινες συνθήκες (Alloway, 1995).

Άλλοι παράγοντες του εδάφους που παίζουν σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι η I.A.K., οι ενώσεις ανθρακικών, τα οξειδία του Fe και του Mn και τα αργιλικά ορυκτά.

Το έδαφος δέχεται όλες αυτές τις τοξικές και επικίνδυνες χημικές ουσίες και παρασκευάσματα ή απόβλητα, τα οποία ανάλογα με τη γεωμορφολογία του εδάφους και άλλες εξωγενείς συνθήκες ρυπαίνουν τοπικά το έδαφος ή διασκορπίζονται σε άλλα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (π.χ. υπόγεια νερά) ή εκπλύνονται στα διάφορα υδάτινα συστήματα (Βαλαβανίδης και Βλαχογιάννη, 2008).

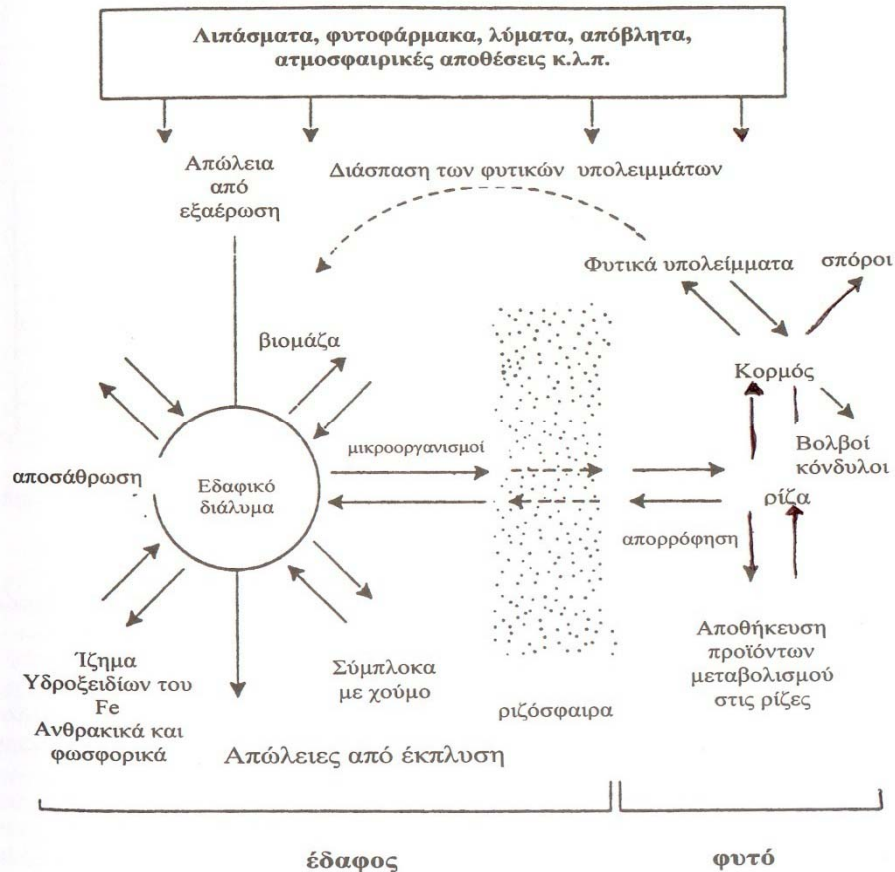
#### 1.1.4 Φυτά

Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά εξαρτάται από τις διαθέσιμες μορφές τους, τον εδαφικό τύπο, το pH του εδάφους, τα φυτικά είδη και από τη λίπανση (Stalikas *et al.*, 1997). Τα φυτά που αναπτύσσονται σε ρυπασμένα περιβάλλοντα συσσωρεύουν αξιοσημείωτα υψηλά ποσά βαρέων μετάλλων στους ιστούς τους. Οι ρυπαντές εισέρχονται στους φυτικούς ιστούς και συμμετέχουν στις μεταβολικές δραστηριότητες του φυτού καθώς επίσης αποθηκεύονται και σαν αδρανή συστατικά στα κύτταρα και τις μεμβράνες (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά γίνεται από τις ρίζες και τα φύλλα τους με διάφορους μηχανισμούς. Τα φυτά χρησιμοποιούνται και σαν δείκτες ρύπανσης των περιοχών που αναπτύσσονται. Τα κατώτερα φυτά όπως είναι τα βρύα και οι λειχήνες είναι οι πιο ευαίσθητοι δείκτες στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Alloway, 1995).

Οι υπερβολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά προκαλούν τοξικότητες και μείωση της παραγωγής τους, όμως παράλληλα προκαλούν και ρύπανση της τροφικής αλυσίδας. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τα βαρέα μέταλλα κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας καταναλώνοντας ρυπασμένα προϊόντα ζωικής και φυτικής προέλευσης. Τα φυτά λοιπόν θεωρούνται ως οι ενδιάμεσες δεξαμενές μέσω των οποίων τα βαρέα μέταλλα, κυρίως από το έδαφος και μερικώς από τα νερά και την ατμόσφαιρα, εισέρχονται στον άνθρωπο και τα ζώα και τους δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υγείας.

Παρακάτω απεικονίζεται το σύστημα έδαφος-φυτό που δείχνει τις ουσίες που σχετίζονται με τη δυναμική των βαρέων μετάλλων (Μήτσιος, 2004).



**Σχήμα 1.3** Απεικόνιση του συστήματος έδαφος-φυτό που δείχνει τις ουσίες που σχετίζονται με τη δυναμική των βαρέων μετάλλων (Μήτσιος,2004).

Τα βαρέα μέταλλα στους φυτικούς οργανισμούς προέρχονται κυρίως από το έδαφος. Το σύστημα φυτού-εδάφους είναι ένα ανοιχτό σύστημα σε διάφορα μολυσματικά ή ρυπαντικά υλικά αλλά και σε λιπάσματα και μικροβιοκτόνα. Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την ποσότητα των μετάλλων που θα απορροφηθούν από ένα φυτό είναι: η ποσότητα του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα, η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα, η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος, καθώς και η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους. Επίσης άλλοι παράγοντες είναι: το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία, το στάδιο ανάπτυξης του φυτού, η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού, η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας και η μετακίνηση του μετάλλου από τη ρίζα προς το βλαστό και τα φύλλα. Τα φυτά απορροφούν επίσης σημαντικές ποσότητες μερικών στοιχείων μέσω των φύλλων τους. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται και στη γεωργία για την παροχή των φυτών με τα απαραίτητα για την ανάπτυξη τους ιχνοστοιχεία όπως το Mn και ο Cu. Τα μέταλλα που προσλαμβάνονται από τα φύλλα μπορούν στη συνέχεια να οδηγηθούν και σε άλλα μέρη του φυτού και κυρίως στις ρίζες, όπου πολλές φορές συσσωρεύονται οι πλεονάζουσες ποσότητες των μεταλλικών αυτών στοιχείων.

Οι μηχανισμοί τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στα φυτά έχει εξακριβωθεί μέσα από μελέτες ότι είναι:

- Μεταβολές στη διαπερατότητα των μεμβρανών.
- Αντίδραση των κατιόντων των μετάλλων με σουλφοδρυλικές ομάδες.
- Ανταγωνισμός για τις ίδιες θέσεις δέσμευσης με άλλους σημαντικούς μεταβολίτες.
- Μεγαλύτερη αγχιστεία για φωσφορικές ομάδες καθώς και των ενεργών θέσεων του ADP και ATP.
- Αντικατάσταση στις θέσεις δέσμευσης των απαραίτητων ιχνοστοιχείων.

Τα μέταλλα τα οποία σε μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικά για τα ανώτερα φυτά και τους μικροοργανισμούς είναι: ο Hg, ο Cu, το Ni, ο Pb, το Co, το Cd, και πιθανώς ο άργυρος (Ag), το βηρίλιο (Be) και ο κασσίτερος (Sn). Ερευνητές έδειξαν πως μεγάλες συγκεντρώσεις των Zn, Cu, και Ni σε λασπώδη εδάφη ήταν πιο τοξικά για φυτά όπως το παντζάρι, μαρούλι, καρότο, γογγύλι και φιστικιά, ενώ το καλαμπόκι και το γρασίδι ήταν πιο ανθεκτικά σε τέτοια εδάφη.

Τα περισσότερα φυτά έχουν αναπτύξει αμυντικούς μηχανισμούς απέναντι στα βαρέα μέταλλα. Αυτοί οι μηχανισμοί σύμφωνα με κάποιες μελέτες είναι:

- Εκλεκτική απορρόφηση των μετάλλων.
- Μειωμένη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών ή άλλες διαφορές στη μορφή και στη λειτουργία των μεμβρανών.
- Αδρανοποίηση των ιόντων στις ρίζες, στα φύλλα και στους σπόρους.
- Απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων από τις μεταβολικές οδούς με την αποθήκευσή τους σε διαλυτά ή αδιάλυτα σύμπλοκα.
- Μετατροπές στα μεταβολικά μονοπάτια είτε με αύξηση της λειτουργίας του ενζυμικού συστήματος που επηρεάζεται από το μέταλλο, είτε με την αύξηση της συγκέντρωσης του ανταγωνιστικού μεταβολίτη ή με την ενεργοποίηση άλλου παράλληλου μεταβολίτη.
- Αντικατάσταση του φυσιολογικού ιόντος του μετάλλου από το τοξικό μέταλλο στα διάφορα ενζυμικά συστήματα.
- Απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων από τα φυτά μέσω της διαπνοής των φύλλων, την αλλαγή του φυλλώματος ή την απομάκρυνση μέσω των ριζών.

Η ανθεκτικότητα επιτυγχάνεται συνήθως για ένα συγκεκριμένο μέταλλο αν και ένα φυτό μπορεί να αναπτύξει μηχανισμούς με τους οποίους θα ανταπεξέλθει σε υψηλές συγκεντρώσεις παραπάνω του ενός μετάλλου (Μήτσιος, 2004).

## 1.2 Βαρέα Μέταλλα

### 1.2.1 Μόλυβδος

#### 1.2.1.1 Γενικά

Ο μόλυβδος είναι ένα μαλακό μέταλλο που γνώρισε πολλές εφαρμογές κατά τη διάρκεια των ετών. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από το 5000 π.Χ. για εφαρμογές σε μεταλλικά προϊόντα, καλώδια και σωληνώσεις, αλλά και στα χρώματα και τα φυτοφάρμακα. Ο μόλυβδος είναι ένα από τα τέσσερα μέταλλα που έχουν τα πιο καταστρεπτικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Μπορεί να εισαχθεί στο ανθρώπινο σώμα μέσω της λήψης των τροφίμων (65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%) ([www.food-info.net](http://www.food-info.net)).

*Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικά του Μόλυβδου*

| Σημείο τήξης (°C) | Σημείο βρασμού (°C) | Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> ) | Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm) | Αφθονία στη θάλασσα (ppm) |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 327               | 1740                | 11,3                              | 14                              | 3x10 <sup>-5</sup>        |

Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο **γαληνίτης**, PbS, από το οποίο λαμβάνεται με φρύξη, δηλαδή "ψήσιμο" του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια. Άλλα ορυκτά του είναι ο **κερρουσίτης**, PbCO<sub>3</sub>, ο **αγγλεσίτης**, PbSO<sub>4</sub> και ο **κροκοΐτης**, PbCrO<sub>4</sub>.

Είναι μέταλλο μαλακό, στιλπνό, ελατό και όλκιμο, δίνοντας σύρματα και ελάσματα μικρής αντοχής. Έχει χρώμα κυανόλευκο και πάνω σε χαρτί αφήνει τεφρόχροα ίχνη([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)).

Ο μόλυβδος δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Είναι γνωστό ότι είναι τοξικό στοιχείο για τα θηλαστικά, ενώ εκφράζονται φόβοι ότι συγκεντρώσεις ακόμα και κάτω από τα όρια της τοξικότητας μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές διανοητικές διαταραχές στα παιδιά.

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε ποικιλία βιομηχανικών και εμπορικών προϊόντων, όπως στους συσσωρευτές, στις συγκολλήσεις, στα χρώματα, στα πηλίνα σκεύη, σε υδραυλικά είδη καθώς και στη βενζίνη ως αντικροτικό με τη μορφή του τετρααιθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μόλυβδου (Alloway, 1995).

#### 1.2.1.2 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα

Υπολογίζεται ότι ποσοστό 90% του μολύβδου που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, προέρχεται κυρίως από την καύση της βενζίνης και σε μικρότερο ποσοστό από τις βιομηχανικές δραστηριότητες. Έχει δε φανεί, ότι η περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε μόλυβδο είναι μεγαλύτερη στις πόλεις παρά στα χωριά και μάλιστα εξαρτάται από το εάν ο δρόμος είναι πολυσύχναστος, από την ταχύτητα που τρέχουν τα αυτοκίνητα και από τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν. Στη ρύπανση της ατμόσφαιρας συμβάλλουν η καύση του άνθρακα, τα μεταλλεία και τα χυτήρια([www.phileleftheros.com](http://www.phileleftheros.com)).

Οι πηγές ρύπανσης μολύβδου στην ατμόσφαιρα αποτελούν οι μεταφορές, οι πηγές που κάνουν χρήση καυσίμων με μόλυβδο, η χρήση γαιανθράκων, οι βαριές βιομηχανίες, τα χυτήρια, τα εργοστάσια μπαταριών, η καύση απορριμμάτων κ.α. Επίσης υποστηρίχθηκε ότι μεγάλης σημασίας πηγές ρύπανσης είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης καθώς και οι εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως PbBr<sub>2</sub>, PbBrCl, Pb(OH)Br και (PbO)<sub>2</sub>PbBr<sub>2</sub>. Η εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μολύβδου είναι δυνατό επίσης να παρατηρηθεί. Ωστόσο όμως, τα

σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξείδια, ανθρακικά και θειούχα άλατα του μολύβδου. Οι διαδικασίες μεθυλίωσης του μολύβδου οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά, είτε βιολογικά, είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης γιατί εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις μολύβδου, όπως είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος.

Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται με τη μορφή σωματιδίων από τα οποία τα βαρύτερα καθιζάνουν στο έδαφος, ενώ τα ελαφρύτερα αιωρούνται και αποτελούν μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων. Ποσοστό στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τα σωματίδια του μολύβδου, τα οποία αρχικά είχαν καθιζήσει στο έδαφος, αλλά αργότερα επέστρεψαν στην ατμόσφαιρα είτε με τη μηχανική δράση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων είτε από τον άνεμο. Ο μόλυβδος ο οποίος προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από την κίνηση των οχημάτων υπολογίζεται ότι αποτελεί το 96-99% του ολικού μολύβδου στην ατμόσφαιρα (Alloway, 1995).

### 1.2.1.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μη ρυπασμένα εδάφη σε συγκεντρώσεις  $<20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$  εδάφους, αλλά έχουν αναφερθεί πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ο μόλυβδος στο περιβάλλον έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής συγκρινόμενος με άλλους ρυπαντές. Έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα. Οι μορφές με τις οποίες ο μόλυβδος βρίσκεται στο περιβάλλον είναι:  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  και  $\text{PbO.PbSO}_4$  (Μήτσιος, 2004).

Ρυπαίνετε από την καύση της βενζίνης που περιέχει Pb, με τις βροχοπτώσεις, από μεταλλεία, χυτήρια και εργοστάσια επεξεργασίας μολύβδου και επίσης από τη χρήση βαφών εάν αυτές περιέχουν μόλυβδο. (Από το 1977 στην Αμερική απαγορεύθηκε ο μόλυβδος στις βαφές).

Το έδαφος αποτελεί σημαντικό αποδέκτη για το μόλυβδο που προέρχεται από τις ανθρωπογενείς πηγές. Αρκετοί ερευνητές έχουν επισημάνει ότι η εισπνοή σκόνης έχει μεγαλύτερη σημασία από την είσοδο του στοιχείου στην τροφική αλυσίδα μέσω των φυτών. Έχει αποδειχθεί ότι το έδαφος και η σκόνη είναι σημαντικές πηγές μολύβδου ειδικά για τα παιδιά και οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα έχουν συσχετισθεί με τις συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος (Alloway, 1995).

Οι εκτιμήσεις για τις συγκεντρώσεις του μολύβδου σε μη επιβαρυμένα εδάφη ποικίλουν. Ο Nriagu (1978) αναφέρει μέση τιμή τα  $17 \text{ mg/Kg}$ , ενώ οι Kabata-Pendias and Pendias (1992) τα  $20 \text{ mg/Kg}$ .

Οι μέσες συγκεντρώσεις μολύβδου σε διάφορες κατηγορίες εδαφών κυμαίνονται από 22 έως 28 ppm (DW). Μόνο τα Histosols παρουσιάζουν υψηλές τιμές Pb της τάξεως των 44 ppm (Πίνακας 2.2).

**Πίνακας 2.2** Ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm) σε επιφανειακά εδάφη υπολογισμένα σε παγκόσμια κλίμακα (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

|          | Podzols      |      | Cambisols    |      | Histosols      |      |
|----------|--------------|------|--------------|------|----------------|------|
| Στοιχείο | Αμμώδη εδάφη |      | Πηλώδη εδάφη |      | Οργανικά εδάφη |      |
| Pb       | Εύρος        | M.O. | Εύρος        | M.O. | Εύρος          | M.O. |
|          | 2,3-70       | 22   | 1,5-70       | 28   | 1,5-176        | 44   |

Άλλος παράγοντας κατά τον οποίο μολύνεται το έδαφος είναι και πολλά είδη φυτών τα οποία απορροφούν από το έδαφος μόλυβδο και τον φέρνουν στην επιφάνεια του

### 1.2.1.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με Μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του Μόλυβδου στο έδαφος.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο είναι οι δραστηριότητες του ανθρώπου και μπορούν να συνοψισθούν στην ατμοσφαιρική εναπόθεση, στη χρήση της ενεργού λάσπης στη γεωργία, στην εξόρυξη ορυκτών και μεταλλευμάτων, ενώ σημαντική ρύπανση σε οικιστικές ζώνες φαίνεται να προκαλείται από τα αυτοκίνητα και από τη σκόνη που προέρχεται από τη φθορά των τοίχων κτιρίων που έχουν βαφεί με χρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο.

Επαναλαμβανόμενες εφαρμογές ενεργούς λάσπης οδήγησαν σε συγκεντρώσεις στο έδαφος που δεν ξεπερνούσαν τα 50-300 mg Pb/Kg. Τα τελευταία 10 χρόνια δεν έχουν προστεθεί στο έδαφος περισσότερα από 15 Kg Pb/ha/yr από εφαρμογές ενεργούς λάσπης (Alloway, 1995). Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε διάφορα γεωργικά υλικά.

**Πίνακας 2.3** Συγκεντρώσεις του Pb (mg/Kg) σε διάφορα γεωργικά υλικά (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

| Στοιχείο | Ενεργός λάσπη | Αζωτούχα λιπάσματα | Φωσφορικά λιπάσματα | Κτηνοτροφικά απόβλητα | Γεωργικά φάρμακα |
|----------|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| Pb       | 50-3000       | 2-27               | 7-225               | 6,6-15                | 60               |

Σε εδάφη και φυτά τα οποία βρίσκονται κοντά σε δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας περιέχουν ασυνήθιστα υψηλά ποσά σε Pb. Υπάρχει μια ζώνη περίπου 5-15 m και από τις δύο πλευρές των περισσότερων δρόμων, όπου οι συγκεντρώσεις του μολύβδου υπερβαίνουν τα τοπικά φυσιολογικά επίπεδα (Alloway, 1995).

Είναι γνωστό ότι οι συγκεντρώσεις του Pb στα επιφανειακά εδάφη αστικών περιοχών εξαρτώνται από τις χρήσεις γης. Στις μη βιομηχανικές πόλεις, οι πολυσύχναστοι δρόμοι και τα παλιά κτίρια που έχουν βαφεί με χρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο, αυξάνουν τις συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη (περίπου 1000mg/Kg) (Kelly *et al.*, 1996).

Ο μόλυβδος απαντάται κυρίως ως  $Pb^{2+}$ , ενώ άλλες μορφές στις οποίες εμφανίζεται είναι  $Pb(OH)^+$ ,  $PbO$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $PbCO_2$ . Παρουσιάζει την τάση να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή. Οι μέσες συγκεντρώσεις του Pb για επιφανειακά εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζονται στα 25 ppm (Alloway, 1995).

Η συγκέντρωση του Pb στην επιφάνεια του εδάφους έχει μεγάλη οικολογική σημασία καθώς επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα των εδαφών. Αυξανόμενα επίπεδα του Pb στο έδαφος πιθανώς περιορίζουν την ενζυματική δραστηριότητα των μικροοργανισμών και συνεπώς αυξάνουν τη συσσώρευση οργανικής ουσίας στο έδαφος που δεν έχει αποσυντεθεί πλήρως, κυρίως υλικών που δεν αποσυντίθενται εύκολα όπως η cellulose (Hughes *et al.*, 1980).

Οι Tyler *et al.* (1989) δίνοντας την παρακάτω σειρά ηλεκτραρνητικότητας των μετάλλων  $Pb > Cu > Zn > Cd$  υποστηρίζουν ότι ο μόλυβδος σχηματίζει τα πιο σταθερά σύμπλοκα και γι' αυτό φαίνεται να μην μετακινείται μέσα στο εδαφικό προφίλ. Ο μόλυβδος αναφέρεται σαν το λιγότερο κινητό στοιχείο σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα. Σχετίζεται κυρίως με τα αργιλικά ορυκτά, τα οξειδία Mn, τα υδροξειδία του Fe και του Al και την οργανική ουσία. Ωστόσο σε μερικά εδάφη ίσως παρατηρηθούν υψηλές περιεκτικότητες του Pb σε τεμαχίδια  $CaCO_3$  ή σε συγκεντρώσεις P. Η διαλυτότητα του μολύβδου μπορεί να μειωθεί με ασβεστοποίηση. Οι υψηλές τιμές pH ίσως προκαλέσουν καθίζηση του Pb ως υδροξείδιο (φωσφόρου ή ανθρακικό) καθώς

επίσης μπορούν να προκαλέσουν σχηματισμό συμπλόκων του Pb με την οργανική ουσία, τα οποία είναι σταθερά (Alloway, 1995).

Λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας, ο μόλυβδος έχει μεγάλο χρόνο παραμονής στο έδαφος (Alloway, 1995). Ο χρόνος ζωής του Pb στο έδαφος κυμαίνεται από 740 μέχρι 5900 χρόνια και εξαρτάται από το είδος του εδάφους, τη διαχείριση του νερού και την παρουσία οργανικής ουσίας (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

#### **1.2.1.5 Ο Μόλυβδος στα Φυτά**

Ο μόλυβδος, ο οποίος απορροφάτε από τα φυτά που αναπτύσσονται σε ρυπασμένα περιβάλλοντα, προέρχεται κυρίως από τις χημικές βιομηχανίες, τα καυσάερια των τροχοφόρων οχημάτων και τα μεγάλης ηλικίας οικήματα αφού μέχρι πρόσφατα αποτελούσε ένα βασικό συστατικό των χρωμάτων (Kelly et al., 1996). Ο μόλυβδος δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη θρέψη και την ανάπτυξη των φυτών, αντίθετα έχει αρνητικές επιδράσεις τόσο στην υγεία των φυτών όσο και στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων. Μόνο μικρό ποσοστό του Pb στο έδαφος είναι διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά. Η διαλυτότητα και κινητικότητα και συνεπώς η βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου είναι χαμηλές και γι' αυτό το λόγο εμφανίζει χαμηλή φυτοτοξικότητα (Alloway, 1995).

Ο μόλυβδος θεωρείται ως το «τοξικό στοιχείο των ριζών», διότι οι ρίζες των φυτών παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα στο να προσλαμβάνουν και να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου από το εδαφικό διάλυμα, ενώ η μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι περιορισμένη (Adriano, 1986).

Οι Niyahona και Letunova (1981) ανέφεραν μια ισχυρή τάση της εδαφικής μικροχλωρίδας να συσσωρεύει μόλυβδο με υψηλό ρυθμό ο οποίος είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του μετάλλου στο έδαφος.

#### **1.2.1.6 Η τοξικότητα του μολύβδου στα φυτά**

Οι υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη (της τάξεως των 100-500 mg/Kg), προκαλούν τοξικά συμπτώματα στα φυτά, τα οποία εκδηλώνονται με μικροφυλλία και καχεκτική ανάπτυξη, τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά και εμφανίζουν κοκκινωπούς χρωματισμούς και νεκρώσεις, ενώ οι ρίζες μαυρίζουν. Επίσης, δρουν τοξικά σε διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση, η μίτωση και η πρόσληψη νερού από τα φυτά (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Η περιεκτικότητα του μολύβδου στα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Ο μόλυβδος απορροφάται κυρίως από τα ριζικά τριχίδια και δεσμεύεται κατά μεγάλο βαθμό στα κυτταρικά τους τοιχώματα, γι' αυτό το λόγο παρατηρείται διαφορά των συγκεντρώσεων του στους διάφορους φυτικούς ιστούς (Kovalevskiy, 1979). Οι ρίζες των φυτών έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν μεγάλα ποσά μολύβδου (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

#### **1.2.1.7 Βιοδιαθεσιμότητα του Μόλυβδου**

Ο μόλυβδος προσλαμβάνεται από τα ριζικά τριχίδια μέσω παθητικής διαδικασίας και συγκρατείται κυρίως στο κυτταρικό τοίχωμα των κυττάρων της ρίζας. Η ποσότητα του μολύβδου που προσλαμβάνεται από τα φυτά σχετίζεται με την ποσότητα του μολύβδου που υπάρχει στο έδαφος.

Η πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μολύβδου και με την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός πρόσληψης του μολύβδου από τα φυτά ελαττώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του



εδάφους που συνήθως γίνεται με ασβέστωση, ενώ περιορίζεται όταν η θερμοκρασία του εδάφους ελαττώνεται.

Υποστηρίχθηκε ότι παρά το γεγονός ότι ένα ποσοστό της ποσότητας του μολύβδου που αποτίθεται στα φύλλα είναι δυνατό να απομακρύνεται με ξέπλυμα αυτών με νερό, ένα μέρος όμως του μολύβδου συγκρατείται στα κύτταρα των φύλλων.

Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι τετραακκυλιωμένες ενώσεις του μολύβδου εύκολα μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτές ενώσεις οι οποίες μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά, καθώς και ότι ποσοστό ίσο με 3% του μολύβδου που βρίσκεται στις ρίζες μετακινείται προς το βλαστό.

Τέλος, υποστηρίχθηκε ότι ο μολύβδος είναι δυνατό να συνδεθεί στενά με την κυτταροπλασματική μεμβράνη των φυτικών κυττάρων και με τον τρόπο αυτό τα είδη που είναι ανθεκτικά στις συγκεντρώσεις του μολύβδου, μπορούν να δεσμεύσουν και να αδρανοποιήσουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου (Μήτσιος,2004).

### **1.2.1.8 Οι επιπτώσεις του μολύβδου στον άνθρωπο**

Ο μολύβδος και οι ενώσεις του μπορούν να επηρεάσουν, δυσμενώς, την ανθρώπινη υγεία, είτε μέσω της κατάποσής τους, με τη μορφή επιβαρημένου με μολύβδο εδάφους, σκόνης, βαφών κ.λπ., είτε με απευθείας εισπνοή. Αυτό είναι πολύ επικίνδυνο, ιδίως για τα μικρά παιδιά, που η συνήθειά τους να βάζουν τα χέρια στο στόμα τους συντελεί σε μεγαλύτερη λήψη δόσης μολύβδου, από το έδαφος και τη σκόνη.

Ο μολύβδος δρα στο αιμοποιητικό σύστημα όπου εμποδίζει τη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί αναιμία.

Απ' ό,τι είναι γνωστό, ο μολύβδος δεν εκπληρώνει καμία ουσιαστική λειτουργία στο ανθρώπινο σώμα, μπορεί μόνο να προκαλέσει βλάβη μετά από τη λήψη μέσω των τροφίμων, του αέρα ή του νερού.

Ο μολύβδος είναι ένα από τα τέσσερα μέταλλα που έχουν τα πιο καταστρεπτικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Μπορεί να εισαχθεί στο ανθρώπινο σώμα μέσω της λήψης των τροφίμων (65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%).

Τρόφιμα όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα σιτηρά, τα θαλασσινά, τα μη αλκοολούχα ποτά και το κρασί μπορούν να περιέχουν σημαντικά ποσά μολύβδου. Ο καπνός των τσιγάρων περιέχει, επίσης, μικρή ποσότητα μολύβδου.

Απ' ότι είναι γνωστό, ο μολύβδος δεν εκπληρώνει καμία ουσιαστική λειτουργία στο ανθρώπινο σώμα, μπορεί μόνο να προκαλέσει βλάβη μετά από τη λήψη μέσω των τροφίμων, του αέρα ή του νερού.

Ο μολύβδος μπορεί να προκαλέσει διάφορα ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως:

- Διάσπαση της βιοσύνθεσης της αιμογλοβίνης και αναιμία
- Αύξηση στην πίεση του αίματος
- Βλάβη στα νεφρά
- Αποβολές και ανεπαίσθητες αμβλώσεις
- Διατάραξη του νευρικού συστήματος
- Βλάβες στον εγκέφαλο
- Μειωμένη γονιμότητα στους άντρες λόγω βλάβης στο σπέρματος
- Μειωμένες δυνατότητες εκμάθησης στα παιδιά
- Διαταραχές συμπεριφοράς στα παιδιά, όπως επιθετικότητα, παρορμητική συμπεριφορά και υπερκινητικότητα([www.liaison.tuc.gr](http://www.liaison.tuc.gr)).

Ο μολύβδος μπορεί να περάσει σε ένα έμβρυο μέσω του πλακούντα της μητέρας. Λόγω αυτού μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στο νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο των αγέννητων παιδιών( [www.philelefttheros.com](http://www.philelefttheros.com)).

Από υπολογισμούς που έχουν στόχο τον προσδιορισμό των ποσοτήτων των δύο μετάλλων που προσλαμβάνονται από τον άνθρωπο μέσω της διατροφής εξάγεται ότι οι ποσότητες αυτές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες των υπολοίπων ευρωπαϊκών χωρών, ενώ είναι αξιοσημείωτα χαμηλότερες με τα όρια που προβλέπονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας.

## 1.2.2 Κάδμιο (Cd)

### 1.2.2.1 Γενικά

Το Κάδμιο είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα, με σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό στην αφή, ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο. Συναντάτε στον ορυκτό ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μπαταρίες (<http://el.wikipedia.org>).

*Πίνακας 2.4 Χαρακτηριστικά του Καδμίου*

| Σημείο τήξης (°C) | Σημείο βρασμού (°C) | Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> ) | Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm) | Αφθονία στη θάλασσα (ppm) |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 321               | 765                 | 8,65                              | 0,11                            | 0,00011                   |

Είναι σχετικά νέο μέταλλο, ανακαλύφθηκε το 1818 από τον Γερμανό μεταλλουργό Strohmeyer. Υπάρχει σε διάφορες ποσότητες στον αέρα, το νερό και τις τροφές.

Χρησιμοποιείται στις ηλεκτροεπιμεταλλώσεις, ως σταθεροποιητικό στα πλαστικά, ως συστατικό στις μπαταρίες νικελίου - καδμίου και στην κατασκευή χρωμάτων. Λαμβάνεται και ως υποπροϊόν κατά την τήξη ή άλλη επεξεργασία του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Το 1979 η ετήσια ποσότητα καδμίου που εισερχόταν στο περιβάλλον υπολογίστηκε ότι ήταν περίπου 2.000 - 5.000 τόνοι. Για το γενικότερο πληθυσμό, που δεν απασχολείται στη βιομηχανία, πηγή μόλυνσης είναι η τροφή, επίσης επειδή το κάδμιο υπάρχει στον καπνό, το κάπνισμα θα πρέπει να θεωρηθεί πηγή μόλυνσης.

Το κάδμιο ανήκει στις καρκινογόνες ενώσεις και είναι γνωστό ότι έχει αρνητικές επιπτώσεις στα υδατικά οικοσυστήματα και στα εδάφη([www.iatronet.gr](http://www.iatronet.gr)).

### 1.2.2.2 Το κάδμιο στην ατμόσφαιρα

Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50ng Cd m<sup>-3</sup> ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής. Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη κυμαίνεται από 1μέχρι 6 ng Cd m<sup>-3</sup> για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng Cd m<sup>-3</sup> για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng Cd m<sup>-3</sup> για τις βιομηχανικές περιοχές, σε ορισμένες δε περιπτώσεις μέχρι και 11000 ng Cd m<sup>-3</sup>.

Οι βασικότερες πηγές ατμοσφαιρικής εκπομπής καδμίου είναι οι βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και οι εκπομπές από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και σιδηρομεταλλευμάτων. Η ύπαρξη του καδμίου στις περιοχές αυτές, οφείλεται στη μεγάλη πτητικότητα του καδμίου όταν εκτίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C (Μήτσιος, 2004).

Τρεις διακριτές κατηγορίες, μπορούν να αναγνωριστούν όσον αφορά το κάδμιο και την συγκέντρωση του στον αέρα οι οποίες είναι : το κάδμιο στον ατμοσφαιρικό αέρα, το επίπεδο Καδμίου στον αέρα σε χώρους εργασίας, και το κάδμιο στον αέρα από το κάπνισμα. Το Κάδμιο στον ατμοσφαιρικό αέρα αποτελεί, με μεγάλη διαφορά, τη πλειοψηφία του συνόλου του αερομεταφερόμενου καδμίου. Εισροές από τις τρεις

κατηγορίες μπορούν να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία, , αλλά τα επίπεδα και οι μηχανισμοί μεταφοράς τους στον άνθρωπο είναι ουσιωδώς διαφορετικοί. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το κάδμιο από τους χώρους εργασίας και το Κάδμιο από τον καπνό του τσιγάρου μεταφέρονται απευθείας στον άνθρωπο, ενώ το κάδμιο που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα καθιζάνει στο έδαφος ,στο νερό και στη συνέχεια, μεταφέρεται τελικά στα φυτά και τα ζώα, και τελικά μπαίνει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας (<http://www.cadmium>).

### **1.2.2.3 Το κάδμιο στο έδαφος**

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο (Cd), αναφέρεται ότι στα εδάφη η περιεκτικότητα σε Cd δεν υπερβαίνει το 1 μg/g εδάφους. Μια άλλη μελέτη υποστηρίζει ότι κυμαίνεται μεταξύ 0,06-1,1 μg/g εδάφους με μέση τιμή 0,53 μg/g εδάφους. Περιεκτικότητες καδμίου (Cd) στα εδάφη μεγαλύτερες από αυτές που προαναφέρθηκαν, αποδίδονται στην επιβάρυνση των εδαφών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων σε ποσοστό 54-58% , από τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις σε ποσοστό 39-41% και τέλος από τη χρήση στη γεωργία της ιλύος βιομηχανικών και αστικών λυμάτων σε ποσοστό 2-5%.

Διαπιστώθηκε ότι η χρήση λιπασμάτων τα οποία περιείχαν υψηλή περιεκτικότητα καδμίου (Cd), σε καλλιέργειες βρώμης, καρότου, rye-grass και σπανακιού, είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκεντρώσεως του Cd στις καλλιέργειες αυτές. Επίσης δείχθηκε, ότι η ετήσια αύξηση στην περιεκτικότητα του εδάφους σε Cd εξαιτίας της παρουσίας του Cd στα λιπάσματα κυμαίνονταν μεταξύ 0,04 και 0,12%. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η συσσώρευση Cd στο έδαφος, ως αποτέλεσμα της διαφοράς μεταξύ της προσθήκης Cd από λιπάσματα και της ατμοσφαιρικής ρυπάνσεως από την μία πλευρά, και της απομακρύνσεως του Cd από τα φυτά και την έκπλυση από την άλλη, ήταν <1 g Cd ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>. Τέλος ερευνητές σε έρευνα-επισκόπηση εδαφών, που καλλιεργούνταν με καπνό, διαπίστωσαν ότι οι περιοχές που δέχθηκαν τις υψηλότερες δόσεις λιπασμάτων και χαλκούχων μυκητοκτόνων ήταν εκείνες, οι οποίες εμφάνιζαν αύξηση στη συγκέντρωση του Cd στα φύλλα του καπνού (Τσοτσόλη, 2005).

Οι κυριότεροι παράγοντες του καδμίου, για την προσρόφηση και διανομή του στο έδαφος είναι: το pH, η οργανική ύλη, η παρουσία οργανικών και ανόργανων αποβλήτων, και ο ανταγωνισμός με άλλα μέταλλα. Η χρήση των λιπασμάτων και η ιλύς που περιέχουν κάδμιο συχνά αναφέρονται ως οι πρωταρχικές αιτίες της αύξησης της περιεκτικότητας σε κάδμιο των εδαφών κατά τα τελευταία 20 έως 30 χρόνια στην Ευρώπη (<http://www.cadmium>).

### **1.2.2.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με Κάδμιο και χημική συμπεριφορά του Καδμίου στο έδαφος.**

Το Κάδμιο στα εδάφη προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν το υποκείμενο πέτρωμα και το μητρικό υλικό. Ανθρωπογενείς εισροές καδμίου στα εδάφη προκύπτει από αεροφωτογραφίες και εναπόθεση ιλύος καθαρισμού λυμάτων, κοπριά και φωσφορικών λιπασμάτων. Άλλες πηγές που επιβαρύνουν το έδαφος είναι: Οι βιομηχανίες επεξεργασίας χαλκού, χρωμάτων, πλαστικών και μεταλλείων ψευδαργύρου , κατά την χρήση και καθαρισμό των μεταλλευμάτων του καδμίου και κατά την τήξη και καθαρισμό του χαλκού και νικελίου, τα καυσαέρια των καυσίμων, οι χωματερές, τα λάστιχα των αυτοκινήτων, ιχνοστοιχειακές ποσότητες περιέχονται σε αποσθρώματα των ορυκτών μαγματικής προέλευσης και οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις οι οποίες έχουν

γενικά μειωθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 20 έως 30 χρόνια στην Ευρώπη. Μάλιστα, πρόσφατες μελέτες στην Ευρώπη έχουν τεκμηριώσει ότι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές μέχρι σήμερα δεν έχουν σημαντικές επιδράσεις στην περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο.

Στον πίνακα που ακολουθεί βλέπουμε τις συγκεντρώσεις του Καδμίου σε φυσικές και ανθρώπινες πηγές (<http://www.cadmium>)

**Πίνακας 2.5** Συγκεντρώσεις του Cd(ppm) σε διάφορες πηγές(<http://www.cadmium>)

|           | Μεταμορφωμέ<br>να πετρώματα | Ιζηματογενεί<br>πετρώματα | Φωσφορικά<br>λιπάσματα | Ψευδάργυρος | Μόλυβδος<br>& χαλκός |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------|----------------------|
| <b>Cd</b> | 0,02-0,2                    | 0,1-25                    | 10-200                 | 1400-200    | 500                  |

Το Cd στο έδαφος βρίσκεται με τις μορφές CdO, CdCO<sub>3</sub> και Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Σε χαμηλό pH το κάδμιο βρίσκεται με τη μορφή Cd<sup>2+</sup>. Το pH είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, όσον αφορά την δημιουργία και την κινητικότητα (διαθεσιμότητα) του καδμίου στο έδαφος. Σε όξινα εδάφη, η διαλυτότητα και η διαθεσιμότητα του καδμίου ελέγχεται από την οργανική ουσία και τα υδροξείδια Al, Fe και Mn που υπάρχουν στο έδαφος. Σε αλκαλικά εδάφη (κυρίως σε ασβεστούχα ή σε εδάφη που επεξεργάζονται με ασβέστη), η καθίζηση των μιγμάτων καδμίου π.χ. CdCO<sub>3</sub>, είναι ο παράγοντας που ελέγχει την αύξηση της διαλυτότητας του μίγματος που παράγεται. Σε εδάφη με υψηλά επίπεδα χλωρίου, ενδέχεται να υπάρχουν μίγματα χλωρίου-καδμίου, τα οποία μπορεί να αυξήσουν την κινητικότητα του καδμίου στο έδαφος. Τα επίπεδα καδμίου στο έδαφος κυμαίνονται από 0,1-1 μg / g (Fergusson, 1990).

#### 1.2.2.5 Το Κάδμιο στα Φυτά

Το κάδμιο είναι ένα ιδιαίτερα κινητό στοιχείο του εδάφους που έχει υιοθετηθεί από τα φυτά, τα οποία συλλαμβάνουν το Κάδμιο κατά κύριο λόγο μέσω των ριζών. Οι παράμετροι που καθορίζουν τα επίπεδα καδμίου στο έδαφος και τη διαθεσιμότητα του στα φυτά είναι οι τιμές του pH και τα επίπεδα του χούμου. Υπάρχει αυξημένος κίνδυνος συσσώρευσης, ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα εδάφους <1 mg / kg, με τιμές pH κάτω από 6,5. Αυτές οι τιμές pH και τα επίπεδα ρύπανσης του εδάφους είναι δοκιμασμένα σε γεωργικές περιοχές. Η ρύπανση των φυτών εδώ μπορεί μερικές φορές να ανιχνευθεί άμεσα στις συνθήκες του εδάφους.

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην τάση συσσώρευσης μεταξύ δοκιμασμένων καλλιεργειών. Το Κάδμιο συσσωρεύεται με διαφορετικούς ρυθμούς στα διάφορα τμήματα του φυτού:

ρίζες> κονδύλων> φύλλα> βλαστούς> φρούτα> σπόρων .

Η ρύπανση των τμημάτων των φυτών από το έδαφος και από τον αέρα μπορεί να οδηγήσει σε πρόσθετη τοπική ρύπανση, αλλά λόγω της χαμηλής απόθεσης του Καδμίου είναι λιγότερο σημαντική από ότι του μόλυβδου (<http://www.stadtentwicklung.berlin>).

#### 1.2.2.6 Η τοξικότητα του καδμίου στα φυτά

Το κάδμιο έχει την ικανότητα να απορροφάται τόσο από τη ρίζα όσο και από τα φύλλα των φυτών. Συγκεντρώσεις καδμίου υψηλότερες των 10mg/Kg ξηρής ουσίας στους φυτικούς ιστούς είναι δυνατόν να προκαλέσουν τοξικά συμπτώματα τα οποία εμφανίζονται με καρούλιασμα και χλώρωση φύλλων. Τα νεύρα και τα άκρα των φύλλων εμφανίζουν κόκκινους και καστανούς μεταχρωματισμούς. Επίσης τα φυτά

παρουσιάζουν μειωμένη ανάπτυξη και τα φύλλα τους γίνονται μικρότερα. Όμως υπάρχουν αρκετά φυτά που χρησιμοποιούνται συχνά και στη διατροφή του ανθρώπου, όπως είναι το σπανάκι και το μαρούλι, τα οποία συσσωρεύουν υψηλά ποσά καδμίου χωρίς να εμφανίζουν ορατά συμπτώματα τοξικότητας (Limura *et al.*, 1977).

Το pH του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των Kitagishi and Yamane (1981), η πρόσληψη του καδμίου στα σπορόφυτα ρυζιού ήταν υψηλότερη σε εδάφη με τιμές pH μεταξύ 4,5 έως 5,5. Επίσης οι Bingham *et al* (1980), διαπίστωσαν ότι η περιεκτικότητα του καδμίου σε κόκκους ρυζιού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εδαφικό pH και είναι υψηλότερη όταν το pH είναι 5,5.

### **1.2.2.7 Βιοδιαθεσιμότητα του Καδμίου**

Το κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τις μεταβολικές διαδικασίες των φυτών και η τοξική δράση του στον άνθρωπο και στα ζώα είναι αθροιστική. Για το λόγο αυτό έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα για την περιεκτικότητα των φυτών και των φυτικών τροφών σε κάδμιο.

Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του pH του εδάφους και ειδικότερα σε όξινο περιβάλλον η οργανική ύλη μπορεί να ελέγχει τη διαλυτότητα του μετάλλου, ενώ σε αλκαλικά εδάφη η κατακρήμνιση των ενώσεων του καδμίου ερμηνεύει την ισορροπία του (Κανελλάκης, 2003).

Αναφέρεται ότι λόγω κάποιας ελάττωσης του δυναμικού οξειδοαναγωγής των εδαφών η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, με αποτέλεσμα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά (Μήτσιος, 2004).

Επίσης, ανάλογα με το φυτικό είδος η απορρόφηση του καδμίου κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα βρέθηκε στο σπανάκι και στα γογγύλια.

Εφ' όσον το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, όταν η συγκέντρωση του καδμίου μέσα στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή, επόμενο είναι μια μεγάλη ποσότητα να συσσωρεύεται στους ιστούς των φύλλων.

Ένα βιοχημικό χαρακτηριστικό, ίσως και το σημαντικότερο, του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουφρίδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων. Ομοίως, δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες.

Τέλος, σημαντικότητα παρουσιάζουν η αλληλεπιδράσεις του καδμίου με άλλα στοιχεία, όπως με τον ψευδάργυρο, τον χαλκό, το νικέλιο, το μαγγάνιο, το ασβέστιο και τον φώσφορο. Αυτό συμβαίνει επειδή αυτά τα στοιχεία παίζουν ρόλο στην αντικατάστασή τους από το Cd κατά τη διαδικασία της προσρόφησης (Κανελλάκης, 2003).

### **1.2.2.8 Οι επιπτώσεις του καδμίου στον άνθρωπο**

Το κάδμιο είναι ένα βαρύ τοξικό μέταλλο που απορροφάται εύκολα από τα φυτά και διοχετεύεται εύκολα μέσω της τροφικής αλυσίδας στα νεφρά και το συκώτι του ανθρώπου με αποτέλεσμα να προξενεί σοβαρές βλάβες στην υγεία. Οι μακροχρόνιες επιπτώσεις στον άνθρωπο των χαμηλών συγκεντρώσεων καδμίου στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να προξενήσουν χρόνιες παθήσεις στους πνεύμονες, στο συκώτι, στα νεφρά και στα οστά του ανθρώπου. Επιπλέον, το κάδμιο ενδεχομένως μέσω των

ενώσεων του οξυγόνου αυξάνει τον κίνδυνο του καρκίνου στον προστάτη και τους πνεύμονες, κάτι που είναι, συν τοις άλλοις, συνέπεια της εργασίας σε ανθυγιεινό περιβάλλον.

Το κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στους νεφρούς και το ήπαρ και σε μικρότερες ποσότητες σε άλλα όργανα. Οξεία δηλητηρίαση από εισπνοή ατμών οξειδίου του καδμίου μπορεί να συμβεί κατά τη χύτευση του, τα φαινόμενα της οποίας εμφανίζονται μετά από 4-10 ώρες με δύσπνοια, βήχα, βάρος στο στήθος και αίσθημα καύσου. Εμφανίζονται επίσης συμπτώματα, όπως το σύνδρομο του πυρετού από καπνούς μετάλλου με ρίγη και μυαλγίες εντοπιζόμενες στη μέση και τα άκρα. Μετά 24-48 ώρες από την έκθεση παρουσιάζεται οξύ πνευμονικό οίδημα, το οποίο σε ελαφρές περιπτώσεις υποχωρεί μετά από μία εβδομάδα περίπου και σε βαριές περιπτώσεις η δύσπνοια είναι επιδεινούμενη με συρρίπτουσα αναπνοή και αιμοπτύσεις. Στις περιπτώσεις αυτές μέσα σε μία εβδομάδα επισυμβαίνει ο θάνατος.

Το κάδμιο ενοχοποιήθηκε επίσης ότι προκαλεί αρτηριακή υπέρταση σε πειραματόζωα, αν και ο μηχανισμός πρόκλησης παραμένει άγνωστος. Άτομα με υπέρταση φαίνεται ότι αποβάλλουν περισσότερο κάδμιο στα ούρα και η σχέση μεταξύ καδμίου προς ψευδάργυρο είναι υψηλότερη στους νεφρούς από ότι σε άτομα με φυσιολογική αρτηριακή πίεση μεταξύ εργαζομένων που εκτίθενται σε κάδμιο και γενικότερου πληθυσμού. (Hammer, 1972).

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### 2. Περιγραφή της περιοχής

#### 2.1 Γενικά

Η Κρήτη είναι το μεγαλύτερο νησί της Ελλάδας με έκταση 8.258 τετ. χλμ. και το πέμπτο μεγαλύτερο της Μεσογείου μετά τη Σικελία, τη Σαρδηνία, την Κορσική και την Κύπρο. Έχει επίμηκες σχήμα με μήκος 260 χλμ., μέγιστο πλάτος 60 χλμ. και ελάχιστο πλάτος 12 χλμ, απέχει 100 χλμ. από την Πελοπόννησο, 175 από την Τουρκία και 300 από την Αφρική. Στο νησί δεσπόζουν τρία μεγάλα ορεινά συγκροτήματα (Λευκά Όρη, Ψηλορείτης, και Δίκτη που πλησιάζουν τα 2.500μ. ύψος). Η μορφολογία του νησιού χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποικιλομορφία με ευδιάκριτες μορφολογικές ζώνες: Τις ορεινές με υψόμετρο από 400 μ. και πάνω, τις ημιορεινές μεταξύ 400 μ. και 200 μ. και τις χαμηλές πεδινές με υψόμετρο μικρότερο των 200μ. και μέχρι την θάλασσα. Τα βόρεια παράλια του νησιού βρέχονται από το Κρητικό Πέλαγος, τα νότια από το Λιβυκό, τα ανατολικά από το Καρπάθιο και τα δυτικά από το Μυρτώο ([www.chania-info.gr](http://www.chania-info.gr)).

Ο Νομός Χανίων καλύπτει το δυτικό άκρο της Κρήτης έχει ακτές στο Βορρά, στο Νότο και στη Δύση. Οι ακτές στο Βορρά σχηματίζουν 3 μεγάλους κόλπους: τους κόλπους του Κίσσαμου, των Χανίων και της Σούδας που είναι και ο καλύτερα προστατευμένος από τους ανέμους. Καταλαμβάνει μια έκταση 2.376 τετραγωνικών χιλιομέτρων, έχει ακτογραμμή πάνω από 250 χιλιόμετρα και πληθυσμό περίπου 150.387 κατοίκους. Διαιρείται σε πέντε επαρχίες: Αποκορώνου, Κίσσαμου, Κυδωνίας, Σελίνου και Σφακίων.

Το μεγαλύτερο μέρος του Νομού είναι ορεινό με κυριότερο ορεινό όγκο την οροσειρά των Λευκών Ορέων, που ονομάστηκαν έτσι γιατί οι κορυφές του είναι πάντα χιονισμένες, όλο το χρόνο. Τα Λευκά Όρη είναι το ψηλότερο βουνό, με την υψηλότερη κορυφή τους ν' αγγίζει τα 2.453 μέτρα. Ανάμεσα στα μεγάλα και τα μικρότερα βουνά δημιουργούνται πολλές μικρές εύφορες πεδιάδες και κοιλάδες, καλά αρδευόμενες από τα πολλά μικρά ποταμάκια και ρυάκια που κυλούν ανάμεσά τους, πολλά από τα οποία έχουν νερό ακόμα και το καλοκαίρι.

Πρωτεύουσα του Νομού είναι τα Χάνια που βρίσκεται βόρεια με συντεταγμένες 35<sup>ο</sup> 30'52.27" N και 24<sup>ο</sup> 01'13.41" E στο κέντρο της Πόλης(Αγορά).



**Εικόνα 2.1** Φωτογραφία της πόλης των Χανίων

Ο δήμος Χανίων έχει πληθυσμό 55.838 κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2001(Ε.Σ.Υ.Ε). και έκταση 12.564 στρέμματα.

Τα τροχοφόρα οχήματα του Νομού, σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία(Ε.Σ.Υ.Ε, 2001) απεικονίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

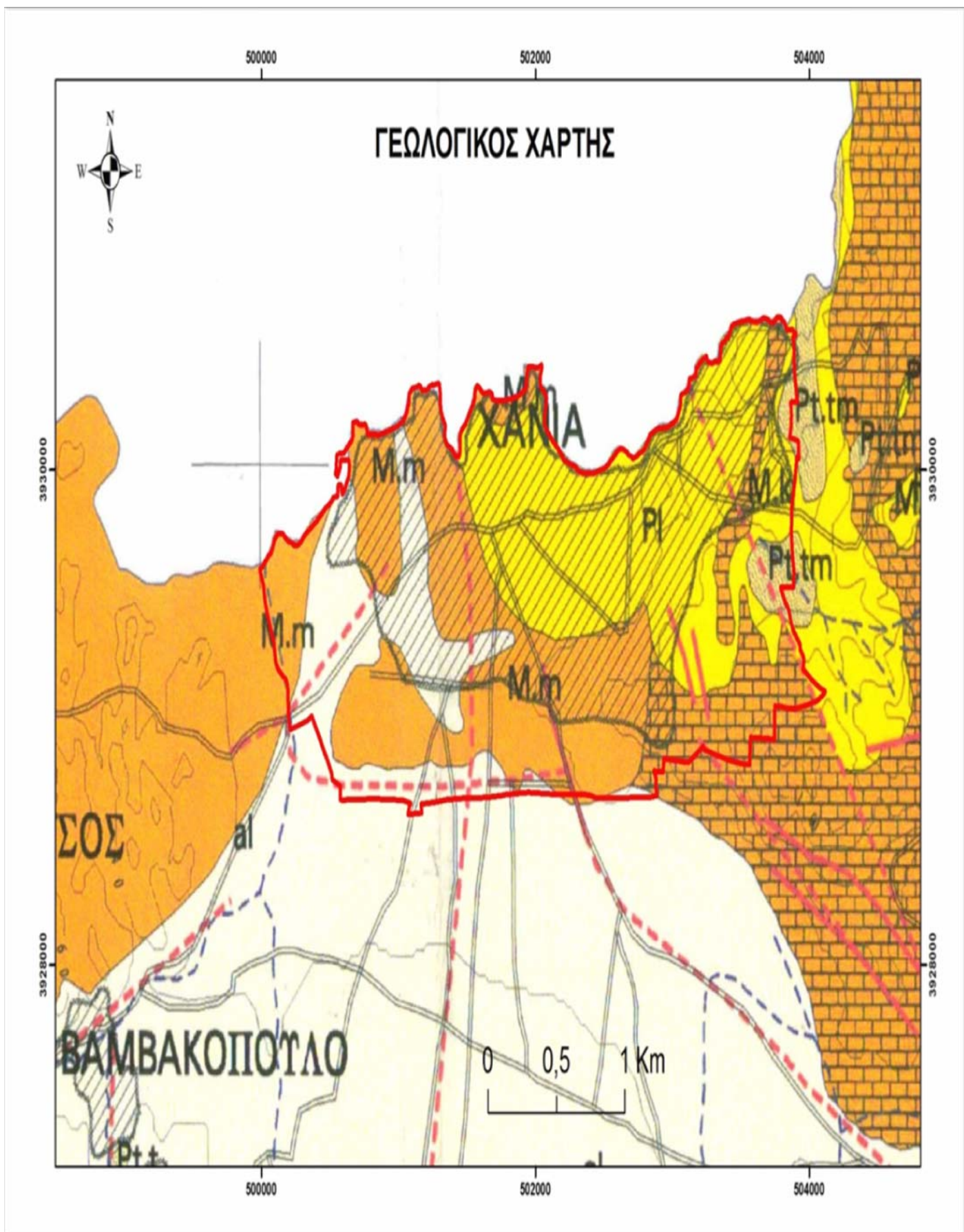
**Πίνακας 2.1 Στατιστικά στοιχεία (Ε.Σ.Υ.Ε, 2001)**

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| Επιβατικά                               | 57.179 |
|                                         |        |
| Επιβατικά Οχήματα Ιδιωτικής Χρήσης      | 56.822 |
|                                         |        |
| Επιβατικά Οχήματα Δημοσίας Χρήσεως      | 357    |
|                                         |        |
| Φορτηγά                                 | 25.728 |
|                                         |        |
| Φορτηγά Ιδιωτικής Χρήσης                | 25.265 |
|                                         |        |
| Φορτηγά Δημοσίας Χρήσεως                | 463    |
|                                         |        |
| Λεωφορεία                               | 305    |
|                                         |        |
| Μοτοσικλέτες                            | 25.475 |
|                                         |        |
| Επιβατικές Μοτοσικλέτες                 | 25.251 |
|                                         |        |
| Φορτηγές Μοτοσικλέτες Ιδιωτικής Χρήσεως | 137    |
|                                         |        |
| Φορτηγές Μοτοσικλέτες Δημοσίας Χρήσεως  | 87     |

## 2.2 Γεωλογία της περιοχής

Όπως φαίνεται και από τον γεωλογικό χάρτη, το κύριο μητρικό υλικό της περιοχής μελέτης, που βρίσκεται εντός της κόκκινης γραμμής, περιλαμβάνει πλειοκαινικές αποθέσεις με επικράτηση των μαργών, ενώ Βορειοδυτικά και Νοτιοδυτικά της περιοχής μελέτης έχουμε μειοκαινικές αποθέσεις μάργας. Σε ένα μικρό τμήμα στα βορειοανατολικά και νοτιοανατολικά της περιοχής μελέτης εμφανίζονται μειοκαινικές αποθέσεις μαργαικών Ασβεστόλιθων. Τέλος, σ' ένα πολύ μικρό ποσοστό και Ανατολικά του Γεωλογικού χάρτη εμφανίζονται θαλάσσιες αναβαθμίδες(Τεταρτογενείς αποθέσεις) που περιλαμβάνουν: Κροκαλοπαγή, ψαμμούχες μάργες και άμμοι σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.





Χάρτης 2.1 Γεωλογικός χάρτης του Νομού Χανίων

## ΥΠΟΜΝΗΜΑ

### ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ

- cd** Παράσιτες αποθέσεις. Άμμοι, χαλίκια και κοκκίλες τοπικά συσσωρευμένα. Παρουσία beach rock.
- sl** Αλληλοβασικές αποθέσεις. Σύγχρονες αποθέσεις εντερικών λεκανών και παρόμοιες αποθέσεις στις κοίτες και τις εκβολές των χειμάρρων. Αργιλοαμμώδη χαλάρα εν γένει υλικά αποτελούμενα από άργιλλες, άμμοις και κροκαλοκατύστες.
- h** Τυικά καταποσθέντων.
- SC/CS** Πλευρικά κορήματα και κύρια κορήματα.
- v** Αποθέσεις ερριθρογής κυρίως εντός των κορημάτων εγκλιτών.

- Pt** Πλειστόκαινο αδαίρετο (κροκαλοκαταποσθέντη, άμμοι, μάργες, ψαμίτες, άργιλοι, βιοκλαστικά ασβεστόλιθα)
- Pt1** Παράσιτες αναβαθμίσεις. Χερσαίες αποθέσεις λατύπων, κροκάλων, αμμών και άργιλων σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.
- Pt1m** Θαλάσσιες αναβαθμίσεις. Κροκαλοκατγή, ψαμίτες μάργες και άμμοι σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.

### ΝΕΟΓΕΝΕΣ

- Ng** Νεογένης αδαίρετο αποτελούμενο από μάργες, ψαμίτες και μαργαίους ασβεστόλιθους παχυστρωματώδεις έως άστρωτους.
- N** Μειοκαινικές αποθέσεις  
Μειοκαινικές αποθέσεις αποτελούμενες από μαργαίους ψαμίτες, μάργες, μαργαίους ασβεστόλιθους, κροκαλοκατγή και παρεμβολές γύψων (g). Κατά θέσεις παρατηρείται επικράτηση των μαργών (m), των μαργαίων ασβεστόλιθων (k) και των κροκαλοκατγών (c).
- M** Μειοκαινικές αποθέσεις  
Μειοκαινικές αποθέσεις αποτελούμενες από μαργαίους ψαμίτες, μάργες, μαργαίους ασβεστόλιθους, κροκαλοκατγή και παρεμβολές γύψων (g). Κατά θέσεις παρατηρείται επικράτηση των μαργών (m), των μαργαίων ασβεστόλιθων (k) και των κροκαλοκατγών (c).
- M1r** Λατινοκροκαλοκατγή Τοπολών (Μεσόκαινο)  
Αθρυσικές κυρίως λατίτες προερχόμενες μόνο από τους σχηματισμούς των ζωνών Τριπόλης και Πύλου, πολύ καλά συσσωρευμένες με ασβεστίσιο συνδετικό υλικό.

### ΑΔΙΠΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

- b** ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΩΤΜΜΑ ΖΩΝΗΣ ΠΙΝΔΟΥ  
Φλύσσης, αποτελούμενος από ψαμίτες, ασβεστολιθικούς ψαμίτες και λιτόλιθους. (Κ. Παλαιόκαινο - Ηώκαινο)
- cl** Ασβεστόλιθα πλειοκαινά, κυρίως μακταί με κοφίλλες και εντριβίσεις πτερολίθων και λεπτές εντριβίσεις αργιλιών σχιστολίθων. Κατά θέσεις περιέχουν λατινοκατγή (K.l.k.br). Στα ανώτερα τμήματα συναντώνται στρώματα μετάβασης προς το φλύσση. Στην ανατολική Κρήτη, α Ηνωσιακή ασβεστόλιθα
- cl1** 1ος Φλύσσης. Εναλλαγές λεπτών στρωμάτων από ερριθές μάργες, κροκαλολίθους, μαργαίους ασβεστόλιθους και αργιλομαργαίους σχιστολίθους. (Κρητικό)
- cl2** Πολύλιθωμακ κροκαλολιθού-ασβεστόλιθα. Εναλλαγές κοκκίων, πύσσινου, καστανών, ερριθών και μαύρων κροκαλολίθων με συχνές εντριβίσεις ασβεστόλιθων που κατά θέσεις περιέχουν κοφίλλους κροκαλολίθων. (Ιουραϊκό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΩΤΜΜΑ ΖΩΝΗΣ ΤΡΙΠΟΛΗΣ

- tr** Φλύσσης. Εναλλαγές αργιλιών σχιστολίθων και ψαμιτών με μικρές εντριβίσεις τερών ασβεστολιθικών τουφιδιτών και παρεμβολές αθρυσικών, κυρίως ολισθηλίθων. (Ηώκαινο - Ολιγόκαινο)
- tl1** Ασβεστόλιθα, ημικταί μεσοπαχυστρωματώδεις κατά θέσεις δολοματωμένα (d). (Ηώκαινο)
- P-t1** Ασβεστόλιθα, τερφόμακρο μεσοπαχυστρωματώδεις, έντονα τεκτονισμένα, κατά θέσεις δολοματωμένα (d). (Παλαιόκαινο - Ηώκαινο)
- tr-t1** Ασβεστόλιθα, ημικταί, άστρωτα έως παχυστρωματώδεις, έντονα τεκτονισμένα, κατά θέσεις δολοματωμένα (d). (Κρητικό - Ηώκαινο)
- tl-t1** Ασβεστόλιθα, μεσοπαχυστρωματώδεις έως άστρωτα, κατά θέσεις λατινοκατγής, έντονα τεκτονισμένα, που συχνά μεταπίπτουν σε δολομίτες (d). (Κρητικό)
- tl-t2** Ασβεστόλιθα και δολομίτες έντονα τεκτονισμένα. (Ιουραϊκό)
- tr-t2** Ασβεστόλιθα και δολομίτες (d), μη διαχωριζόμενα. (Τρακιό - Ηώκαινο)
- tr-t3** Ασβεστόλιθα και δολομίτες (d), έντονα τεκτονισμένα, ελαφρά πτυχωμένα. (Τρακιό - Ιουραϊκό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΩΤΜΜΑ ΦΥΛΛΙΤΩΝ - ΧΑΛΑΖΙΤΩΝ

- ph** Φυλλίτες, χαλαζίτες, σχιστολίθα. Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται από φυλλίτες, μεταψαμίτες, χαλαζίτες και σχιστολίθους χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Συχνά μέσα στο σύστημα των φυλλιτών - χαλαζιτών παρεμβάλλονται μαύρα λεπτοστρωματώδεις και κατακεραματισμένα κροταλλικοί ασβεστόλιθοι (m1), χαλαζιτικές ολέδες (st), δολομίτες (d), εναλλαγές φυλλιτών, σχιστολίθων, μαρμάρων (rh/chi/mr), γύψων (g), ρουβόκων (Pw), περλιόλιθων (pl), βυακά ερριθρογής (b). Κατά θέσεις παρατηρούνται εναλλαγές φυλλιτών, χαλαζιτών και μαρμάρων (rh/mr). (Πέλομο - Α. Τρακιό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΩΤΜΜΑ ΟΜΑΔΟΥ - ΤΡΙΠΙΛΙΟΥ

- tr-t1m** Αθρυσικά Τριπιλίον. Περιλαμβάνει αναορροταλλωμένους ασβεστόλιθους έως μάραμα, δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, ρουβόκων και αθρυσικά κροκαλοκαταποσθέντη. Στα κατώτερα μέρη του περιλαμβάνεται λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθους. (Α. Τρακιό - Λύσιο)

### ΑΤΤΟΧΘΟΝΗ ΣΕΙΡΑ - ΙΟΝΙΟΣ ΖΩΝΗ

- tr-t1** Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk), αναορροταλλωμένοι, κατά θέσεις μάραμα, με εντριβίσεις πτερολίθων. Κατά θέσεις στους μετώπους ορίζεται παρεμβάλλονται μακροκαταποσθέντη και φυλλιτικές εντριβίσεις. Στα ανώτερα τμήματα συναντώνται ασβεστοφυλλίτες (ph). (Μ. Ιουραϊκό - Ηώκαινο)
- tr-t2** Σχιστολίθα, αθρυσικά, χαλαζιτικά, αργιλιώδη. Τυφίματα των πλειοκαινών ασβεστόλιθων. (Λύσιο - Δαγγήλιο)
- tr-t3** Ασβεστόλιθα και δολομίτες, άστρωτα έως παχυστρωματώδεις, έντονα αναορροταλλωμένα, με λεπτές φυλλιτικές διατριβίσεις και ορίζεται συνεκτικώς λατινοκατγών. Στα κατώτερα τμήματα νεότερον α δολομίτες. (Α. Τρακιό - Κ. Ιουραϊκό)
- tr** Γύψος. Συναντάται εντός των νεογενών αποθέσεων, εντός του φυλλιτικού καλύμματος και στη βάση της Ιονίου ζώνης.

- Οριο γεωλογικών σχηματισμών
- - - - Πιθανό ή καλυμμένο γεωλογικό όριο
- Υδροκρίτης - Οριο περριχής μελέτης
- Ρήγμα ορατό ή καλυμμένο
- ||||| Τεκτονική επαφή

Σχήμα 2.1 Υπόμνημα Γεωλογικού χάρτη

## 2.3 Κλίμα

Το κλίμα γενικά είναι ήπιο, μεσογειακό. Το φθινόπωρο και το χειμώνα επικρατούν άνεμοι βόρειοι και βορειοδυτικοί, ενώ το καλοκαίρι οι ασθενείς άνεμοι το κάνουν απολαυστικό.

Γενικά η πεδινή ζώνη της Κρήτης αποτελεί κλιματικά μια μετάβαση από το Μεσογειακό προς το ημιορεινό κλίμα. Χαρακτηρίζεται από μικρό ύψος βροχοπτώσεων, ήπιο χειμώνα και ξηρή περίοδο μεγάλης διάρκειας.

Το θέρος λόγω της θαλάσσιας αύρας και των ετήσιων ανέμων είναι σχετικά δροσερό και διαρκεί από τον Ιούνιο έως το Σεπτέμβριο. Θερμότεροι μήνες είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος. Στην περιοχή αυτή δεν παρατηρείται ποτέ παγετός και η θερμοκρασία σπάνια πέφτει κάτω από 0 °C. Οι θερμοκρασιακές αποκλίσεις είναι ήπιες. Τέλος, η ορεινή ζώνη της Κρήτης εμφανίζει μεγαλύτερες θερμοκρασιακές αποκλίσεις, μέση ετήσια θερμοκρασία 2-3 °C χαμηλότερη από την πεδινή ζώνη. Η μέση θερμοκρασία του θερμότερου μήνα ταυτίζεται με τα επίπεδα των πεδινών σταθμών, ενώ η μέση θερμοκρασία του ψυχρότερου μήνα είναι κατά 3 °C χαμηλότερη (Λιαλιάρης, 1996).

**Πίνακας 2.2 Μετεωρολογικών παραμέτρων**

| Μήνας       | Μέση Θερμ | Μέση Ελάχ Θερμ | Μέση Μεγ Θερμ | Μέσος Αριθμός Ημερών με Υετό | Μέσος Αριθμός Ημερών με Καταιγίδα | Μέσος Αριθμός Ημερών με Χιονόνερο/Χιόνι |
|-------------|-----------|----------------|---------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
|             | °C        | °C             | °C            |                              |                                   |                                         |
| Ιανουάριος  | 10.8 °C   | 7.5 °C         | 14.4 °C       | 17.0                         | 3.8                               | n/a                                     |
| Φεβρουάριος | 11.1 °C   | 7.7 °C         | 14.9 °C       | 14.7                         | 3.0                               | n/a                                     |
| Μάρτιος     | 12.6 °C   | 8.6 °C         | 16.6 °C       | 12.0                         | 2.7                               | n/a                                     |
| Απρίλιος    | 15.8 °C   | 11.1 °C        | 20.1 °C       | 7.8                          | 1.0                               | n/a                                     |
| Μάης        | 20.0 °C   | 14.5 °C        | 24.4 °C       | 3.9                          | .9                                | n/a                                     |
| Ιούνιος     | 24.4 °C   | 18.5 °C        | 28.7 °C       | 1.4                          | .4                                | n/a                                     |
| Ιούλιος     | 26.4 °C   | 20.6 °C        | 30.3 °C       | .2                           | .1                                | n/a                                     |
| Αύγουστος   | 25.8 °C   | 20.5 °C        | 29.9 °C       | .6                           | .2                                | n/a                                     |
| Σεπτέμβριος | 23.0 °C   | 18.2 °C        | 27.3 °C       | 2.6                          | 1.0                               | n/a                                     |
| Οκτώβριος   | 19.0 °C   | 15.1 °C        | 23.1 °C       | 9.8                          | 3.7                               | n/a                                     |
| Νοέμβριος   | 15.6 °C   | 11.9 °C        | 19.6 °C       | 10.8                         | 3.2                               | n/a                                     |
| Δεκέμβριος  | 12.6 °C   | 9.3 °C         | 16.2 °C       | 15.8                         | 4.2                               | n/a                                     |

Ο Ιούνιος, ο Ιούλιος και ο Αύγουστος είναι οι πιο ζεστοί μήνες του χρόνου χωρίς βροχοπτώσεις. Στα ημιορεινά και στα ορεινά του νομού οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερη, ενώ αντίθετα στα νότια παράλια και την πεδινή ενδοχώρα είναι κατά μερικούς βαθμούς υψηλότερη.

Οι μέγιστες βροχοπτώσεις στα Χανιά παρουσιάζονται τον μήνα Ιανουάριο ενώ οι ελάχιστες τον μήνα Ιούλιο όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα βροχοπτώσεων.

**Πίνακας 2.3 Μετεωρολογικών παραμέτρων**

| Μήνας       | Μέγιστη<br>Θερμ<br>Μήνα | Ελάχιστη<br>Θερμ<br>Μήνα | Μέση<br>Μηνιαία<br>Βροχόπτωση | Ελάχιστη<br>Μηνιαία<br>Βροχόπτωση | Μέγιστη<br>Μηνιαία<br>Βροχόπτωση | Μέση<br>Μηνιαία<br>Ταχύτητα<br>Ανέμου |
|-------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
|             |                         |                          | mm                            | mm                                | mm                               | m/sec                                 |
| Ιανουάριος  | 26.0 °C                 | .0 °C                    | 141.7 mm                      | n/a                               | n/a                              | 4.0 m/sec                             |
| Φεβρουάριος | 26.0 °C                 | .0 °C                    | 112.4 mm                      | n/a                               | n/a                              | 4.3 m/sec                             |
| Μάρτιος     | 32.4 °C                 | .4 °C                    | 80.7 mm                       | n/a                               | n/a                              | 4.1 m/sec                             |
| Απρίλιος    | 33.6 °C                 | 4.0 °C                   | 31.8 mm                       | n/a                               | n/a                              | 3.9 m/sec                             |
| Μάης        | 37.2 °C                 | 6.8 °C                   | 13.0 mm                       | n/a                               | n/a                              | 3.5 m/sec                             |
| Ιούνιος     | 40.5 °C                 | 11.1 °C                  | 4.6 mm                        | n/a                               | n/a                              | 3.7 m/sec                             |
| Ιούλιος     | 44.5 °C                 | 13.0 °C                  | 1.3 mm                        | n/a                               | n/a                              | 3.4 m/sec                             |
| Αύγουστος   | 41.4 °C                 | 14.5 °C                  | 1.5 mm                        | n/a                               | n/a                              | 3.2 m/sec                             |
| Σεπτέμβριος | 38.0 °C                 | 12.2 °C                  | 18.7 mm                       | n/a                               | n/a                              | 2.9 m/sec                             |
| Οκτώβριος   | 35.8 °C                 | 8.2 °C                   | 80.1 mm                       | n/a                               | n/a                              | 3.0 m/sec                             |
| Νοέμβριος   | 32.8 °C                 | 2.2 °C                   | 72.8 mm                       | n/a                               | n/a                              | 3.2 m/sec                             |
| Δεκέμβριος  | 28.6 °C                 | .4 °C                    | 93.9 mm                       | n/a                               | n/a                              | 3.9 m/sec                             |

Η ομίχλη, όπως και η πάχνη είναι σπάνιο φαινόμενο για την Κρήτη. Ο μέσος αριθμός ημερών ομίχλης είναι λιγότερος από 1 μέρα για τους πεδινούς σταθμούς και περίπου 15 για τους ορεινούς (ΥΕΒ, 2005).

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Υλικά και μέθοδοι εργασίας

#### 3.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία εδαφικών και φυτικών δειγμάτων

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε πάρκα και νησίδες δίπλα σε δρόμους με υψηλή κυκλοφοριακή πυκνότητα της πόλης των Χανίων.

Σκοπός της δειγματοληψίας είναι η λήψη εδαφικών και φυτικών δειγμάτων που να είναι όσο το δυνατό αντιπροσωπευτικά της περιοχής μελέτης, προκειμένου να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα από την ανάλυση τους.

Τα σημεία δειγματοληψίας είναι 7(χάρτης 3.1), με εδαφικό δείγμα που αντιπροσωπεύει τρία διαφορετικά βάθη (0cm-5cm, 5cm-15cm, 15cm-30cm). Τα πάρκα και οι νησίδες της πόλης των Χανίων που αντιστοιχούν στα εδαφικά και φυτικά δείγματα είναι :

- E1,Φ1:**Πλατεία Δικαστηρίων
- E2,Φ2:**Ηρώων Πολυτεχνείου
- E3,Φ3:**Πλατεία Αγοράς
- E4,Φ4:**Κήπος Τζανακάκη
- E5,Φ5:**Πλατεία 1866
- E6,Φ6:**Ρολόι Δημοκρατίας
- E7,Φ7:**Πάρκο Αγοραστάκη

Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη εδαφικών δειγμάτων είναι ο δειγματολήπτης για πετρώδη εδάφη, που είναι κατασκευασμένος με το κύριο σώμα του από σκληρό ατσάλι. Αποτελείται από ένα κυρτό έλασμα λυγισμένο στη μέση, τα άκρα του οποίου καταλήγουν σε δύο δόντια. Η διεύθυνση του δειγματολήπτη στο έδαφος επιτυγχάνεται με ταυτόχρονη πίεση προς τα κάτω και περιστροφή κατά την φορά των δεικτών του ρολογιού.



**Χάρτης 3.1** Περιοχή μελέτης και τα σημεία δειγματοληψίας όπου επισημαίνονται με κόκκινο αστερίσκο

Μετά την λήψη των δειγμάτων, ακολουθεί η μεταφορά τους στο εργαστήριο σε πλαστικές σακούλες και η προετοιμασία τους για ανάλυση.

Τα εδαφικά δείγματα απλωθήκαν πάνω σε φύλλα από διηθητικό χαρτί και τοποθετήθηκαν σε χώρο καλά αεριζόμενο για τέσσερις ημέρες προκειμένου να γίνει η αεροξήρανση τους, με καθημερινή αλλαγή του χαρτιού. Μετά την αεροξήρανση ακολούθησε ήπια λειοτρίβηση τους σε γουδί από πορσελάνη και κοσκίνισμα με τη βοήθεια κόσκινου με άνοιγμα οπών 2mm, αφού η εργαστηριακές αναλύσεις γίνονται στη λεπτή γη. Το έδαφος που διέρχεται από το κόσκινο, συλλέγετε και φυλάσσετε σε πλαστικές σακούλες.

Τα φυτικά δείγματα (φύλλα πικροδάφνης) τοποθετήθηκαν μέσα σε χάρτινες σακούλες και στο φούρνο ξήρανσης (Heraeus function Cine) για τρεις ημέρες στους 60°C προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ξήρανση τους. Στη συνέχεια ακολουθεί η λειοτριβή τους με την βοήθεια του μύλου και η σκόνη που διέρχεται από τον μύλο συλλέγεται σε πλαστικά δοχεία.

Τα δείγματα είναι πλέον έτοιμα για την ανάλυση τους.

### 3.2 Εργαστηριακές αναλύσεις

#### 3.2.1 Μηχανική ανάλυση εδάφους- Μέθοδος Βουγιούκου

Με τον όρο μηχανική ανάλυση του εδάφους ορίζεται η εργαστηριακή τεχνική με την οποία γίνεται ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής σύστασης του, δηλαδή της επί τοις εκατό περιεκτικότητας του, στα τρία κλάσματα μηχανικής σύστασης: της άμμου, της ιλύος και της αργίλου.

Η στερεή φάση του εδάφους υποδιαιρείται με βάση πάντα την ισοδύναμη διάμετρο σε mm στα εξής κλάσματα όπως φαίνονται στον πίνακα 3.1:

**Πίνακας 3.1** Διάμετρος κλάσματος σε mm (Σινάνης, 2003)

| ΚΛΑΣΜΑ       | ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ | ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ |
|--------------|-----------------|---------------------|
| Χονδρή άμμος | 2-0,2           | 2-0,2               |
| Λεπτή άμμος  | 0,2-0,02        | 0,2-0,05            |
| Ιλύς         | 0,02-0,002      | 0,05-0,002          |
| Αργίλος      | <0,002          | <0,002              |

Η γνώση του ποσοστού συμμετοχής του καθενός κλάσματος στη σύσταση των εδαφών, είναι βασικής σημασίας κριτήριο, για το χαρακτηρισμό τους και την εξαγωγή συμπερασμάτων που έχουν σχέση με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, γιατί το κάθε ένα από τα κλάσματα μηχανικής σύστασης του εδάφους επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες.

Κατά κύριο λόγο τα τεμαχίδια της άμμου αλλά και της ιλύος, θεωρούνται συνήθως αδρανή και αποτελούνται κυρίως από πρωτογενή ορυκτά. Σε αντίθεση με αυτά, τα τεμαχίδια της αργίλου λόγω του μικρότατου μεγέθους τους, που συνεπάγεται μεγάλη ειδική επιφάνεια, θεωρούνται το ενεργό συστατικό του εδάφους. Αποτελούνται κατά κανόνα από δευτερογενή ορυκτά τα οποία εκδηλώνουν αρνητικά φορτία, με αποτέλεσμα να συγκρατούν, κυρίως υπό ανταλλάξιμη μορφή, τα απαραίτητα για την θρέψη των φυτών ανόργανα στοιχεία και νερό.

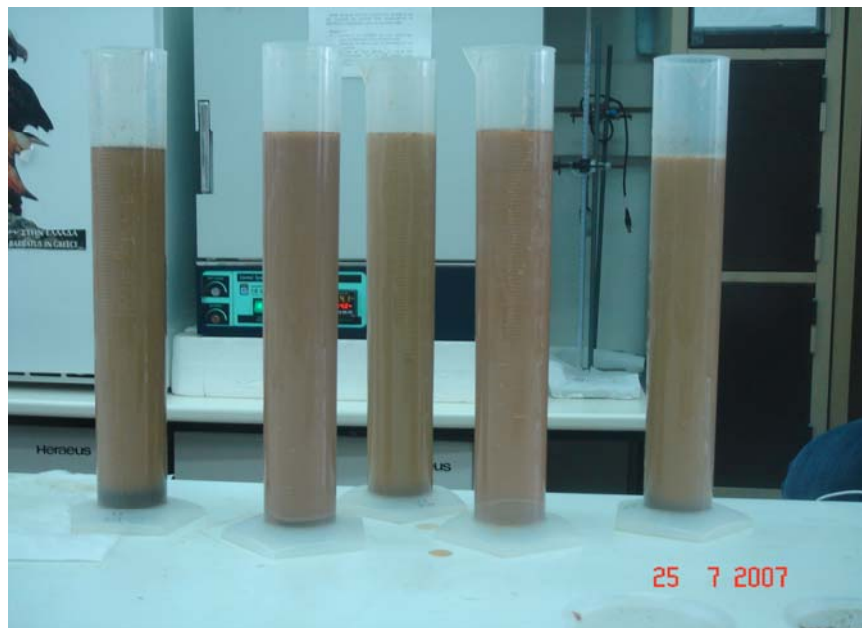
Σύμφωνα με τη μέθοδο Βουγιούκου, το εδαφικό δείγμα, διασπείρεται σε μια στήλη νερού και η πυκνότητα του αιωρήματος μετράτε σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα.

Τα όργανα και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε για την διεξαγωγή του πειράματος είναι:

- Αναδευτήρας μηχανικής ανάλυσης (mixer)
- Κύλινδρος καθιζήσεως βουγιούκου
- Υδρόμετρο βουγιούκου
- Υδραργυρικό θερμόμετρο
- Χρονόμετρο
- Διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0,1 N(Calgon)
- Απιονισμένο νερό

Πειραματική διαδικασία :Στο πλαστικό ποτήρι από το mixer προσθέτουμε 50 gr από το δείγμα μας ,50 ml από το εξαμεταφωσφορικό νάτριο, συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή του ποτηριού και αναδεύουμε το δείγμα 5-10 λεπτά. Στην συνέχεια αδειάζουμε το περιεχόμενο του ποτηριού στο κύλινδρο βουγιούκου, ξεπλένοντας καλά τα τοιχώματα του ποτηριού ώστε να αποφύγουμε την απώλεια εδάφους, προσθέτουμε το πυκνόμετρο και συμπληρώνουμε τον κύλινδρο έως τα 1000ml (εικόνα 3.1). Αφαιρούμε το πυκνόμετρο και αναδεύουμε τον κύλινδρο. Αφού αναδεύσουμε καλά, αφήνουμε τον κύλινδρο πάνω στον πάγκο και βυθίζουμε το πυκνόμετρο ενεργοποιώντας παράλληλα το χρονόμετρο στα 40 δευτερόλεπτα. Μετά το πέρας του χρόνου καταγράφουμε την πρώτη ένδειξη του πυκνόμετρου και της θερμοκρασίας και αφήνουμε το διάλυμα σε ηρεμία για 2 ώρες, όπου θα πάρουμε και τις δεύτερες ενδείξεις του πυκνόμετρου και της θερμοκρασίας.

Η διαδικασία αυτή γίνεται και για την παρασκευή του μάρτυρα ο οποίος περιέχει ότι και παραπάνω χωρίς όμως το δείγμα εδάφους. Ο σκοπός του δείγματος του μάρτυρα είναι ο έλεγχος της κανονικότητας του εξαμεταφωσφορικού νατρίου.



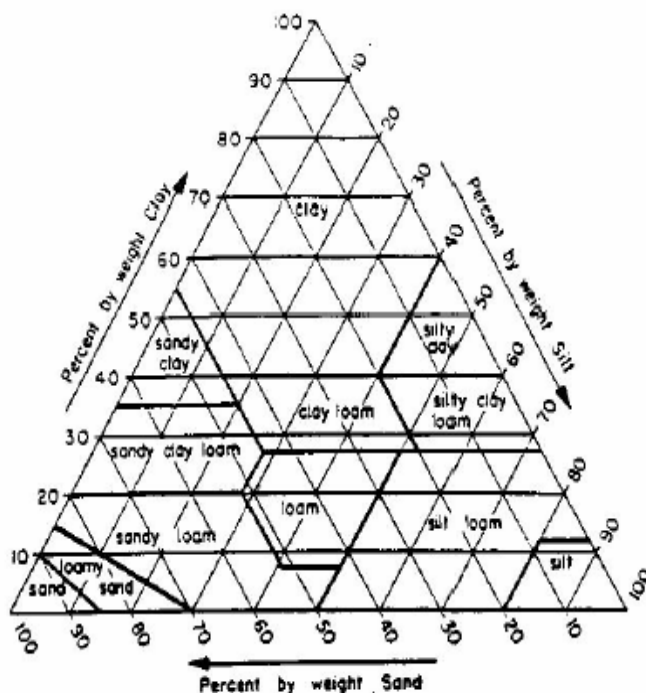
**Εικόνα 3.1** Κύλινδροι Βουγιούκου που περιέχουν τα δείγματα μας.

Οι τύποι που χρησιμοποιούνται για την εύρεση της περιεκτικότητας στο έδαφος ,του κάθε κλάσματος ξεχωριστά είναι:

1.  $\text{διόρθωση ένδειξης θερμοκρασίας}(40 \text{ δευτερόλεπτα}) = (\text{θερμοκρασία αιωρήματος} - 20^{\circ}\text{C}) * 0.3$
2.  $\text{διόρθωση ένδειξης υδρόμετρου}(40 \text{ δευτ}) = \text{πυκνότητα} + \text{διορθωμένη ένδειξη θερμοκρασίας} - \text{πυκνότητα τυφλού}$
3.  $\text{ιλύς} + \text{άργιλος} = \text{διορθωμένη ένδειξη υδρόμετρου} * 2$
4.  $\text{έδαφος} = \text{άμμος} + \text{ιλύς} + \text{άργιλος} = 100\%$

5. άμμος = 100% -(ιλύς + άργιλος)
6. διόρθωση ένδειξης θερμοκρασίας (2 ώρες )= (θερμοκρασία αιωρήματος - 20 °C) \* 0,3
7. διόρθωση ένδειξης υδρόμετρου =πυκνότητα + διορθωμένη ένδειξη θερμοκρασίας –πυκνότητα τυφλού
8. άργιλος =διορθωμένη ένδειξη υδρόμετρου \* 2
9. ιλύς = 100 – άμμο – άργιλο

Ξέροντας τα ποσοστά των κλασμάτων και με την βοήθεια του σχήματος 1, κατατάσσουμε τα εδάφη σε κατηγορίες.



**Σχήμα 3.1:** Τρίγωνο μηχανικής σύστασης για την κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες(Bouyoucos, 1951).

### 3.2.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ως ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται η συγκέντρωση υδατοδιαλυτών ιόντων στο εδαφικό διάλυμα και προσδιορίζεται ηλεκτρομετρικά με τη γέφυρα Wheatson και εκφράζεται σε mhos ή σε mmhos ή σε mmhos στους 25°C. Τα εδάφη, γενικά, περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό διαφόρων δυσδιάλυτων οξειδίων, μετάλλων και ορυκτών, όπως και ευδιάλυτα υδατοδιαλυτά άλατα, που ανάλογα με την ποιότητα τους και τις συγκεντρώσεις τους, στο κορεσμένο με νερό έδαφος, τα χαρακτηρίζουν αλατούχα ή μη αλατούχα ( Μαλεφάκης, 1998).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους προσδιορίζεται από το εκχύλισμα κορεσμού, το οποίο προκύπτει από την πάστα κορεσμού, όπως περιγράφεται παρακάτω.

#### 3.2.2.1 Παρασκευή πάστας κορεσμού.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- αναλυτικός ζυγός
- πλαστικά ποτήρια



- σπάτουλες
- ογκομετρικοί κύλινδροι 50ml
- διηθητικό χαρτί
- χωνί Buchner
- αντλία κενού
- απιονισμένο νερό
- αγωγιμόμετρο

Πειραματική διαδικασία: Με την βοήθεια του αναλυτικού ζυγού, ζυγίζουμε 200gr εδάφους και αρχικά προσθέτουμε 50ml από το απιονισμένο νερό. Αναδεύουμε με την σπάτουλα το διάλυμα και σταδιακά προσθέτουμε και άλλες μικρές ποσότητες νερού μέχρι τον κορεσμό του εδάφους.



**Εικόνα 3.2** Πάστα κορεσμού

Το σημείο κορεσμού έχει επιτευχθεί όταν η πάστα αποκτήσει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- η επιφάνεια της πάστας πρέπει να γυαλίζει, χωρίς όμως να παρουσιάζει περίσσεια νερού.
- Αν με τη σπάτουλα χαραχθεί ένα αυλάκι στην πάστα, τότε αυτό πρέπει να κλείνει σιγά-σιγά με μετακίνηση υγρής μάζας εδάφους.
- Η πάστα πρέπει να γλιστρά ελεύθερα πάνω στη σπάτουλα, όταν αφεθεί να πέσει από αυτή.

Στη συνέχεια αφήνουμε την πάστα κορεσμού σε ηρεμία για 4 ώρες. Μετά το πέρας των 4 ωρών ακολουθεί η διήθηση της πάστας του εδάφους με τη βοήθεια του διηθητικού χαρτιού, του χωνιού Buchner και της αντλίας κενού, ώστε να συλλέξουμε το εκχύλισμα κορεσμού και από αυτό να μετρήσουμε την αγωγιμότητα, βυθίζοντας το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο μέσα στο εκχύλισμα.



**Εικόνα 3.3** Αντλία κενού και χωνί Buchner



**Εικόνα 3.4** Αγωγιμόμετρο HACH sension™ 156

### 3.2.3 Προσδιορισμός pH από την πάστα 1:1

Ως pH ορίζετε η συγκέντρωση των ιόντων  $H^+$  στο εδαφικό διάλυμα. Η έννοια του στα εδάφη έχει μεγάλη και ιδιαίτερη αξία γιατί από την τιμή του εξαρτάται η δυνατότητα της απορρόφησης των θρεπτικών μεγαλοστοιχείων και ιχνοστοιχείων, η ανάπτυξη και απόδοση των διαφόρων φυτικών καλλιεργειών, όπως και η επωφελής δράση των μικροοργανισμών.

Η σχέση εδάφους-νερού καθορίζει το προσδιοριζόμενο pH. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο έδαφος τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του pH. Αυτό συμβαίνει γιατί με την προσθήκη κι άλλης ποσότητας νερού στο έδαφος, το εδαφικό διάλυμα αραιώνεται, άρα μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου, οπότε αυξάνεται η τιμή του pH.

Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζουμε 20gr εδάφους μέσα σε πλαστικά ποτήρια και προσθέτουμε 20ml απιονισμένο νερό. Αναδεύουμε το διάλυμα για 15 λεπτά και το αφήνουμε σε ηρεμία για 10 λεπτά. Στη συνέχεια αναδεύουμε για 5 λεπτά και το αφήνουμε σε ηρεμία για 10 λεπτά. Η διαδικασία αυτή συνεχίζετε για 1 ώρα και στην συνέχεια με το πεχάμετρο παίρνουμε την ένδειξη του pH στο αιώρημα.



**Εικόνα 3.5** Πεχάμετρο HACH sension™ 156

### 3.2.4 Οργανική ουσία

Η οργανική ουσία του εδάφους προέρχεται από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, ζωντανούς και νεκρούς, καθώς επίσης και από τα υπολείμματα και απορρίμματα τους, ανεξάρτητα από το στάδιο αποσύνθεσης τους (Σινάνης, 2003).

Προσδίδει στο έδαφος ,αν εξαιρεθούν τα χημικά λιπάσματα, μοναδικές πηγές Αζώτου, Φωσφόρου και Θείου. Επίσης μερικές ακόμα σημαντικές επιδράσεις της οργανικής ουσίας στο έδαφος είναι:

- Με το σκοτεινό της χρώμα κάνει πιο σκούρο το επιφανειακό στρώμα του εδάφους, πράγμα που επιτρέπει τη γρήγορη θέρμανση του την άνοιξη, με αποτέλεσμα το έδαφος να γίνεται πιο πρώιμο.
- Συμβάλει στη δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων που έχουν σαν αποτέλεσμα τον καλύτερο αερισμό και στράγγιση των εδαφών.
- Έχει μεγάλη Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K) που βοηθά στο να αυξηθεί η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί τα θρεπτικά στοιχεία.
- Συμβάλει στη διαλυτοποίηση ανόργανων συστατικών από τη στερεή φάση.
- Προάγει τη χρησιμοποίηση ορισμένων μικροστοιχείων από τα φυτά και τέλος
- Αποτελεί τη μοναδική πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς του εδάφους, πολλοί από τους οποίους παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των φυτών.

### 3.2.4.1 Μέθοδος Walkley-Black

Εξαιτίας της αδυναμίας που παρουσιάζει ο άμεσος προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους , έχει καθοριστεί ο έμμεσος τρόπος προσδιορισμού που βασίζεται στον υπολογισμό του οργανικού άνθρακα, ο οποίος είναι το βασικό συστατικό της οργανικής ουσίας.

Ο υπολογισμός του οργανικού άνθρακα γίνεται με τη μέθοδο της υγρής οξειδωσης κατά WALKLEY- BLACK που στηρίζεται στην οξειδωση του, από το  $K_2Cr_2O_7$  με την παρουσία  $H_2SO_4$  και την ογκομέτρηση της περίσσειας του  $Cr_2O_7^{2-}$  στο δείγμα με  $Fe^{2+}$ .

Υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Κωνικές φιάλες των 500ml
- Προχοΐδα των 25ml
- Ογκομετρικούς κυλίνδρους των 50 και 100ml
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνητάκια
- Σιφώνια των 10 ml
- Απαγωγός
- Διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$  1N)
- Πυκνό θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ )
- Πυκνό φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ )
- Δείκτης διφαινυλαμίνης
- Θειικός σίδηρος ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.5N)

Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζουμε 1gr (η ποσότητα του δείγματος μπορεί να μειωθεί στα 0,5gr αν έχουμε υψηλή οργανική ουσία) εδάφους και το μεταφέρουμε σε στεγνή κωνική φιάλη των 500 ml. Προσθέτουμε 10 ml διχρωμικό κάλιο και αναδεύουμε ήπια κουνώντας την φιάλη με το χέρι. Μετά προσθέτουμε 20 ml π.  $H_2SO_4$  και αναδεύουμε για 1 λεπτό κάτω από τον απαγωγό. Κατόπιν το αφήνουμε για 30 λεπτά σε ηρεμία και στη συνέχεια προσθέτουμε 200 ml νερό και 10 ml π. $H_3PO_4$ . Επίσης προσθέτουμε και 15 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης για να χρωματιστεί το δείγμα μας μαύρο. Τέλος ακολουθεί η ογκομέτρηση του δείγματος με τον θειικό σίδηρο, μέχρι το τελικό χρώμα να γίνει πετρόλ. Παράλληλα ετοιμάζουμε και ένα τυφλό δείγμα με όλα τα αντιδραστήρια εκτός του εδάφους.

Ο τύπος που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της οργανικής ουσίας στο έδαφος είναι:

**Οργανική ουσία σε gr % εδάφους=  $10x ( 1 - V_{\Delta}/V_T) \chi(0,3x 1,3x 1,724/B)$**

Όπου:  $V_{\Delta}$  = τα ml του διαλύματος του δισθενούς θειικού σιδήρου που καταναλώθηκαν για την ογκομέτρηση του δείγματος  
 $V_T$  = τα ml του τυφλού του δισθενούς θειικού σιδήρου που καταναλώθηκαν για την ογκομέτρηση του τυφλού  
 $B$  = το βάρος του εδαφικού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε  
0,3 =συντελεστής μετατροπής του 1 ml  $K_2Cr_2O_7$  1N σε g άνθρακα %  
1,3 =συντελεστής που αναφέρεται στο ποσοστό του άνθρακα της οργανικής ουσίας που οξειδώνεται με τη μέθοδο αυτή.  
1,724=συντελεστής που αναφέρεται στη μετατροπή του ποσοστό του άνθρακα σε ποσοστό οργανικής ουσίας.

### 3.2.5 Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις .Αρχίζει από ίχνη και φτάνει μέχρι και 70% του συνόλου της μάζας τους. Η πιο διαδεδομένη μορφή ανθρακικού ασβεστίου είναι ο ασβεστίτης και λιγότερο διαδεδομένη ο δολομίτης. Τα ορυκτά αυτά αποτέλεσαν συστατικά των μητρικών υλικών από τα οποία προέκυψαν τα περισσότερα εδάφη.

Ένας παράγοντας που καθορίζει την περιεκτικότητα του στο έδαφος, είναι η βροχόπτωση. Έτσι σε υγρές περιοχές, όπου το ύψος της ετήσιας βροχόπτωσης είναι μεγάλο, τα ορυκτά αυτά διαλύονται και κατευθύνονται στον υπόγειο εδαφικό ορίζοντα, κάνοντας τα εδάφη αυτά να έχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο. Στις ξηρές περιοχές όπου το ύψος της ετήσια βροχόπτωσης είναι μικρό, διαλύεται μόνο ένα μικρό μέρος των ορυκτών αυτών, κάνοντας τα εδάφη να έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο.

Το  $CaCO_3$  απαντάται και στα τρία κλάσματα μηχανικής σύστασης του εδάφους, με μεγάλες διακυμάνσεις του ποσοστού του στο καθένα από αυτά. Η παρουσία του στο έδαφος, αποτελεί εγγύηση ότι αυτό δεν κινδυνεύει να οξινισθεί, εξασφαλίζει τη καλή στράγγιση του εδάφους αποφεύγοντας έτσι τον κίνδυνο νατρίωσης του και τέλος ευνοεί στη δημιουργία καλής δομής στο έδαφος συμβάλλοντας στο σχηματισμό σταθερών συσσωματωμάτων.

#### 3.2.5.1 Μέθοδος του Ασβεστόμετρου- Μέθοδος Bernard

Για τον προσδιορισμό του  $CaCO_3$  χρησιμοποιείται η μέθοδος του Bernard . Η μέθοδος του ασβεστόμετρου για τον υπολογισμό του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου στο έδαφος, στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του  $CO_2$  που ελκύεται μετά την αντίδραση διαλύματος  $HCl$  με τα ανθρακικά άλατα του εδάφους.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Κωνικές φιάλες των 250ml
- Κάψες από πορσελάνη
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Σταγονόμετρο
- Ασβεστόμετρο
- Αναλυτικός ζυγός
- Θερμόμετρο
- $HCl$  6N

Πειραματική διαδικασία: Αρχικά σε κωνική φιάλη προσθέτουμε 0,5 – 10g εδάφους, ανάλογα με την περιεκτικότητα του εδάφους σε ανθρακικό ασβέστιο (γίνεται δοκιμή με προσθήκη σταγόνων  $HCl$  σε μικρή ποσότητα εδάφους που βρίσκεται μέσα σε κάψα, ανάλογα με τον αφρισμό που δημιουργείται βγάζουμε συμπέρασμα για την ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου, έντονος αφρισμός μεγάλη συγκέντρωση

ασβεστίου στο έδαφος και το αντίθετο). Κρατάμε υπό κλίση την φιάλη ώστε το έδαφος να μαζευτεί σε μια πλευρά και τοποθετούμε έναν δοκιμαστικό σωλήνα γεμάτο ως τα 2/3 με HCl και όρθιο. Το ασβεστόμετρο έχει 3 στρόφιγγες. Οι στρόφιγγες αριθμούνται από αριστερά προς τα δεξιά (1, 2, 3). Αρχικά πρέπει η κόκκινη κουκίδα που έχει η στρόφιγγα 1 να είναι πάνω και η στρόφιγγα 3 δεξιά. Κατόπιν γεμίζουμε τα συγκοινωνούντα δοχεία ως την ένδειξη 30 και γυρίζουμε την στρόφιγγα 1 ώστε η κόκκινη κουκίδα να είναι αριστερά όπως και την στρόφιγγα 3, ταυτόχρονα για την θέση λειτουργίας.

Πωματίζουμε καλά την φιάλη με το πώμα του ασβεστόμετρου και αφήνουμε να πέσει αργά το HCl και να διαποτίσει όλο το έδαφος. Εκλύεται CO<sub>2</sub>. Αναδεύουμε μέχρι να σταθεροποιηθεί η στάθμη. Έχουμε άνισες στάθμες στους 2 σωλήνες. Για να πάρουμε την ένδειξη γυρίζουμε την στρόφιγγα 1 σιγά – σιγά ώστε η κόκκινη κουκίδα να είναι κάτω και να πάρουμε την ένδειξη στο σημείο όπου οι δύο στήλες ισορροπούν. Γίνεται ανάγνωση της ένδειξης του ασβεστόμετρου και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Στη συνέχεια η κόκκινη κουκίδα της στρόφιγγας 1 τοποθετείται προς τα πάνω και ξεταπώνουμε το δείγμα. Πέφτει η στάθμη και επαναλαμβάνουμε την διαδικασία για τα επόμενα δείγματα.

Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι :

$$\text{CaCO}_3 \text{ σε g \%} = K * V / B$$

όπου V = ο όγκος του CO<sub>2</sub> που εκλύεται ( ml )

B = το βάρος του εδαφικού δείγματος ( gr )

K = ο συντελεστής μετατροπής 1 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> σε gr CaCO<sub>3</sub> έχει τιμή :

0.44 σε θερμοκρασία 0 οC και πίεση 760 mm Hg

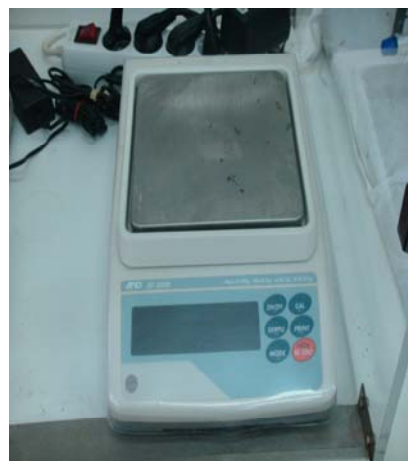
0.42 σε θερμοκρασία 15 οC και πίεση 760 mm Hg

0.41 σε θερμοκρασία 20 οC και πίεση 760 mm Hg

0.40 σε θερμοκρασία 30 οC και πίεση 760 mm Hg



**Εικόνα 3.6** Ασβεστόμετρο



**Εικόνα 3.7** Αναλυτικός ζυγός  
AND GF-2000

### 3.2.6 Αφομοιώσιμος Φώσφορος

Ο Φώσφορος στο έδαφος, όπως και όλα τα θρεπτικά στοιχεία, απαντάται τόσο στην στερεή φάση, όσο και στο εδαφικό διάλυμα με διάφορες μορφές.

Από τις διάφορες αυτές μορφές φωσφόρου ένα πολύ μικρό ποσοστό(περίπου 1% του ολικού φωσφόρου)είναι εύκολα αφομοιώσιμο από τα φυτά, είτε γιατί βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα, είτε γιατί μπορεί να μετακινηθεί εύκολα από τη στερεή φάση προς το εδαφικό διάλυμα. Κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του στο έδαφος είναι ή

δύσκολα ή πολύ δύσκολα αφομοιώσιμος, γιατί είτε είναι προσροφημένος στη στερεή φάση με ισχυρές δυνάμεις, είτε εμφανίζεται με τη μορφή δυσδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων που απελευθερώνουν το φώσφορο πολύ αργά στο εδαφικό διάλυμα.

Οι μορφές με τις οποίες ο φώσφορος απαντάται στη στερεή φάση είναι:

- Οργανικός φώσφορος: αντιπροσωπεύει το 50% περίπου του φωσφόρου της στερεής φάσης. Η συνεισφορά του στη θρέψη των φυτών είναι κυρίως έμμεση, αφού πρέπει να υποστεί ανοργανοποίηση με τη βοήθεια των μικροοργανισμών του εδάφους, για να εμφανιστεί στο εδαφικό διάλυμα σε προσιτή μορφή για τα φυτά.
- Δυσδιάλυτες ανόργανες φωσφορικές ενώσεις: το είδος αυτών των ενώσεων καθορίζεται από το pH των εδαφών. Έτσι στα αλκαλικά εδάφη, στα οποία κυριαρχεί το ασβέστιο, ο φώσφορος εμφανίζεται με τη μορφή φωσφορικού μονοασβεστίου ή τετρασβεστίου. Στα όξινα εδάφη όπου επικρατούν κυρίως τα ιόντα  $Fe^{3+}$  και  $Al^{3+}$  εμφανίζεται με τη μορφή Στρεγκίτης ( $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ) ή Βαρισκίτη ( $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ ). Η ποσότητα φωσφόρου που λαμβάνεται από τα φυτά από αυτές τις ενώσεις ρυθμίζεται κυρίως από τη διαλυτότητα τους και ο φώσφορος αυτός ανήκει στην κατηγορία του δύσκολα αφομοιώσιμου φωσφόρου.
- Προσροφημένος φώσφορος: τα συστατικά που εδάφους που είναι υπεύθυνα για την προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων είναι, τα ορυκτά της αργίλου, τα ελεύθερα οξειδία του σιδήρου και αργιλίου και το ανθρακικό ασβέστιο. Από τον προσροφημένο φώσφορο ένα μέρος μόνο ελευθερώνεται στο εδαφικό διάλυμα ώστε να είναι διαθέσιμο στα φυτά, ενώ ο υπόλοιπος συγκρατείται ισχυρά και ανήκει και αυτός στην κατηγορία του δύσκολα αφομοιώσιμου φωσφόρου.

### 3.2.6.1 Μέθοδος Olsen

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται σαν εκχυλιστικό διάλυμα το οξικό ανθρακικό νάτριο ( $NaHCO_3$  0.5M με pH 8,5).

Στο έδαφος τα  $HCO_3^-$  ιόντα, που υπάρχουν στο εκχυλιστικό διάλυμα, αντικαθιστούν στη στερεή φάση τα φωσφορικά ανιόντα το οποία μεταφέρονται στο εδαφικό διάλυμα ώστε να μπορούν να μετρηθούν.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Σωλήνες φυγόκεντρο
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 50ml
- Ηθμό N<sup>ο</sup> 42
- Φυγόκεντρο
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φασματοφωτόμετρο
- Σιφώνια 1 και 10ml
- Μικρά χωνιά
- Όξινο ανθρακικό νάτριο ( $NaHCO_3$  0.5M)
- Ενεργός άνθρακας
- Μολυβδαινικό αμμώνιο( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )
- Αντιμονοτοριγικό κάλιο( $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$ )
- Πυκνό θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ )
- Murphy-Riley
- Διάλυμα ασκορβικού οξέος ( $C_6H_8O_6$ )
- Διαλύματα  $KH_2PO_4$  των 100ppm και 5ppm.

**Πειραματική διαδικασία :** Στο σωλήνα φυγόκεντρο μεταφέρουμε 2 gr εδάφους, 0.2 gr ενεργού άνθρακα, 40ml οξικού ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ ) και στη συνέχεια τοποθετούμε των σωλήνα, που περιέχει το δείγμα μας, στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα για 30 min στις 160rpm ώστε να γίνει η ανάδευση του. Μετά την ανάδευση τοποθετούμε τα δείγματα στην φυγόκεντρο για 10min στις 5000rpm και στην συνέχεια συλλέγουμε το εκχύλισμα με την βοήθεια ηθμού  $42^\circ$  και χωνιού σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Λαμβάνουμε 10ml από το εκχύλισμα και το τοποθετούμε σε ογκομετρική φιάλη των 50ml. Προσθέτουμε 10ml διαλύματος ασκορβικού οξέος, συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό μέχρι τον τελικό όγκο της φιάλης και αφήνουμε το διάλυμα για 20 λεπτά ώστε γίνει η ανάπτυξη του χρώματος και μετά να μετρηθεί στο φασματοφωτόμετρο στα 880nm. Η διαδικασία αυτή γίνεται για κάθε δείγμα μας ξεχωριστά.

**Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου:** Για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να κάνουμε την βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων ώστε να χαράξουμε την καμπύλη αναφοράς η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

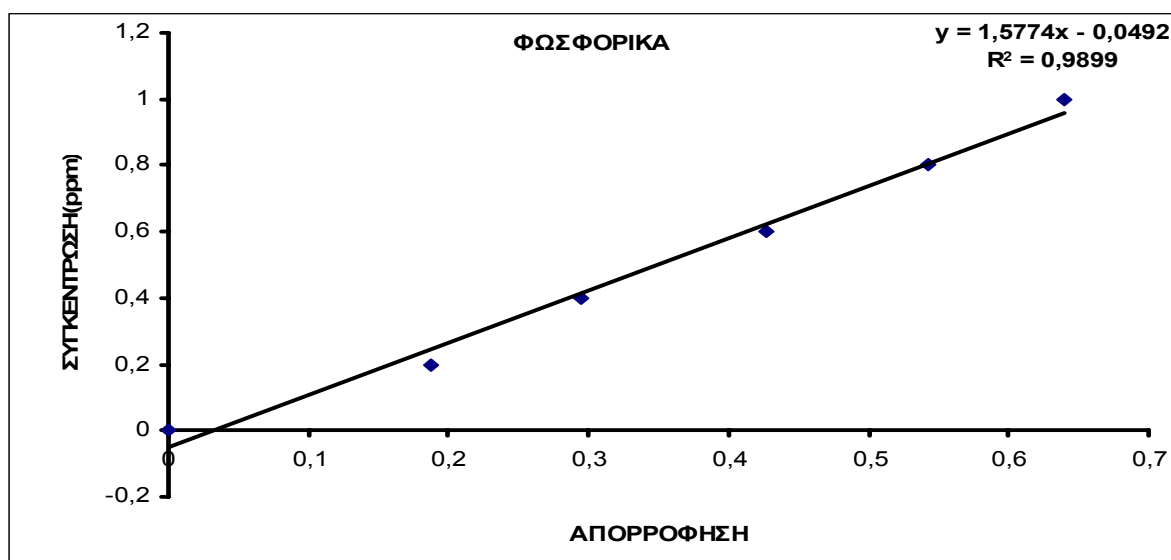
Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται προσθέτοντας στις έξη ογκομετρικές φιάλες των 50ml, ποσότητες 0,2,4,6,8,10 αντίστοιχα, από το πρότυπο διάλυμα των 5 ppm. Στη συνέχεια σε κάθε μια προσθέτουμε 10ml  $\text{NaHCO}_3$  , 10 ml ασκορβικού οξέος και συμπληρώνουμε με νερό απιονισμένο.

Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων είναι 0-0,2-0,4-0,6-0,8 και 1 αντίστοιχα. Αφήνουμε τα πρότυπα διαλύματα για 20 λεπτά ώστε να γίνει η ανάπτυξη του χρώματος. Όταν περάσουν τα 20 λεπτά μετράμε τα πρότυπα διαλύματα στο όργανο και προκύπτουν τα παρακάτω ζεύγη τιμών που φαίνονται στον πίνακα 3.2:

**Πίνακας 3.2** Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων

| Συγκέντρωση P σε ppm | Απορρόφηση οργάνου |
|----------------------|--------------------|
| 0                    | 0                  |
| 0,2                  | 0,187              |
| 0,4                  | 0,294              |
| 0,6                  | 0,427              |
| 0,8                  | 0,542              |
| 1                    | 0,639              |

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το διάγραμμα 3.1 που δείχνει την καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του P.



**Διάγραμμα 3.1** Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου

Περνώντας τώρα τα δείγματα μας από το όργανο, καταγράφουμε τις τιμές απορρόφησης και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.1  $Y=1,5774X-0,0492$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του P στα διαλύματά μας, αντικαθιστώντας όπου X την απορρόφηση που δίνει το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά. Τέλος πολλαπλασιάζουμε το αποτέλεσμα με το 100 για να εκφράσουμε το αποτέλεσμα από συγκέντρωση P στο διάλυμα, σε συγκέντρωση P στο έδαφος.



**Εικόνα 3.8** Φασματοφωτόμετρο Hitachi U-2001

### 3.2.7 Ανταλλάξιμα κατιόντα

Τα πλέον άφθονα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι τα  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ , ενώ λιγότερο διαδεδομένα είναι τα  $NH_4^+$  και ο  $Fe^{2+}$ . Τα κατιόντα αυτά (π.χ  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) συγκρατούνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κolloειδών τεμαχιδίων του εδάφους με δυνάμεις κυρίως ηλεκτροστατικές και ανταλλάσσονται με κατιόντα που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα, σύμφωνα με τους νόμους της χημικής ισορροπίας. Η ύπαρξη αυτής της ισορροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση των απωλειών των θρεπτικών στοιχείων με το νερό έκπλυσης, αλλά και τον εφοδιασμό



του εδαφικού διαλύματος με θρεπτικά στοιχεία, καθώς αυτά απομακρύνονται με την έκπλυση ή με την πρόσληψη τους από τα φυτά.

Τέλος τα ανταλλάξιμα κατιόντα κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες ,σε εκείνα που είναι υπεύθυνα για την οξύτητα των εδαφών όπως είναι τα ιόντα  $H^+$  και  $Al^{3+}$ , ενώ τα ιόντα  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  είναι υπεύθυνα για την αλκαλικότητα των εδαφών (Σινάνης, 2003).

### 3.2.7.1 Μέθοδος Οξικού Αμμωνίου

Χρησιμοποιεί σαν εκχυλιστικό μέσο το οξικό αμμώνιο ( $CH_3COONH_4$ ).

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αντικατάσταση όλων των κατιόντων που είναι προσροφημένα στη στερεή φάση του εδάφους από κατιόντα  $NH_4$ .

Η αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων γίνεται με την τεχνική των διαδοχικών ανακινήσεων, των φυγοκεντρίσεων και των διηθήσεων ώστε να γίνει η συγκέντρωση του εκχυλίσματος, για κάθε δείγμα ξεχωριστά, από το οποίο θα γίνουν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων του κάθε ανταλλάξιμου κατιόντος με την βοήθεια του Φλογοφωτόμετρου και του Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Σωλήνες φυγόκεντρο
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Φυγόκεντρος
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
- Φλογοφωτόμετρο
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί  $N^{\circ}$  40
- Απιονισμένο νερό και
- Διάλυμα οξικού αμμωνίου..

Πειραματική διαδικασία: Στους σωλήνες φυγόκεντρο μεταφέρουμε 5 gr εδάφους, 33ml οξικού αμμωνίου και στη συνέχεια τοποθετούμε τους σωλήνες, που περιέχουν τα δείγμα μας, στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα για 15 min στις 160rpm ώστε να γίνει η ανάδευση τους. Μετά την ανάδευση τοποθετούμε τα δείγματα στην φυγόκεντρο για 10min στις 5000rpm, συλλέγουμε το εκχύλισμα με την βοήθεια ηθμού  $40^{\circ}$  και χωνιού σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml και συμπληρώνουμε με νερό.

Η παραπάνω διαδικασία γίνεται τρεις φορές.

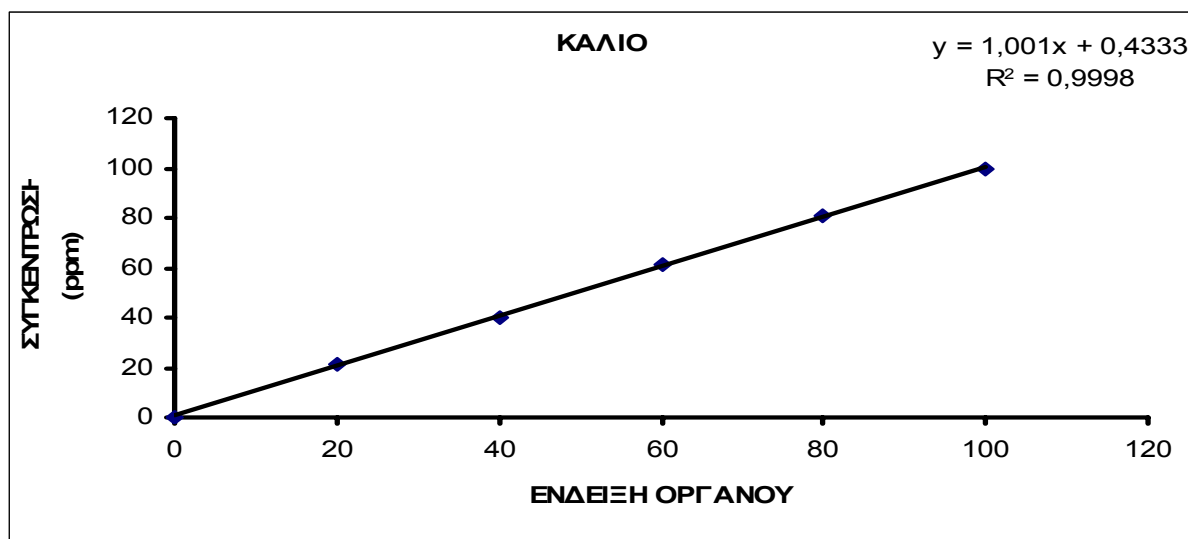
Από το εκχύλισμα που συλλέγουμε μετράμε με την βοήθεια του Φλογοφωτόμετρου το  $K^+$  και το  $Na^+$ , ενώ με το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα το  $Ca^{2+}$  και το  $Mg^{2+}$ .

Βαθμονόμηση φλογοφωτόμετρου: για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να κάνουμε την βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων (STANTAP) ώστε να χαράξουμε την καμπύλη αναφοράς η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Οι συγκεντρώσεις σε K των πρότυπων διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση του οργάνου είναι, 0, 2, 4, 6, 8 και 10ppm. Περνώντας τα διαλύματα αυτά στο όργανο για την μέτρηση του K προκύπτει ο πίνακας 3.3.

**Πίνακας 3.3** Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων

| Συγκέντρωση Κ σε ppm(Στανταρ) | Ένδειξη οργάνου |
|-------------------------------|-----------------|
| 0                             | 0               |
| 20                            | 21              |
| 40                            | 40              |
| 60                            | 61              |
| 80                            | 80.9            |
| 100                           | 100             |

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το διάγραμμα 3.2 που δείχνει την καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Κ.



**Διάγραμμα 3.2** Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου

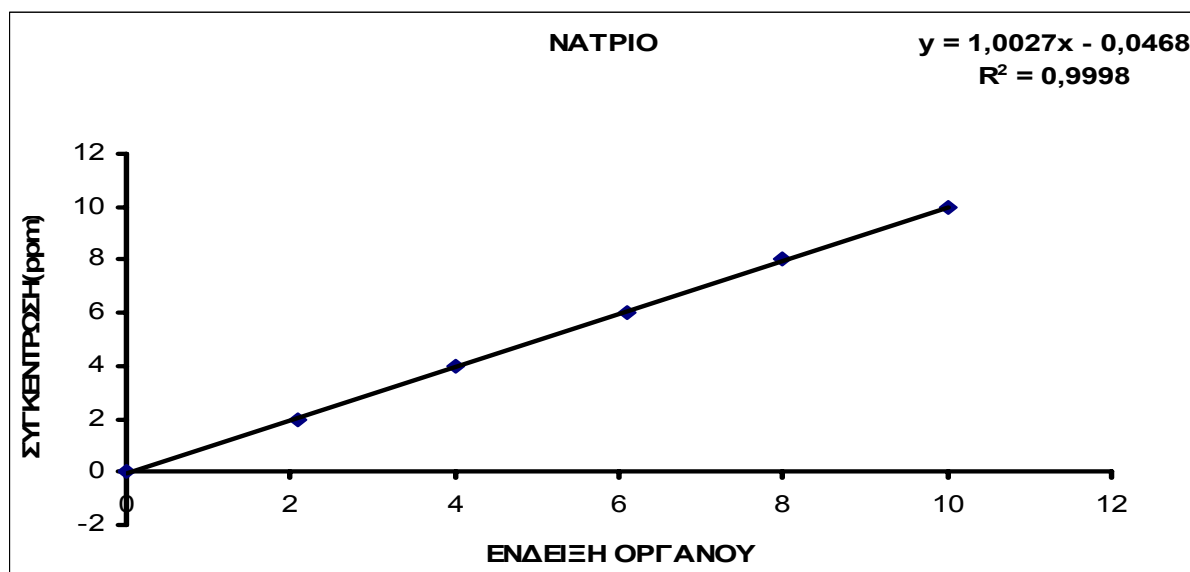
Περνώντας τώρα τα δείγματα μας από το όργανο, καταγράφουμε τις ενδείξεις του οργάνου και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.2  $Y=1,001X-0,4333$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του Κ στα διαλύματα μας, αντικαθιστώντας όπου Χ την ένδειξη οργάνου που δίνει το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά. Τέλος πολλαπλασιάζουμε το αποτέλεσμα με την αραιώση και μετατρέπουμε τα ppm σε mg / 100gr

Αφού μετρήσαμε τις συγκεντρώσεις του Κ ακολουθεί και η μέτρηση της συγκέντρωσης του Na. Η διαδικασία είναι η ίδια με του καλίου, δηλαδή βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα όπου οι συγκεντρώσεις τους σε Na είναι 0,2,4,6,8 και 10ppm. Περνώντας τα διαλύματα αυτά στο όργανο για την μέτρηση του Na προκύπτει ο πίνακας 3.4.

**Πίνακας 3.4** Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων

| Συγκέντρωση Na σε ppm(Στανταρ) | Ένδειξη οργάνου |
|--------------------------------|-----------------|
| 0                              | 0               |
| 2                              | 2,1             |
| 4                              | 4               |
| 6                              | 6,1             |
| 8                              | 8               |
| 10                             | 10              |

Από τον πίνακα 3.4 προκύπτει το διάγραμμα 3.3 που δείχνει την καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Na.



Διάγραμμα 3.3 Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου

Περνώντας τώρα τα δείγματα μας από το όργανο, καταγράφουμε τις ενδείξεις του οργάνου και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.3  $Y=1,0027X-0,0468$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του Na στα διαλύματά μας ,αντικαθιστώντας όπου X την ένδειξη οργάνου που δίνει το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά. Τέλος μετατρέπουμε τα ppm σε mg / 100gr.

Βαθμονόμηση Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα : Για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να κάνουμε την βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων(ΣΤΑΝΤΑΡ) με γνωστές συγκεντρώσεις  $Ca^{2+}$  και  $Mg^{2+}$  αντίστοιχα, ώστε να χαράξουμε τις καμπύλες βαθμονόμησης ξεχωριστά για κάθε κατιόν ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), οι οποίες θα συνδέουν τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Στο όργανο αυτό αφού περάσουμε τα πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις  $Ca^{2+}$ , στην οθόνη του υπολογιστή που είναι συνδεδεμένη με το όργανο, εμφανίζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Περνώντας στη συνέχεια ένα-ένα τα δείγματα μας, γίνεται αυτόματα ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του δείγματος σε  $Ca^{2+}$  με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης.

Αφού μετρήσουμε τις συγκεντρώσεις του  $Ca^{2+}$ , ξανακάνουμε βαθμονόμηση του οργάνου περνώντας τώρα τα πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις σε  $Mg^{2+}$ . Περνάμε ένα-ένα τα δείγματα μας και έχουμε τον αυτόματο υπολογισμό της συγκέντρωσης του μαγνησίου . Στην συνέχεια πολλαπλασιάζουμε τα αποτελέσματα και των δύο στοιχείων που έχουμε μετρήσει με την αραιώση που τους έχει γίνει και μετατρέπουμε τα ppm σε mg / 100gr εδάφους.



3.9 Φλογοφωτόμετρο Sherwood 410

### 3.2.8 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K)

Ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ορίζεται η ικανότητα των εδαφών να συγκρατούν και να ανταλλάσσουν τα κατιόντα.

Η ικανότητα αυτή των εδαφών είναι η σημαντικότερη ίσως φυσικοχημική ιδιότητα, γιατί τους επιτρέπει να συγκρατούν τα θρεπτικά στοιχεία με αποτέλεσμα να μειώνονται στο ελάχιστο οι απώλειες τους με το νερό της στράγγισης και να αποτελούν τις εφεδρείες που αναπληρώνουν άμεσα και γρήγορα τις απώλειες των κατιόντων από το εδαφικό διάλυμα λόγω πρόληψης τους από τα φυτά (Σινάνης, 2003).

Το μέγεθος της, που εκφράζεται σε meq / 100gr, εξαρτάται από την περιεκτικότητα των εδαφών σε άργιλο, από την ορυκτολογική σύσταση της αργίλου, από την περιεκτικότητά τους σε οργανική ουσία και από το pH τους.

#### 3.2.8.1 Μέθοδος προσδιορισμού της I.A.K

Η μέθοδο αυτή γίνεται σε τρία στάδια.

Στο πρώτο στάδιο επιδιώκεται ο κορεσμός όλων των θέσεων ανταλλαγής της στερεής φάσης με ένα κατιόν δείκτη.

Στο δεύτερο στάδιο επιδιώκεται η έκπλυση της περίσσειας του δείκτη.

Τέλος στο τρίτο στάδιο επιδιώκεται αντικατάσταση του κατιόν δείκτη από άλλο κατιόν, παραλάβει του εδαφικού διαλύματος που περιέχει το κατιόν δείκτη και μέτρηση της συγκέντρωσης του με την βοήθεια του φλογοφωτόμετρου.

Υλικά και όργανα που χρησιμοποιηθήκαν είναι :

- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Σωλήνες φυγόκεντρο
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί N<sup>o</sup> 40
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Απιονισμένο νερό
- Αιθανόλη
- Οξικό αμμώνιο (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)
- Οξικό νάτριο (CH<sub>3</sub>COONa \* 3H<sub>2</sub>O)

Πειραματική διαδικασία: **1<sup>ο</sup> στάδιο** : Στους σωλήνες φυγόκεντρου προσθέτουμε, για κάθε δείγμα ξεχωριστά, 5gr εδάφους και 33ml οξικού νατρίου. Τοποθετούμε τους σωλήνες στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα και τον ρυθμίζουμε στα 15 λεπτά στις 160 rpm για ανάδευση. Στη συνέχεια γίνεται η φυγοκέντρωση τους, στις 5000 rpm για 10 λεπτά και άδειασμα του εκχυλίσματος(δεν συλλέγετε) χωρίς να χάσουμε εδαφικό δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.

**2<sup>ο</sup> στάδιο** : Στους σωλήνες φυγόκεντρου που περιέχουν είδη τα κορεσμένα εδαφικά μας δείγματα, προσθέτουμε 33ml αιθανόλη. Τοποθετούμε τους σωλήνες στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα για 15 λεπτά στις 160 rpm Στη συνέχεια γίνεται η φυγοκέντρωση τους, στις 5000 rpm για 10 λεπτά και άδειασμα του εκχυλίσματος (δεν συλλέγετε) χωρίς να χάσουμε εδαφικό δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.

**3<sup>ο</sup> στάδιο** : Στους σωλήνες φυγόκεντρου που περιέχουν είδη τα ξεπλυμένα εδαφικά μας δείγματα από την περίσσεια του Na, προσθέτουμε 33ml οξικού αμμωνίου. Τοποθετούμε τους σωλήνες στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα για 15 λεπτά στις 160 rpm Στη συνέχεια γίνεται η φυγοκέντρωση τους, στις 5000 rpm για 10 λεπτά και συλλογή του εκχυλίσματος σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml με τη βοήθεια μικρών χωνιών και ηθμών 40° χωρίς να χάσουμε εδαφικό δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.



**Εικόνα 3.10** Φυγόκεντρος Hermle Z200A



**Εικόνα 3.11** Ηλεκτρικός παλινδρομικός Αναδευτήρας Mod. G-SHAKE 501 Linear

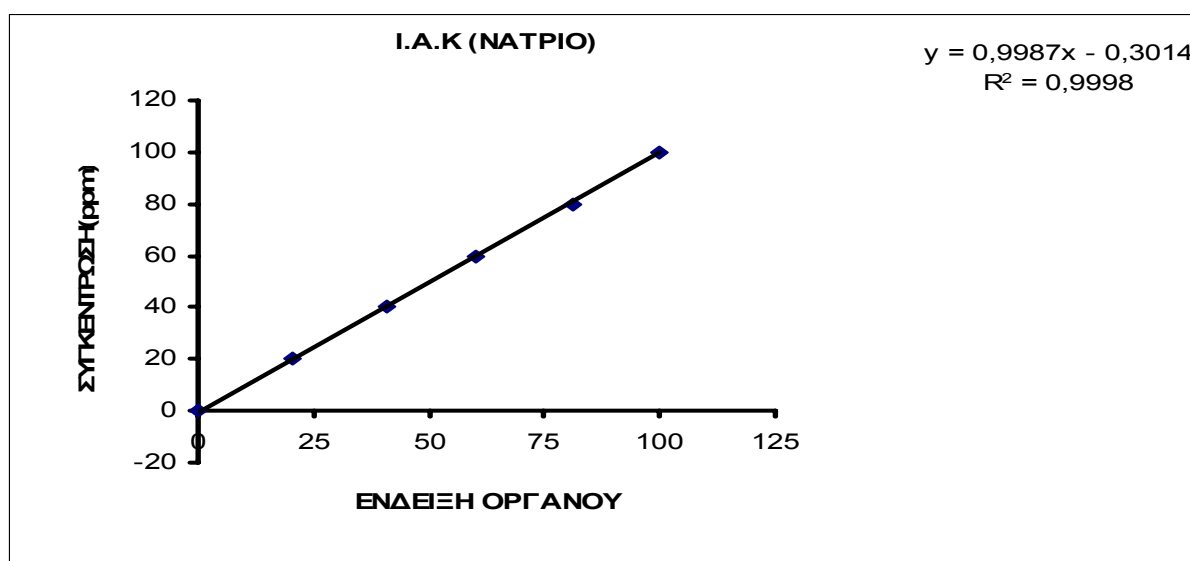
Τα εκχυλίσματα που συλλέξαμε τα μετράμε στο φλογοφωτόμετρο και μετράμε τις συγκεντρώσεις του Na σε κάθε ένα από αυτά.

Βαθμονόμηση φλογοφωτόμετρου: για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να κάνουμε την βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων(ΣΤΑΝΤΑΡ) ώστε να χαράξουμε την καμπύλη αναφοράς η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Οι συγκεντρώσεις σε Na των πρότυπων διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση του οργάνου είναι, 0,20,40,60,80 και 100ppm. Περνώντας τα διαλύματα αυτά στο όργανο, για την μέτρηση του Na προκύπτει ο πίνακας 3.5:

**Πίνακας 3.5** Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων

| Συγκέντρωση Na σε ppm(Στανταρ) | Ένδειξη οργάνου |
|--------------------------------|-----------------|
| 0                              | 0               |
| 20                             | 20,3            |
| 40                             | 41              |
| 60                             | 60              |
| 80                             | 80,9            |
| 100                            | 100             |

Από τον πίνακα 3.5 προκύπτει το διάγραμμα 3.4 που δείχνει την καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Na.



**Διάγραμμα 3.4** Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου

Περνώντας τώρα τα δείγματα μας από το όργανο, καταγράφουμε τις ενδείξεις του οργάνου και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.4  $Y=0,9987X-0,3014$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του Na στα διαλύματα μας ,αντικαθιστώντας όπου X την ένδειξη οργάνου που δίνει το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά, πολλαπλασιάζουμε με την αραίωση που έχει γίνει στο κάθε δείγμα και μετατρέπουμε τα ppm σε mg / 100gr εδάφους.

### 3.2.9 Προσδιορισμός αφομοιώσιμων μορφών Βαρέων Μετάλλων με DTPA

Με αυτή την μέθοδο υπολογίζονται οι αφομοιώσιμες μορφές των μετάλλων.

Οι αφομοιώσιμες μορφές είναι οι μορφές εκείνες που είναι διαθέσιμες για τα φυτά (αφορούν άμεσα και την γονιμότητα) και είναι: μέταλλα διαλυμένα στο νερό, ανταλλάξιμα και προσροφημένα στην οργανική ουσία.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Σωλήνες φυγόκεντρου
- Ογκομετρικές φιάλες των 25ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί N<sup>o</sup> 42
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρο
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης

- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα DTPA 0,05M

Πειραματική διαδικασία : Στους σωλήνες φυγόκεντρου προσθέτουμε, για κάθε δείγμα ξεχωριστά, 10gr εδάφους και 20ml DTPA. Τοποθετούμε τους σωλήνες στον ηλεκτρικό παλινδρομικό αναδευτήρα και τον ρυθμίζουμε στα 150 λεπτά στις 160 rpm για ανάδευση. Στη συνέχεια γίνεται η φυγοκεντρική τους, στις 5000 rpm για 10 λεπτά, συλλέγουμε τα εκχυλίσματα σε ογκομετρικές φιάλες των 25ml με τη βοήθεια των χωνιών και των ηθμών 42° και συμπληρώνουμε τις φιάλες με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.

Τις αφομοιώσιμες μορφές του Pb και του Cd που βρίσκονται στο εκχύλισμα τις μετράμε με το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα(Lindsay et Al,1978).

Βαθμονόμηση Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα : Για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να κάνουμε την βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων (STANTAP) με γνωστές συγκεντρώσεις Pb και Cd αντίστοιχα, ώστε να χαράξουμε τις καμπύλες βαθμονόμησης ξεχωριστά για κάθε μέταλλο, οι οποίες θα συνδέουν τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Αφού φτιάξουμε την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου περνώντας τα πρότυπα διαλύματα Pb, περνάμε τα δείγματα μας και μετράμε την συγκέντρωση του στα δείγματα. Η ίδια διαδικασία γίνεται και για την μέτρηση του Cd φτιάχνοντας την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου με τα πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης με Cd.

Οι συγκεντρώσεις αυτών των δύο μετάλλων, που υπολογίζονται αυτόματα από το όργανο, πολλαπλασιάζοντας με το αποτέλεσμα που προκύπτει από την διαίρεση : ml φιάλης / gr εδάφους (25ml / 10gr =2,5)



*Εικόνα 3.12 Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης PerkinElmer AAnalyst 700*

### 3.2.10 Προσδιορισμός ολικών μορφών Βαρέων Μετάλλων

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Κωνικές φιάλες των 250ml
- Συσκευή υγρής καύσης
- Ψυκτήρες

- Ογκομετρικές φιάλες των 50ml
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί N<sup>ο</sup> 42
- Επαγωγός
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα
- Απιονισμένο νερό και
- Το διάλυμα Aqua Regia

Πειραματική διαδικασία : Ζυγίζουμε 1gr εδάφους για κάθε εδαφικό δείγμα και το αδειάζουμε μέσα στις κωνικές φιάλες των 250ml. Μεταφέρουμε τις κωνικές φιάλες κάτω από τον επαγωγό και προσθέτουμε σιγά-σιγά τα 15ml Aqua Regia.

Στην συνέχεια τοποθετούμε τις κωνικές πάνω στις θερμαινόμενες πλάκες (συσκευή υγρής καύσης) και κλείνουμε τα στόμια τους με τους ψυκτήρες. Ανοίγουμε πρώτα το νερό που τρέχει μέσα στους ψυκτήρες και αφού ρυθμίσουμε την παροχή του, ανοίγουμε την θέρμανση στους 140 °C. Τα δείγματα αφήνονται πάνω στις θερμαινόμενες πλάκες για 16 ώρες.

Αφού περάσουν οι 16 ώρες, κλείνουμε την θέρμανση και αφήνουμε το νερό που ρέει μέσα στους ψυκτήρες ανοιχτώ, περίπου 20 λεπτά, ώστε να κρυώσουν οι κωνικές.

Στις ογκομετρικές φιάλες των 50ml, τοποθετούμε τα χωνιά και τους ηθμούς 42<sup>ο</sup> και αδειάζουμε τα διαλύματα που περιέχουν οι κωνικές φιάλες μετά την υγρή καύση. Στην συνέχεια ξεπλένουμε καλά τις κωνικές και αδειάζουμε τα περιεχόμενα τους, στις ογκομετρικές φιάλες.

Ξεπλένουμε καλά τους ηθμούς και τα χωνιά και συμπληρώνουμε τις ογκομετρικές φιάλες με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.

Τα δείγματα τα μετράμε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα αφού πρώτα γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα που περιέχουν γνωστές συγκεντρώσεις από τα μέταλλα του Pb και Cd που μετράμε (Gasparatos *et al*, 2001).

### 3.2.11 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στους φυτικούς ιστούς

Υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Ογκομετρικές φιάλες των 25ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί N<sup>ο</sup> 42
- Μικρές πορσελάνινες κάψες
- Κλίβανος
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
- Απιονισμένο νερό
- Πυκνό νιτρικό οξύ

Πειραματική διαδικασία : Ζυγίζουμε 0,5gr από τους λειοτριβούμενους φυτικούς ιστούς μέσα στις πορσελάνινες κάψες και τις τοποθετούμε στον κλίβανο στους 550 °C για 3 ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί η ξηρή καύση τους.

Αφού περάσουν οι 3 ώρες, τις αφαιρούμε από τον κλίβανο και τις αφήνουμε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να κρυώσουν. Στη συνέχεια προσθέτουμε μέσα στις κάψες 5ml από το πυκνό νιτρικό οξύ και με τη βοήθεια των χωνιών και των ηθμών 42<sup>ο</sup> αδειάζουμε τα περιεχόμενα μέσα στις ογκομετρικές φιάλες των 25ml. Ξεπλένουμε καλά τις κάψες και τους ηθμούς με απιονισμένο νερό, ώσπου να φύγει και ο τελευταίος κόκκος που πιθανόν να υπάρχει σε αυτά, και αδειάζουμε τα περιεχόμενα στην ογκομετρική φιάλη. Τέλος συμπληρώνουμε την φιάλη μέχρι τελικού όγκου με απιονισμένο νερό.



Τα δείγματα τα μετράμε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα αφού πρώτα γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα που περιέχουν γνωστές συγκεντρώσεις από τα μέταλλα του Pb και Cd . Οι μετρήσεις τις συκέντρωσης που προκύπτουν για τα δύο αυτά μέταλλα, πολλαπλασιάζοντας με το 50 (Jones *et al*, 1990).



**Εικόνα 3.13** Κλίβανος CARBOLITE

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### Αποτελέσματα – Συζήτηση

#### 4.1 Μηχανική ανάλυση

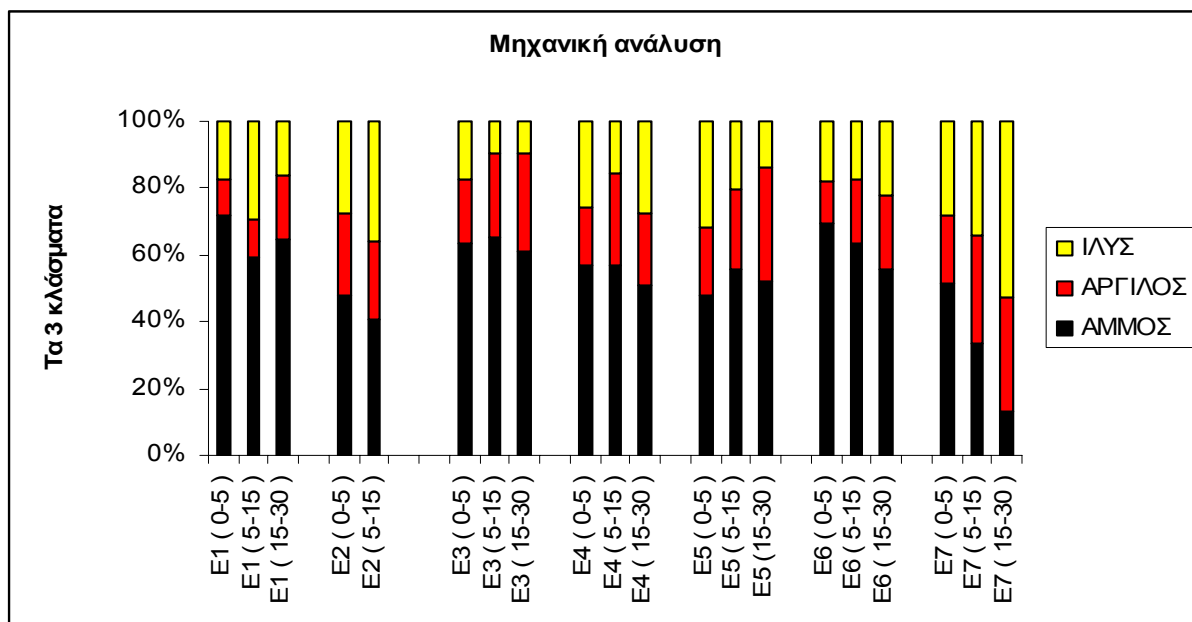
Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την μηχανική ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων.

**Πίνακας 4.1** Αποτελέσματα μηχανικής ανάλυσης στα εδαφικά δείγματα

| ΔΕΙΓΜΑΤΑ     | ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ(ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΟΥΓΙΟΥΚΟΥ) |           |        |                   |
|--------------|--------------------------------------|-----------|--------|-------------------|
|              | ΑΜΜΟΣ %                              | ΑΡΓΙΛΟΣ % | ΙΛΥΣ % | ΤΥΠΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ     |
| E1 ( 0-5 )   | 71,82                                | 11,04     | 17,14  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E1 ( 5-15 )  | 59,42                                | 11,1      | 29,48  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E1 ( 15-30 ) | 64,66                                | 18,92     | 16,42  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E2 ( 0-5 )   | 47,72                                | 24,92     | 27,36  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E2 ( 5-15 )  | 40,84                                | 22,98     | 36,18  | ΠΗΛΩΔΕΣ           |
| E3 ( 0-5 )   | 63,54                                | 18,86     | 17,6   | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E3 ( 5-15 )  | 65,32                                | 25,1      | 9,58   | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E3 ( 15-30 ) | 61,08                                | 29,22     | 9,7    | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E4 ( 0-5 )   | 56,9                                 | 17,34     | 25,76  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E4 ( 5-15 )  | 56,84                                | 27,4      | 15,76  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E4 ( 15-30 ) | 50,9                                 | 21,52     | 27,58  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E5 ( 0-5 )   | 47,64                                | 20,42     | 31,94  | ΠΗΛΩΔΕΣ           |
| E5 ( 5-15 )  | 55,7                                 | 24,18     | 20,12  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E5 (15-30 )  | 51,94                                | 34,12     | 13,94  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E6 ( 0-5 )   | 69,58                                | 12,48     | 17,94  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E6 ( 5-15 )  | 63,52                                | 19,36     | 17,12  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E6 ( 15-30 ) | 55,76                                | 22,3      | 21,94  | ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |
| E7 ( 0-5 )   | 51,58                                | 20,36     | 28,06  | ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ       |
| E7 ( 5-15 )  | 33,28                                | 32,3      | 34,42  | ΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ     |
| E7 ( 15-30 ) | 13,46                                | 34,12     | 52,42  | ΙΛΥΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ |

Σύμφωνα με τον τύπο εδάφους που προκύπτει από το τρίγωνο μηχανικής σύστασης και με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τη μέθοδο Βουγιούκου που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1, τα εδάφη μας κατατάσσονται στην ομάδα εδαφών μέσης σύστασης. Τα εδάφη αυτά παρουσιάζουν τα μικρότερα προβλήματα και συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες της αργίλου και της άμμου(Τσαπικούνης, 2004).

Το διάγραμμα που ακολουθεί μας δείχνει την εκατοστιαία περιεκτικότητα των τριών κλασμάτων, που προκύπτουν από τη μηχανική ανάλυση των επτά σημείων δειγματοληψίας που αντιπροσωπεύουν τρία βάθη.



**Διάγραμμα 4.1 Μηχανικής Ανάλυσης**

Από το διάγραμμα της μηχανικής ανάλυσης προκύπτει ότι το κλάσμα που υπερτερεί στην πλειοψηφία των εδαφικών δειγμάτων είναι η άμμος με μέγιστη τιμή 71,82% στο δείγμα E1(0-5) και με ελάχιστη τιμή 13,46% στο δείγμα E7(15-30).

Με εξαίρεση των δειγμάτων E7(5-15) και E7(15-30) στα οποία το κλάσμα με το μεγαλύτερο ποσοστό είναι η ιλύς με 34,42% και 52,42% αντίστοιχα .

## 4.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Στον πίνακα 4.2 φαίνονται τα εύρη τιμών και οι μέσοι όροι της αγωγιμότητας για κάθε βάθος δειγματοληψίας στα εδάφη της πόλης Χανίων.

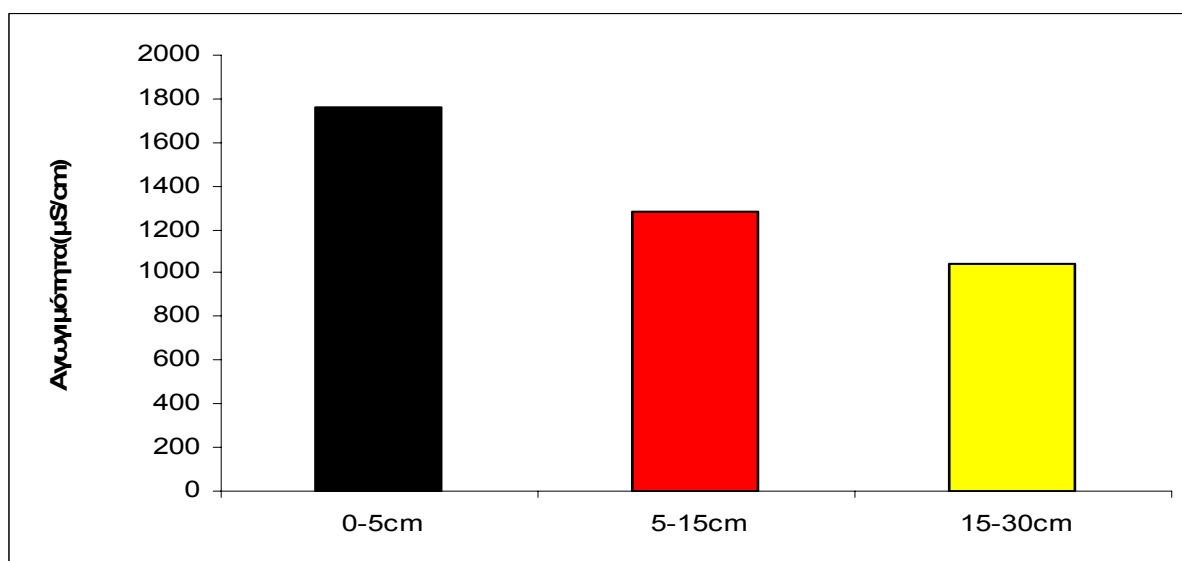
**Πίνακας 4.2** Στατιστικές παράμετροι αγωγιμότητας

| Αγωγιμότητα ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) |             |            |
|-----------------------------------------|-------------|------------|
| Βάθη                                    | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm                                   | 1032-2660   | 1759,14    |
| 5-15cm                                  | 826-1853    | 1283,02    |
| 15-30cm                                 | 550-1330    | 1039,5     |

Από τον πίνακα των μέσων όρων της αγωγιμότητας συμπεραίνουμε ότι, στο επιφανειακό έδαφος η αγωγιμότητα χαρακτηρίζεται υψηλή ενώ στα βάθη 5-15cm και 15-30cm χαρακτηρίζεται ως μέτρια και κανονική αντίστοιχα (Τσαπικούρης, 2004).

Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εδαφών είναι μικρότερες από 4mmhos/cm συνεπώς τα εδάφη δεν παρουσιάζουν πρόβλημα αλατότητας (Σινάνης, 2003).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι μέσες τιμές της αγωγιμότητας για τα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων της πόλης των Χανίων.



**Διάγραμμα 4.2** Κατανομή μέσου όρου αγωγιμότητας στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι, η μεγαλύτερη τιμή της αγωγιμότητας εμφανίζεται στο επιφανειακό έδαφος στο οποίο έχουμε και την μεγαλύτερη συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών αλάτων (π.χ άλατα νατρίου, καλίου, μαγνησίου κ.α.). Την αυξημένη αυτή συγκέντρωση αλάτων στο βάθος 0-5cm θα δούμε και στα σχετικά διαγράμματα που θα ακολουθήσουν. Ένας ακόμη πιθανός παράγοντας που ίσως προκαλεί την αυξημένη τιμή της αγωγιμότητας στο επιφανειακό έδαφος είναι η άρδευση.

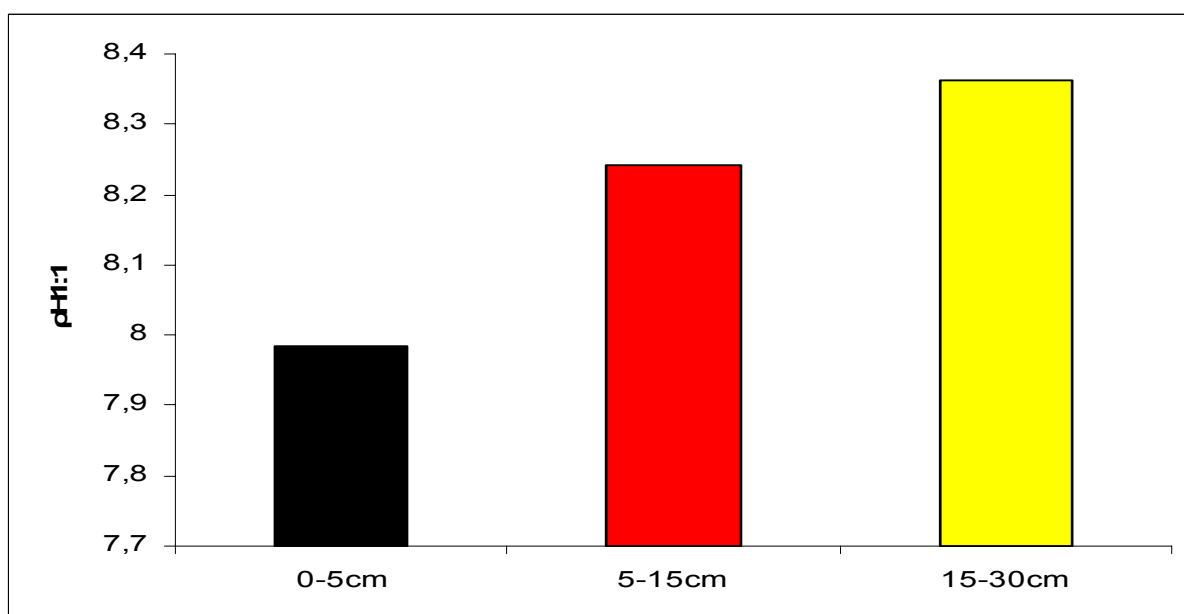
### 4.3 pH 1:1

Ο παρακάτω πίνακας 4.3 δείχνει τους μέσους όρους και τα εύρη τιμών του pH 1:1 που προκύπτουν από τα εδάφη της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.3** Στατιστικές παράμετροι pH 1:1

| pH 1:1  |             |            |
|---------|-------------|------------|
| Βάθη    | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm   | 7,63-8,19   | 7,98       |
| 5-15cm  | 7,93-8,53   | 8,24       |
| 15-30cm | 7,99-8,63   | 8,36       |

Οι μέσες τιμές του pH 1:1 που προκύπτουν από τον παραπάνω πίνακα, χαρακτηρίζουν το επιφανειακό έδαφος (0-5cm) ως μέσο αλκαλικό ενώ τα εδαφικά δείγματα σε βάθος 5-15cm και 15-30cm ισχυρώς αλκαλικά.



**Διάγραμμα 4.3** Κατανομή μέσου όρου pH 1:1 στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι η χαμηλότερη τιμή του pH 1:1 βρίσκεται στο επιφανειακό έδαφος στο οποίο έχουμε και το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ουσίας και η μεγαλύτερη τιμή του στο βάθος 15-30cm στο οποίο έχουμε το μικρότερο ποσοστό οργανικής ουσίας, γεγονός που θα διαπιστώσουμε και στο αντίστοιχο διάγραμμα. Η οργανική ουσία παίζει σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του pH, καθώς είναι γνωστό ότι η υψηλή συγκέντρωση οργανικής ουσίας προκαλεί οξίνιση του εδάφους.

Επίσης η αύξηση της τιμής του pH 1:1 με το βάθος οφείλεται και στην ύπαρξη των ανθρακικών αλάτων (Τσαπικούρης, 2004).

#### 4.4 Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο

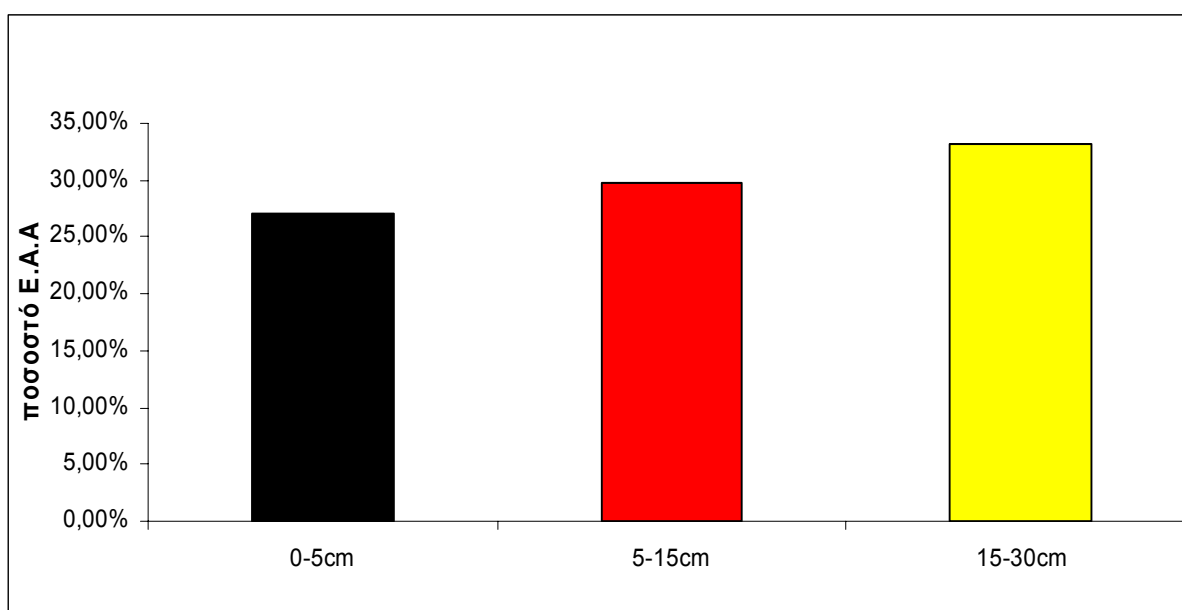
Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τους μέσους όρους και τα εύρη τιμών του Ελεύθερου Ανθρακικού Ασβεστίου (Ε.Α.Α) για τα τρία βάθη στα εδάφη της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.4** Στατιστικές παράμετροι Ε. Α. Α

| Ε.Α.Α   |              |            |
|---------|--------------|------------|
| Βάθος   | Εύρος τιμών  | Μέσος όρος |
| 0-5cm   | 8,48-37,05%  | 27,04%     |
| 5-15cm  | 15,20-43,76% | 29,68%     |
| 15-30cm | 18,72-48,48% | 33,14%     |

Από τον πίνακα των στατιστικών παραμέτρων παρατηρούμε ότι τα ποσοστά του μέσου όρου του ανθρακικού ασβεστίου και στα τρία βάθη είναι μεγαλύτερα του 10%, χαρακτηρίζοντας με αυτό τον τρόπο τα εδάφη ασβεστούχα (Τσαπικούρης, 2004).

Από τις τιμές που αναγράφονται στον πίνακα προκύπτει το διάγραμμα 4.4.



**Διάγραμμα 4.4** Κατανομή μέσου όρου Ε.Α.Α στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου στο επιφανειακό έδαφος (0-5) είναι μικρότερο σε σχέση με τα άλλα δύο εδαφικά βάθη, δηλαδή παρατηρείται αύξηση του ποσοστού με την αύξηση του βάθους.

Το μικρότερο ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου στο επιφανειακό έδαφος μπορεί να οφείλεται σε έκπλυση που θα έχει υποστεί το έδαφος λόγω άρδευσης και βροχόπτωσης.

## 4.5 Αφομοιώσιμος Φώσφορος

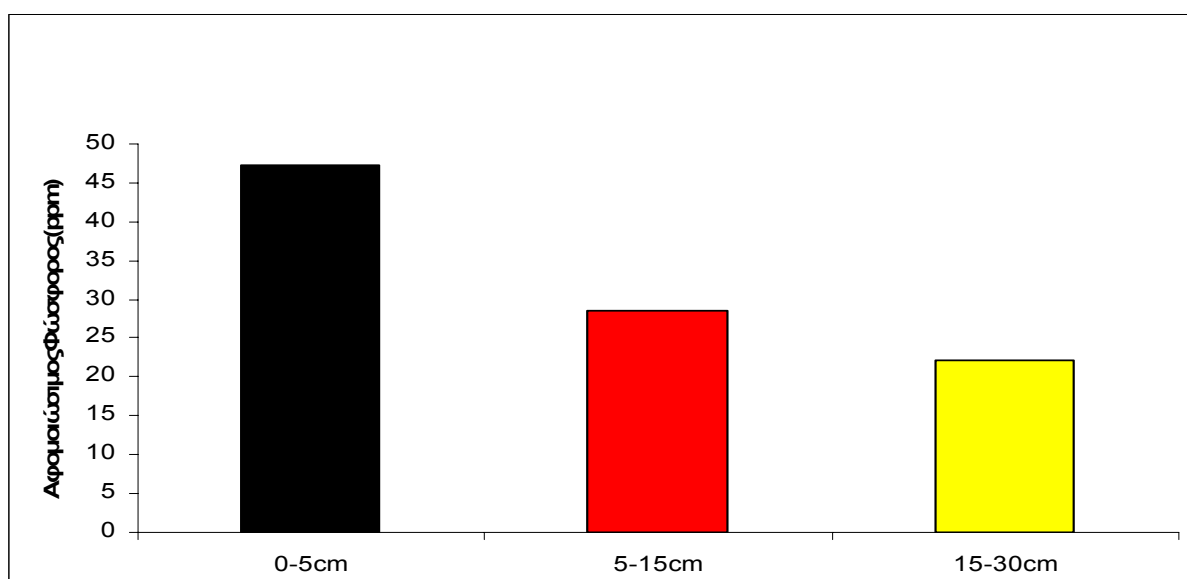
Στον πίνακα 4.5 απεικονίζονται οι στατιστικές παράμετροι του αφομοιώσιμου φώσφορου στα τρία διαφορετικά βάθη των εδαφών της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.5** Στατιστικές παράμετροι Αφομοιώσιμου Φώσφορου

| Αφομοιώσιμος Φώσφορος(ppm) |             |            |
|----------------------------|-------------|------------|
| Βάθη                       | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm                      | 5,17-97,61  | 47,25      |
| 5-15cm                     | 0,92-98,71  | 28,63      |
| 15-30cm                    | 0-588,96    | 22,23      |

Στον πίνακα 4.5 βλέπουμε ότι οι μέσοι όροι του αφομοιώσιμου φώσφορου κυμαίνονται από 22,23 -47,25 ppm εδάφους. Με βάση αυτές τις τιμές και σύμφωνα με τους Έλληνες ερευνητές, εδάφη με συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου φώσφορου μεγαλύτερες ή ίσες με 15 ppm χαρακτηρίζονται ως καλά επίπεδα επάρκειας (Τσαπικούρης, 2004).

Το διάγραμμα που ακολουθεί μας δείχνει την κατανομή της συγκέντρωσης των μέσων όρων του αφομοιώσιμου φώσφορου που προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα σε σχέση με τα βάθη των εδαφών της πόλης Χανίων.



**Διάγραμμα 4.5** Κατανομή μέσου όρου αφομοιώσιμου φώσφορου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Στο διάγραμμα 4.5 βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του αφομοιώσιμου φώσφορου εντοπίζεται στο επιφανειακό δείγμα εδάφους(0-5) που πιθανών να οφείλεται σε πρόσφατη λίπανση του. Ένας άλλος λόγος της μεγάλης συγκέντρωσης του στο επιφανειακό έδαφος είναι και η ύπαρξη της οργανικής ουσίας η οποία αυξάνει την διαλυτότητα του φώσφορου.

Στα άλλα δύο εδάφη βλέπουμε μείωση της τιμής του φώσφορου με την αύξηση του βάθους. Η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι στα βάθη αυτά το ποσοστό του ανθρακικό ασβέστιο είναι μεγαλύτερο και το pH πλησιάζει την τιμή του 8,4 με αποτέλεσμα την δέσμευση του φώσφορου από το ανθρακικό ασβέστιο και την μικρή διαθεσιμότητα του (Τσαπικούρης, 2004).

## 4.6 Οργανική Ουσία

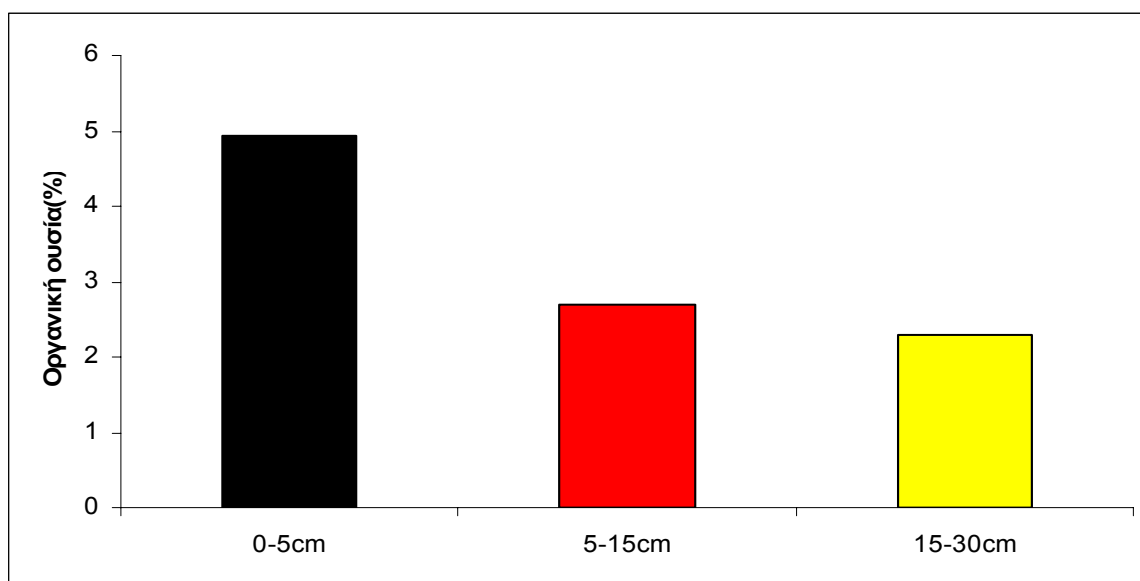
Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τα εύρη τιμών και τους μέσους όρους της οργανικής ουσίας που βρέθηκαν στα εδάφη της πόλης Χανίων που εκπροσωπούν τα τρία βάθη.

**Πίνακας 4.6** Στατιστικές παράμετροι Οργανικής Ουσίας

| Οργανική Ουσία (%) |             |            |
|--------------------|-------------|------------|
| Βάθη               | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm              | 3,39-5,83   | 4,92       |
| 5-15cm             | 1,91-4,28   | 2,69       |
| 15-30cm            | 1,25-3,48   | 2,30       |

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο πίνακα χαρακτηρίζουμε το επιφανειακό έδαφος ως υψηλό σε οργανική ουσία γιατί η τιμή βρίσκεται μεταξύ 4- 8% ενώ τα άλλα δύο εδάφη χαρακτηρίζονται ως μέτρια σε οργανική ουσία αφού η τιμή βρίσκεται μεταξύ 2-4%(Σινάνης, 2003).

Το διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζει διαγραμματικά την κατανομή του μέσου όρου οργανικής ουσίας με το βάθος.



**Διάγραμμα 4.6** Κατανομή μέσου όρου οργανικής ουσίας στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ουσίας βρίσκεται στο επιφανειακό έδαφος και με την αύξηση του βάθους δειγματοληψίας το ποσοστό μειώνεται. Το επιφανειακό έδαφος είναι πλουσιότερο σε οργανική ουσία από ότι το υποκείμενο για το λόγο ότι είναι ο άμεσος αποδέκτης ζωικών και φυτικών υπολειμμάτων που παραμένουν στην επιφάνεια αρκετό καιρό μέχρι να πραγματοποιηθεί η ανοργανοποίηση της (Σινάνης, 2003).



#### 4.7 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

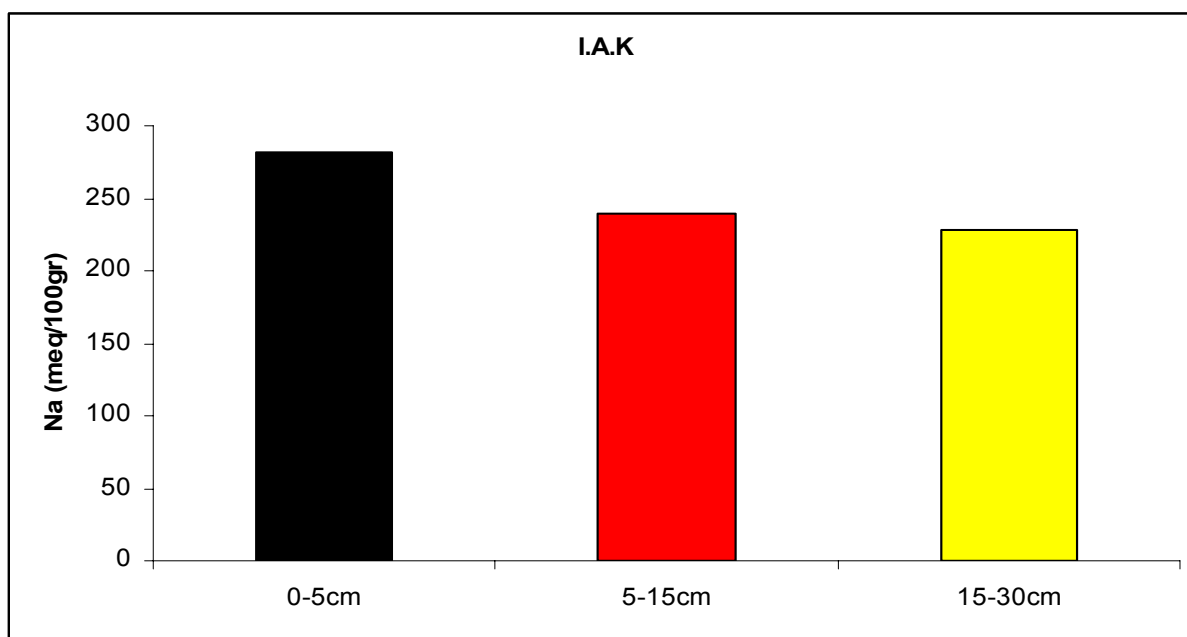
Τα αποτελέσματα των μέσων όρων και τα εύροι τιμών της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K) με δείκτη κατιόν το νάτριο για τα εδάφη της πόλης Χανίων αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 4.7** Στατιστικές παράμετροι I.A.K(Νατρίου)

| I.A.K Na(meq/100gr) |               |            |
|---------------------|---------------|------------|
| Βάθη                | Εύρος τιμών   | Μέσος όρος |
| 0-5cm               | 224,91-358,69 | 281,98     |
| 5-15cm              | 173,69-301,78 | 238,87     |
| 15-30cm             | 179,74-281,78 | 227,72     |

Από τα αποτελέσματα των μέσων όρων του πίνακα για τα τρία βάθη, οδηγούμαστε στον χαρακτηρισμό της I.A.K των εδαφών, με βάση την τιμή της, ως πολύ υψηλή αφού οι τιμές της είναι μεγαλύτερες από 30 meq/100gr (Τσαπικούρης, 2004).

Τα παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει την κατανομή του μέσου όρου της I.A.K με το βάθος.



**Διάγραμμα 4.7** Κατανομή μέσου όρου I.A.K(Νάτριο) στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Η συγκέντρωση, σύμφωνα με το διάγραμμα, της I.A.K παρουσιάζει την μέγιστη τιμή της στο επιφανειακό έδαφος και όσο αυξάνεται το βάθος δειγματοληψίας η τιμή αυτή μειώνεται. Αυτή η μείωση ίσως να οφείλεται στην μείωση της οργανικής ουσίας γιατί όπως αναφέρει ο Τσαπικούρης(2004) εδάφη με υψηλή οργανική ουσία εμφανίζουν και υψηλή I.A.K.

## 4.8 Ανταλλάξιμα Κατιόντα

### 4.8.1 Ανταλλάξιμο Νάτριο

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι στατιστικοί παράμετροι του Ανταλλάξιμου Κατιόν (Α.Κ) Νατρίου για τα εδάφη της πόλης Χανίων.

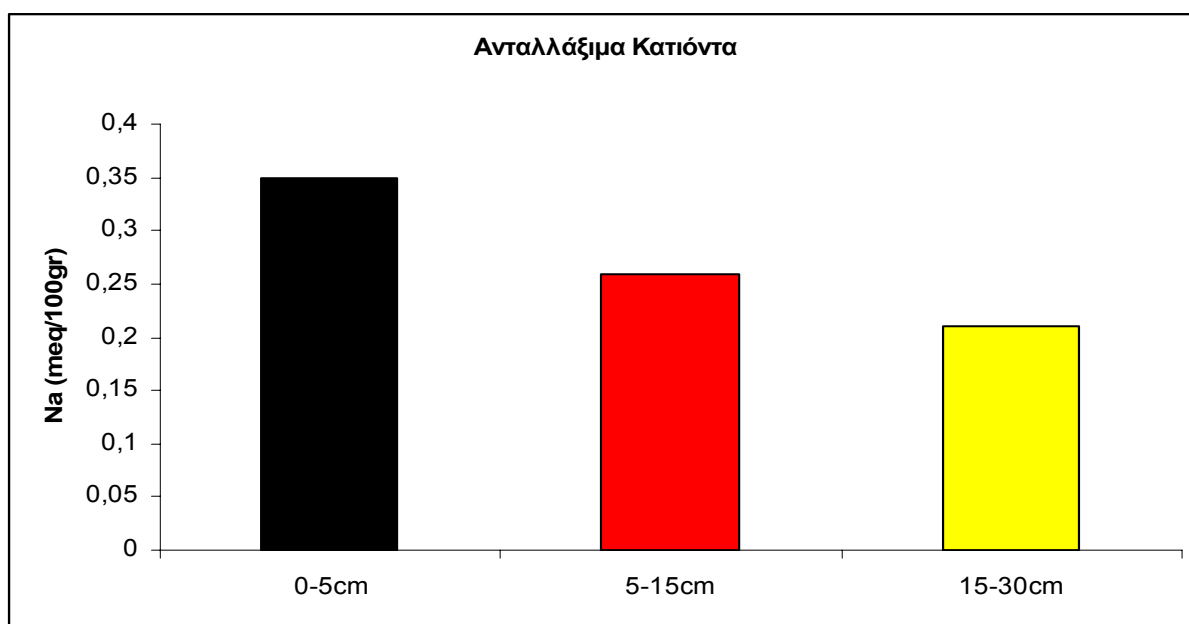
**Πίνακας 4.8** Στατιστικές παράμετροι Α.Κ Νατρίου

| Α.Κ Na(meq/100gr) |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Βάθη              | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm             | 0,19-0,49   | 0,35       |
| 5-15cm            | 0,17-0,38   | 0,26       |
| 15-30cm           | 0,16-0,26   | 0,21       |

Η συγκέντρωση του Α.Κ Νατρίου θεωρείται καλή όταν κυμαίνεται από ίχνη έως 0,2 meq /100gr (Τσαπικούρης, 2004).

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου νατρίου και στα τρία βάθη είναι μεγαλύτερες από αυτή την τιμή επάρκειας του νατρίου.

Το διάγραμμα κατανομή του Α.Κ νατρίου που ακολουθεί μας δείχνει τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.



**Διάγραμμα 4.8** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ Νατρίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Το Νάτριο όπως φαίνεται και στο διάγραμμα μειώνεται με την αύξηση του βάθους δειγματοληψίας με τη μεγαλύτερη τιμή του στο επιφανειακό έδαφος. Το ανταλλάξιμο αυτό κατιόν είναι υπεύθυνο για την διασπορά και καταστροφή των κολλοειδών της αργίλου (αλκαλιωμένα εδάφη) και η είσοδος του στο έδαφος γίνεται κυρίως με το νερό άρδευσης. Η μεγάλες τιμές του ίσως να οφείλονται στην κακής ποιότητας νερού (Τσαπικούρης, 2004).

Η τοξικότητα του Νατρίου μειώνεται με την αύξηση του Ασβεστίου. Αυτό επιβεβαιώνεται με το παρακάτω αντίστοιχο διάγραμμα ασβεστίου όπου παρατηρούμε αύξηση του ασβεστίου στα βάθη 5-15 και 15-30 cm και μείωση του νατρίου στα βάθη αυτά.

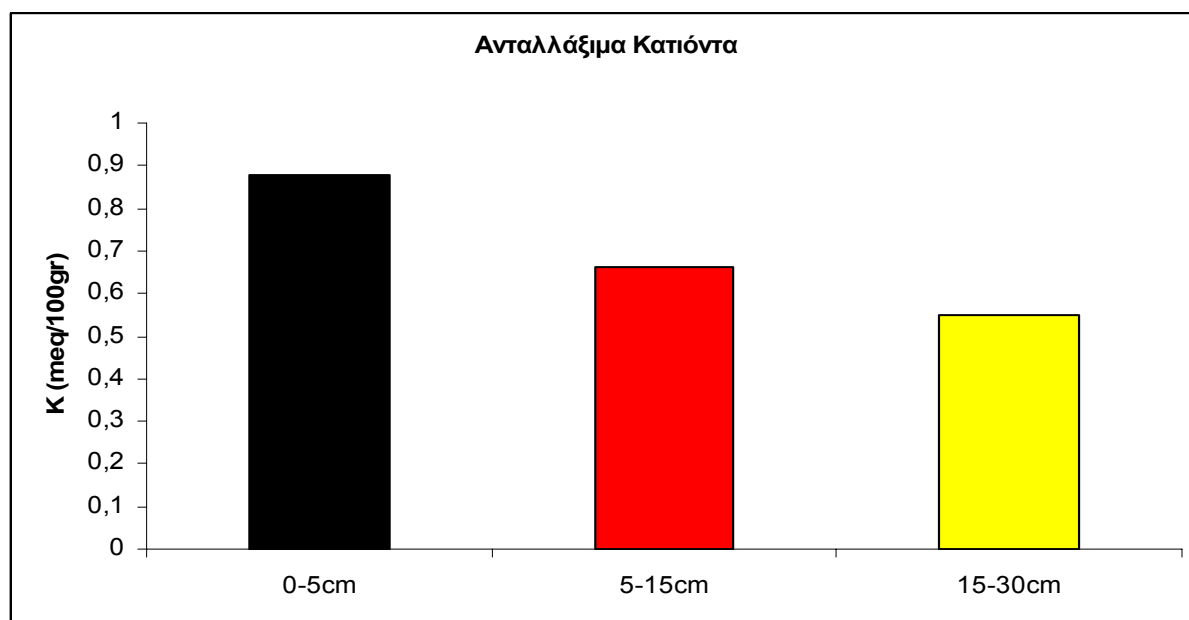
#### 4.8.2 Ανταλλάξιμο Κάλιο

Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι και τα εύρη τιμών του Ανταλλάξιμου Κατιον (Α.Κ) Καλίου για τα εδαφικά δείγματα της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.9** Στατιστικές παράμετροι Α.Κ Καλίου

| Α.Κ Κ(meq/100gr) |             |            |
|------------------|-------------|------------|
| Βάθη             | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm            | 0,42-1,67   | 0,88       |
| 5-15cm           | 0,33-1,16   | 0,66       |
| 15-30cm          | 0,27-1,09   | 0,55       |

Σύμφωνα με τις τιμές που αναγράφονται στον πίνακα και βάση βιβλιογραφικών αναφορών τα εδάφη αυτά χαρακτηρίζονται σαν επαρκώς εφοδιασμένα σε κάλιο αφού η τιμή τους είναι μεγαλύτερη από το κρίσιμο όριο των 0,5 meq/100gr.



**Διάγραμμα 4.9** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ Καλίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Το διάγραμμα μας δείχνει τους μέσους όρους συγκέντρωσης του Καλίου στα τρία βάθη. Βλέπουμε ότι αυξημένη τιμή έχει το επιφανειακό έδαφος ενώ στα αμέσως επόμενα βάθη η συγκέντρωση μειώνεται. Είναι γνωστό ότι η οργανική ουσία είναι πηγή προσθήκης του Καλίου και των άλλων ανταλλάξιμων κατιόντων στο έδαφος. Λογικό είναι λοιπόν πως όταν έχουμε υψηλή οργανική ουσία στο έδαφος θα έχουμε και υψηλή συγκέντρωση ανταλλάξιμων κατιόντων όπως επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα. Ένας επίσης λόγος υψηλής συγκέντρωσης είναι και η πρόσφατη χρήση λιπάσματος στο έδαφος.

Η μείωση της τιμής με το βάθος εκτός από την οργανική ουσία οφείλεται, στο ανθρακικό ασβέστιο αφού η αύξηση του ανθρακικού ασβεστίου έχει ως συνέπεια την μείωση της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου καλίου και μία ακόμα πιθανή αιτία είναι ότι το κάλιο όπως και ο φώσφορος δεν εκπλύνονται εύκολα προς τα βαθύτερα στρώματα γιατί συγκρατούνται από το έδαφος (Τσαπικούρης, 2004).

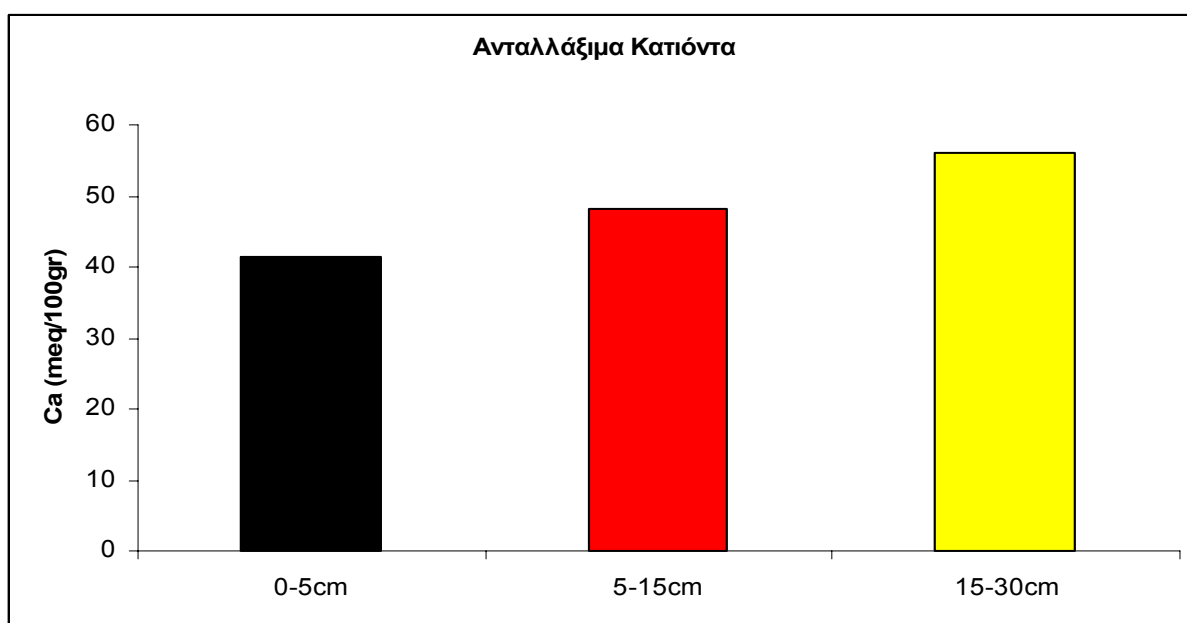
### 4.8.3 Ανταλλάξιμο Ασβέστιο

Στον παρακάτω πίνακα θα δούμε τους μέσους όρου και τα εύρη τιμών του Ανταλλάξιμου Κατιον(A.K) ασβεστίου που μετρήθηκαν στα εδάφη της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.10** Στατιστικές παράμετροι A.K Ασβεστίου

| A.K Ca(meq/100gr) |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Βάθη              | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm             | 35,72-46,7  | 41,39      |
| 5-15cm            | 39,62-65,2  | 48,18      |
| 15-30cm           | 42,54-98,72 | 55,94      |

Η συγκέντρωση του ασβεστίου στο έδαφος για να είναι επαρκής πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10-15 meq/100gr. Από τον πίνακα βλέπουμε ότι οι τιμές που αναγράφονται στον πίνακα είναι πολύ μεγαλύτερες, άρα στα εδάφη αυτά δεν παρουσιάζονται ελλείψεις ασβεστίου.



**Διάγραμμα 4.10** Κατανομή μέσου όρου A.K Ασβεστίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου με την αύξηση του εδαφικού βάθους. Η μικρότερη συγκέντρωση στο επιφανειακό έδαφος πιθανόν να οφείλεται στην έκπλυση του με αποτέλεσμα την μετακίνηση του ασβεστίου στα βαθύτερα στρώματα. Μία άλλη πιθανή αιτία είναι και η αύξηση του ανθρακικού ασβεστίου στα βάθη 5-15cm και 15-30cm που σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου (Τσαπικούρης, 2004).

#### 4.8.4 Ανταλλάξιμο Μαγνήσιο

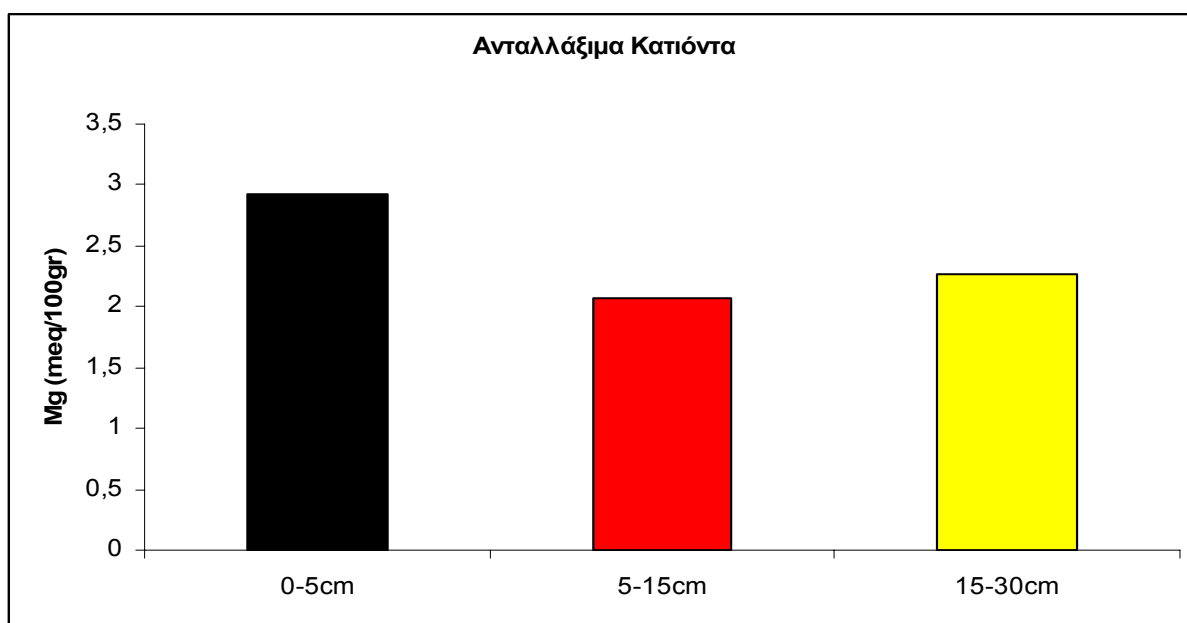
Ο πίνακας 4.11 που ακολουθεί μας παρουσιάζει τα αποτελέσματα του μέσου όρου και τα εύροι τιμών του Ανταλλάξιμου Κατιόν (Α.Κ) Μαγνησίου που μετρήθηκαν στα εδάφη της πόλης Χανίων.

**Πίνακας 4.11** Στατιστικές παράμετροι Α.Κ Μαγνησίου

| Α.Κ Mg(meq/100gr) |             |            |
|-------------------|-------------|------------|
| Βάθη              | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm             | 1,94-3,55   | 2.93       |
| 5-15cm            | 1,6-2,4     | 2,07       |
| 15-30cm           | 1,76-2,87   | 2,26       |

Από τα αποτελέσματα του μέσου όρου που αναγράφονται στον πίνακα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα εδάφη αυτά παρουσιάζουν έλλειψη του μαγνησίου αφού οι τιμές τους είναι μικρότερες από 3 meq/100gr ενώ σαν επάρκεια σε μαγνήσιο θα παρουσίαζαν αν οι τιμές τους ήταν μεγαλύτερες.

Στο ακόλουθο διάγραμμα βλέπουμε την κατανομή του μέσου όρου του Α.Κ μαγνησίου σε σχέση με τα βάθη.



**Διάγραμμα 4.11** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ Μαγνησίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Στην διαγραμματική παρουσίαση του μαγνησίου παρατηρούμε ότι στα βάθη που τα ποσοστά της οργανική ουσία είναι μικρά, η συγκέντρωση του μαγνησίου είναι και αυτή μικρή, ενώ στο επιφανειακό όπου έχουμε υψηλή οργανική ουσία το μαγνήσιο είναι και αυτό υψηλό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η έλλειψη μαγνησίου είναι συνηθέστερη σε εδάφη με φτωχή οργανική ουσία.

#### 4.9 Ολικές μορφές βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται το εύρος τιμών και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των ολικών μορφών του Pb των μελετηθέντων εδαφικών δειγμάτων.

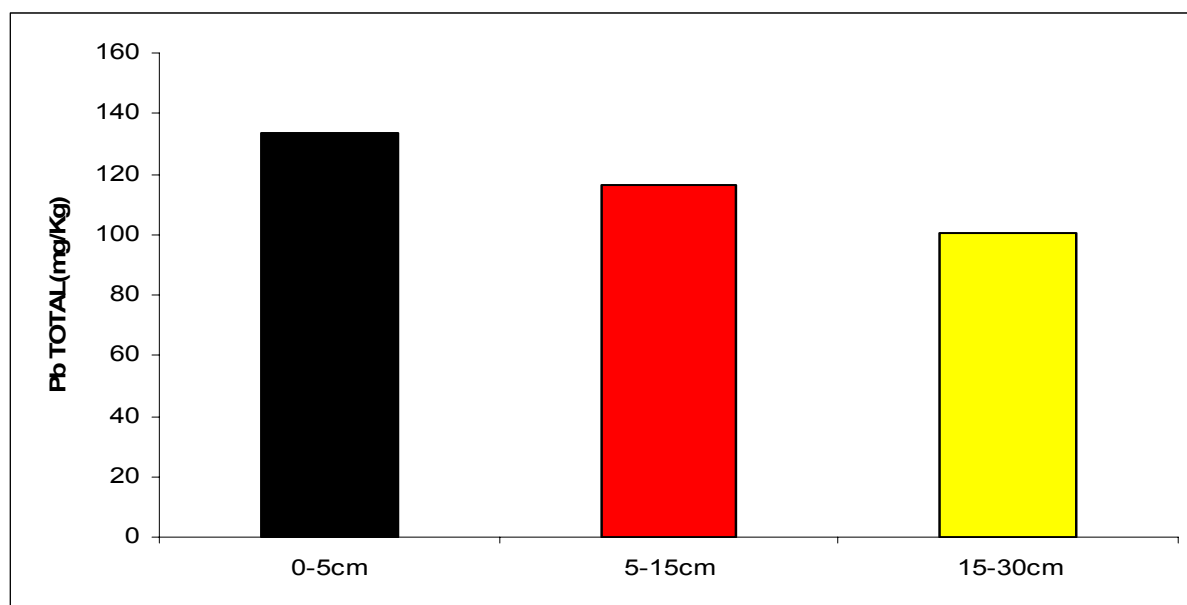
**Πίνακας 4.12** Ολικές συγκεντρώσεις Pb σε συνάρτηση με το βάθος

| Ολικές μορφές Pb(Total)mg/kg εδάφους |             |            |
|--------------------------------------|-------------|------------|
| Βάθη                                 | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm                                | 46,35-223,3 | 133,63     |
| 5-15cm                               | 42,4-208,3  | 116,3      |
| 15-30cm                              | 41-184,65   | 100,82     |

Ο ολικός μόλυβδος στο βάθος 0 -5 cm κυμαίνεται από 46,35 mg/kg έως 223,3 mg/kg έχοντας μέση τιμή 133,63 mg/kg ενώ στο βάθος 5-15 cm κυμαίνεται από 42,4 mg/kg έως 208,3 mg/kg με μέση τιμή 116,3mg/kg και στο βάθος 15-30 cm κυμαίνεται από 41 mg/kg έως 184,65 mg/kg ενώ η μέση τιμή του βρέθηκε 100,82mg/kg.

Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb βρέθηκαν σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με τις αναφερόμενες συγκεντρώσεις των Ελληνικών μη ρυπασμένων εδαφών. Για τα μη ρυπασμένα εδάφη οι τιμές για τον Pb κυμαίνονται από 4 mg/kg έως 19,2 mg/kg (Voutsas *et al.*, 1996).

Όπως παρατηρείται οι μέσες τιμές του μολύβδου μειώνονται με το βάθος (Διάγραμμα 4.12). Η μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου από το επιφανειακό έδαφος (0-5cm) ως προς το βάθος 5-15cm είναι 17,33 mg/Kg, με μέσο ποσοστό μείωσης 12,9% και από το βάθος 5-15cm ως προς το βάθος 15-30cm η μείωση είναι 15,48 mg/Kg με μέσο ποσοστό μείωσης 10,1%.



**Διάγραμμα 4.12** Κατανομή μέσων τιμών των ολικών συγκεντρώσεων μολύβδου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται το εύρος τιμών και οι μέσοι όροι των ολικών συγκεντρώσεων του καδμίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων της πόλης των Χανίων.

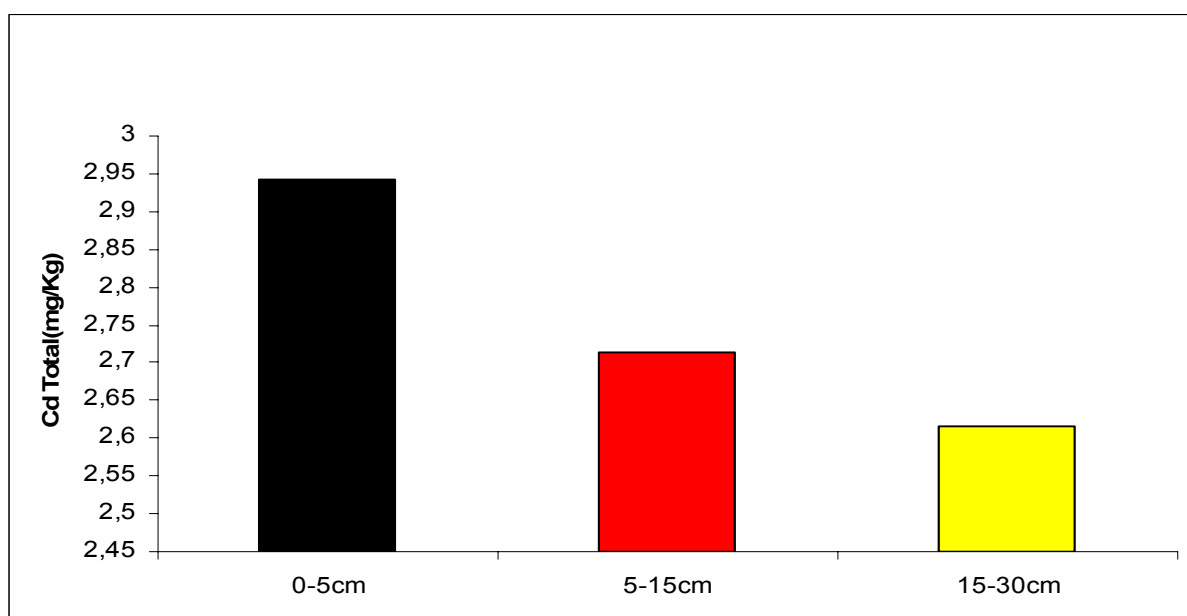
**Πίνακας 4.13** Ολικές συγκεντρώσεις Cd σε συνάρτηση με το βάθος

| Ολικές Μορφές Cd(Total)mg/kg |             |            |
|------------------------------|-------------|------------|
| Βάθη                         | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
| 0-5cm                        | 2,6-3,55    | 2,94       |
| 5-15cm                       | 2,3-3,3     | 2,71       |
| 15-30cm                      | 2,3-2,9     | 2,62       |

Το ολικό κάδμιο στο βάθος 0-5cm κυμαίνεται από 2,6 mg/kg έως 3,55 mg/kg έχοντας μέση τιμή 2,94 mg/kg ενώ στο βάθος 5-15cm κυμαίνεται από 2,3 mg/kg έως 3,3 mg/kg με μέση τιμή 2,71 mg/kg και στο βάθος 15-30cm κυμαίνεται από 2,3 mg/kg έως 2,9 mg/kg ενώ η μέση τιμή του βρέθηκε 2,62mg/kg.

Για τα μη ρυπασμένα ελληνικά εδάφη οι ολικές συγκεντρώσεις του Cd κυμαίνονται από 0,2mg/kg έως 0,5 mg/kg (Voutsas *et al.*, 1996) και είναι αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές που βρέθηκαν για τα εδάφη της πόλης των Χανίων στα 3 βάθη.

Από τις μέσες τιμές του πίνακα 4.13, προκύπτει το διάγραμμα 4.13



**Διάγραμμα 4.13** Κατανομή των μέσων τιμών του ολικού καδμίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Οι ολικές μορφές του καδμίου παρουσιάζουν μείωση της συγκέντρωσης τους με την αύξηση του εδαφικού βάθους. Από το επιφανειακό έδαφος ως προς το βάθος 5-15cm η μείωση που παρουσιάζεται είναι 0,23 mg/Kg και από το βάθος 5-15 έως το 15-30cm είναι 0,09 mg/Kg και αντιστοιχούν σε μέσα ποσοστά μείωσης 7,8% και 3,3% αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την σύγκριση των ποσοστών μείωσης των ολικών συγκεντρώσεων του Pb και Cd με το βάθος φαίνεται ότι η μείωση της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου είναι μικρότερη από ότι του μόλυβδου.

Επίσης όπως εξάγεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης και η οργανική ουσία των μελετηθέντων εδαφών μειώνεται με το βάθος. Η μείωση της οργανικής ουσίας με το βάθος δηλώνει ότι το έδαφος είναι αδιατάρακτο κατά μήκος του εδαφικού προφίλ (Yassoglou *et al.*, 1987). Συνεπώς τα μελετηθέντα εδάφη της πόλης των Χανίων είναι αδιατάρακτα. Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb και του Cd βρέθηκαν υψηλότερες στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους κυρίως λόγω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης που οφείλεται στις εκπομπές των τροχοφόρων

οχημάτων. Οι σημαντικότερες ανθρωπογενείς πηγές μόλυβδου στο έδαφος προέρχονται κυρίως από τα μολυβδούχα καύσιμα που χρησιμοποιούνταν τα προηγούμενα χρόνια (Rossini and Espinosa, 2007), ενώ του καδμίου από την φθορά των ελαστικών των τροχοφόρων οχημάτων (Moller *et al*, 2005).

Για να εκτιμηθούν τα επίπεδα ρύπανσης, οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb και Cd συγκρίθηκαν με αναγνωρισμένες τιμές για ρυπασμένα εδάφη και χρησιμοποιήθηκε το Πολωνικό σχήμα ταξινόμησης (Kabata - Pendias *et al*, 1993).

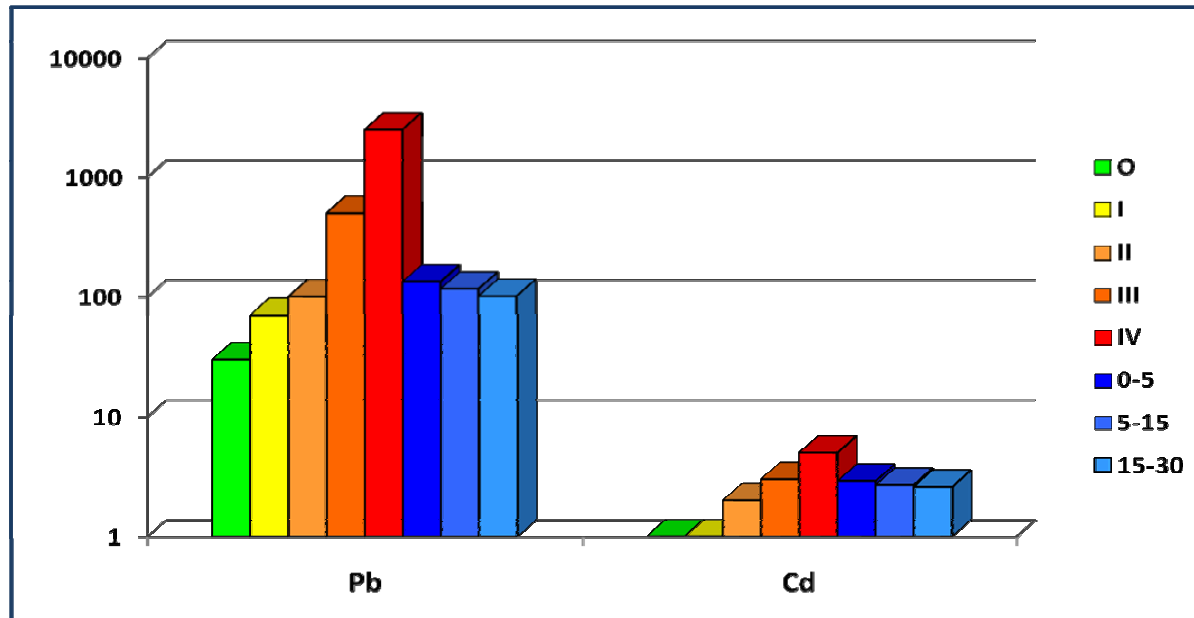
Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα επίπεδα ρύπανσης των βαρέων μετάλλων σε σχέση με την συγκέντρωσή τους.

**Πίνακας 4.14.** Επίπεδα ρύπανσης βαρέων μετάλλων σύμφωνα με το πολωνικό σχήμα εδαφολογικής ταξινόμησης σε mg/Kg (Kabata- Pendias *et al*, 1993)

| Μέταλλο | 0       | I       | II       | III       | IV         | V      |
|---------|---------|---------|----------|-----------|------------|--------|
| Pb      | 0 - 30  | 30 - 70 | 70 - 100 | 100 - 500 | 500 - 2500 | > 2500 |
| Cd      | 0 - 0.3 | 0.3 - 1 | 1 - 2    | 2 - 3     | 3 - 5      | > 5    |

0= φυσική (μη ρυπασμένο έδαφος), I= ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα, II= ασθενής ρύπανση, III= μέση ρύπανση βαρέων μετάλλων, IV= ρύπανση με βαρέα μέταλλα, V= υψηλή ρύπανση βαρέων μετάλλων.

Σύμφωνα με το Πολωνικό σχήμα ταξινόμησης οι μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων του Pb και Cd των μελετηθέντων εδαφών βρίσκονται στο επίπεδο (III) δηλαδή ταξινομούνται στην κατηγορία μέσης ρύπανσης βαρέων μετάλλων (διάγραμμα 4.14).

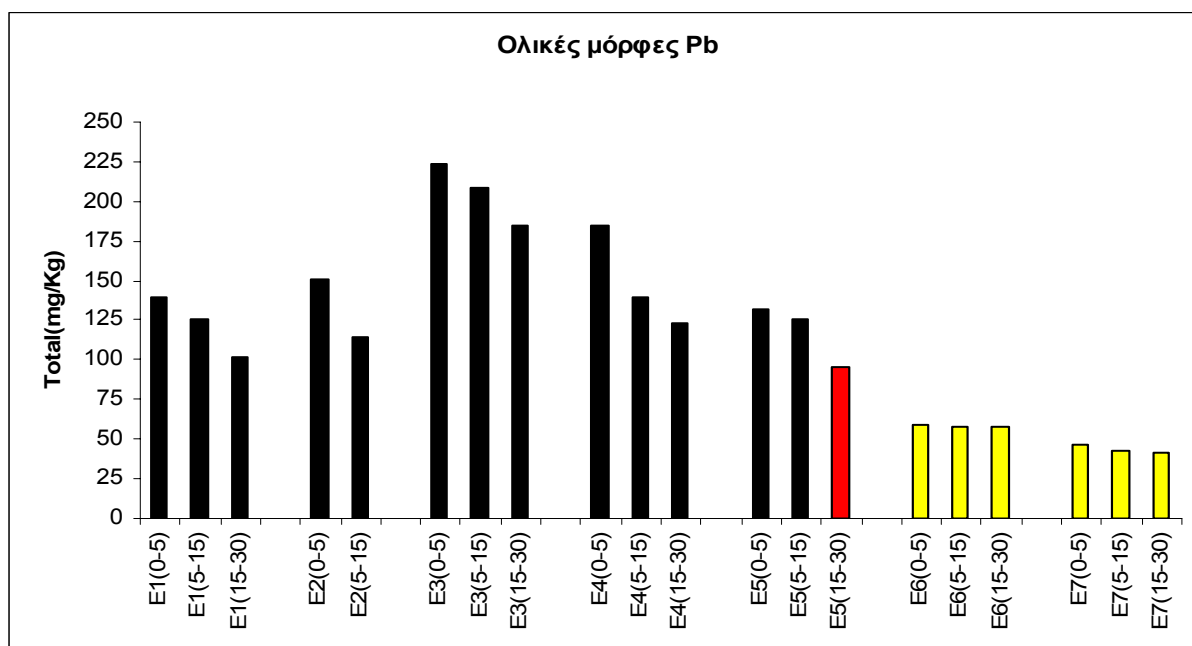


**Διάγραμμα 4.14** Μέσες τιμές ολικών συγκεντρώσεων του Pb και Cd (στα δείγματα μας) σε σύγκριση με τα επίπεδα ρύπανσης του Πολωνικού σχήματος ταξινόμησης των Kabata- Pendias *et al*, 1993 .

Τα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζουν την κατανομή των μελετηθέντων μετάλλων ανά σημείο δειγματοληψίας για τρία βάθη και έχουν άμεση σχέση με την χωρική κατανομή της ρύπανσης των εδαφών της πόλης Χανίων. Επίσης οι ολικές

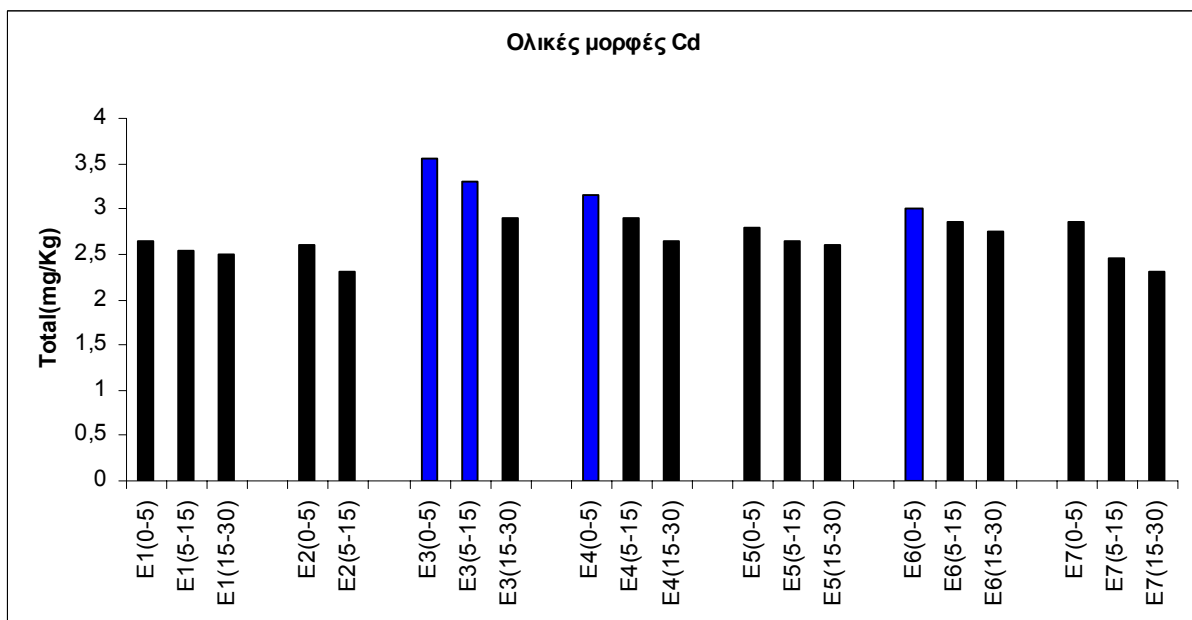


συγκεντρώσεις των μελετηθέντων μετάλλων συγκρίνονται με τα επίπεδα ρύπανσης του Πολωνικού σχήματος ταξινόμησης.



4.15 Κατανομή ολικών μορφών μόλυβδου ανά σημείο δειγματοληψίας και για τα 3 βάθη

Σύμφωνα με το Πολωνικό σχήμα ταξινόμησης που αναφέραμε παραπάνω η ταξινόμηση των εδαφών σε σχέση με την ρύπανση φαίνονται στο διάγραμμα με διαφορετικά χρώματα. Τα εδαφικά δείγματα που παρουσιάζονται με μαύρες ράβδους ανήκουν στο επίπεδο της 'Μέσης ρύπανσης βαρέων μετάλλων', η κόκκινη ράβδος στο επίπεδο 'Ασθενής ρύπανσης βαρέων μετάλλων' και τέλος οι κίτρινες ράβδοι στο επίπεδο 'Ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων'.



4.16 Κατανομή ολικών μορφών καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας και για τα 3 βάθη

Στο διάγραμμα 4.16 εφαρμόζοντας το πολωνικό σχέδιο βλέπουμε ότι η συγκέντρωση του καδμίου στα δείγματα μας κατατάσσεται σε δύο επίπεδα. Το πρώτο εμφανίζεται με μαύρες ράβδους και είναι το επίπεδο 'Μέσης ρύπανσης βαρέων μετάλλων' και το

δεύτερο εμφανίζεται με μπλε ράβδους και ανήκει στο επίπεδο της 'Βαρέας ρύπανσης'.

Με βάση το διάγραμμα 4.15 ταξινομούμε τις περιοχές που παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση μολύβδου ως προς αυτές που παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση ως εξής:

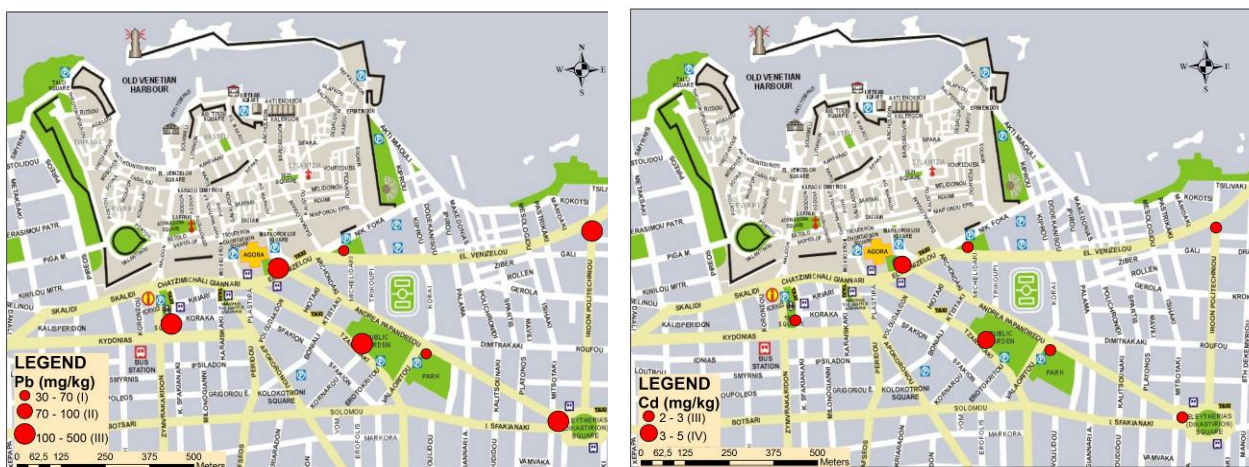
- Πλατεία Αγοράς (E3)
- Κήπος Τζανακάκη (E4)
- Ηρώων Πολυτεχνείου (E2)
- Πλατεία Δικαστηρίων (E1)
- Πλατεία 1866 (E5)
- Ρολόι Δημοκρατίας (E6)
- Πάρκο Αγοραστάκη (E7)

Επίσης ταξινομώντας τα εδάφη ως προς την ολική συγκέντρωση καδμίου (διάγραμμα 4.16) από τα πιο επιβαρυνμένα σε αυτά που είναι λιγότερο επιβαρυνμένα έχουμε:

- Πλατεία Αγοράς (E3)
- Κήπος Τζανακάκη (E4)
- Ρολόι Δημοκρατίας (E6)
- Πλατεία 1866 (E5)
- Πλατεία Δικαστηρίων (E1)
- Ηρώων Πολυτεχνείου (E2)
- Πάρκο Αγοραστάκη (E7)

Παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου όπως και του μολύβδου στα τρία βόθρα, με βάση τα διαγράμματα 4.15 και 4.16, παρουσιάζονται στην πλατεία Αγοράς στο κέντρο της πόλης λόγω της υψηλής κυκλοφοριακής κίνησης, ενώ οι μικρότερες συγκεντρώσεις του μολύβδου και του καδμίου παρουσιάζονται στο 7 σημείο δειγματοληψίας, στο πάρκο Αγοραστάκη. Αν και το πάρκο αυτό βρίσκεται κοντά σε σημαντικό δρόμο της πόλης με υψηλή κυκλοφορία παρουσιάζει μικρές συγκεντρώσεις μολύβδου και καδμίου που πιθανόν να οφείλονται στην πρόσφατη κατασκευή του.

Η χωρική κατανομή του Pb και Cd στα επιφανειακά εδάφη της πόλης των Χανίων φαίνεται στους χάρτες που ακολουθούν και οι οποίοι προέκυψαν με την χρήση GIS και του πολωνικού σχήματος ταξινόμησης των εδαφών.



**Χάρτης 4.1** Χωρική κατανομή των ολικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά εδάφη της πόλης Χανίων.

#### 4.10 Αφομοιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων

Η ρύπανση του εδάφους δεν εξαρτάται μόνο από τις ολικές μορφές βαρέων μετάλλων, αλλά εξαρτάται και από το ποσοστό των αφομοιώσιμων μορφών τους καθώς και την κινητικότητα τους, τα οποία εξαρτώνται από τη σύσταση και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών (Imperato *et al*, 2003).

Συνεπώς, οι αφομοιώσιμες μορφές είναι πολύ σημαντικές για την εκτίμηση της ρύπανσης του εδάφους και της φυτοτοξικότητας (Mench *et al*, 1994 Parafilippaki *et al*, 2008).

Στον πίνακα 4.15 αναγράφονται το εύρος τιμών και οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης του αφομοιώσιμου μόλυβδου καθώς και το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας δηλαδή η περιεκτικότητα των διαθέσιμων μορφών σαν ποσοστό της ολικής περιεκτικότητας του Pb για κάθε ένα από τα τρία βάθη.

**Πίνακας 4.15** Συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου μόλυβδου και %διαθεσιμότητα

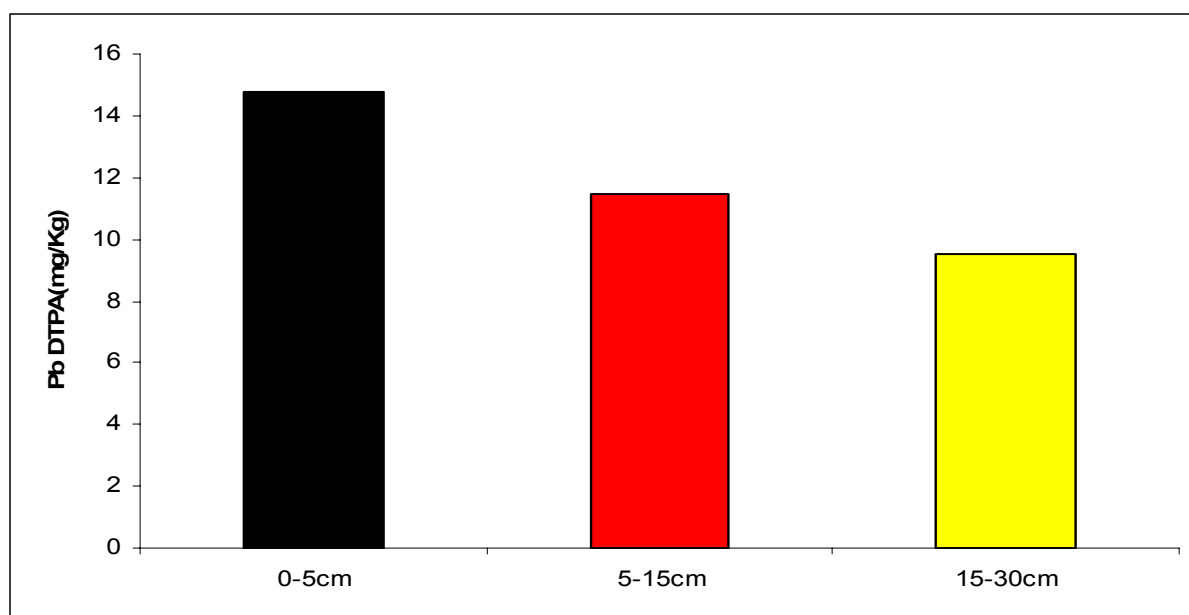
| Αφομοιώσιμες μορφές Pb (DTPA)mg/Kg |               |            |                   |
|------------------------------------|---------------|------------|-------------------|
| Βάθη                               | Εύρος τιμών   | Μέσος όρος | %βιοδιαθεσιμότητα |
| 0-5cm                              | 2,315-25,1    | 14,78      | 11,06             |
| 5-15cm                             | 1,7875-19,635 | 11,49      | 9,88              |
| 15-30cm                            | 1,4-18,865    | 9,5        | 9,42              |

Σύμφωνα με τον Ulrich *et al*, (1999), τα μέταλλα είναι πιθανά διαθέσιμα για τη λήψη από τα φυτά, εάν το ποσοστό βιολογικής διαθεσιμότητας είναι ανωτέρω του 10%.

Από τον πίνακα 4.15 βλέπουμε ότι στο επιφανειακό έδαφος(0-5cm) παρουσιάζει ποσοστό διαθεσιμότητας μόλυβδου μεγαλύτερο από 10%.

Στα άλλα δύο βάθη ο διαθέσιμος μόλυβδος είναι μικρότερος δείχνοντας έτσι μια χαμηλή διαθεσιμότητα του.

Από το διάγραμμα 4.17 βλέπουμε την κατανομή του μέσου όρου του αφομοιώσιμου μόλυβδου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων της πόλης των Χανίων που προκύπτει από τη χρήση της στατιστικής.



**Διάγραμμα 4.17** Κατανομή μέσου όρου αφομοιώσιμου μόλυβδου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

Η κατανομή του αφομοιώσιμου μόλυβδου, σύμφωνα με το διάγραμμα, παρουσιάζει μείωση με την αύξηση του εδαφικού βάθους. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του pH, λόγω της παρουσίας ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου, με την αύξηση του εδαφικού βάθους το οποίο έχει επιπτώσεις στη βιολογική διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, γιατί σε υψηλές τιμές pH έχουμε δέσμευση των μετάλλων από το ανθρακικό ασβέστιο (Paradopoulos & Rowell, 1988) . Ενώ η μείωση των τιμών του pH αυξάνει τη βιολογική διαθεσιμότητα και την κινητικότητα των μετάλλων (Adriano, 1986 Parafilipraki *et al*, 2008).

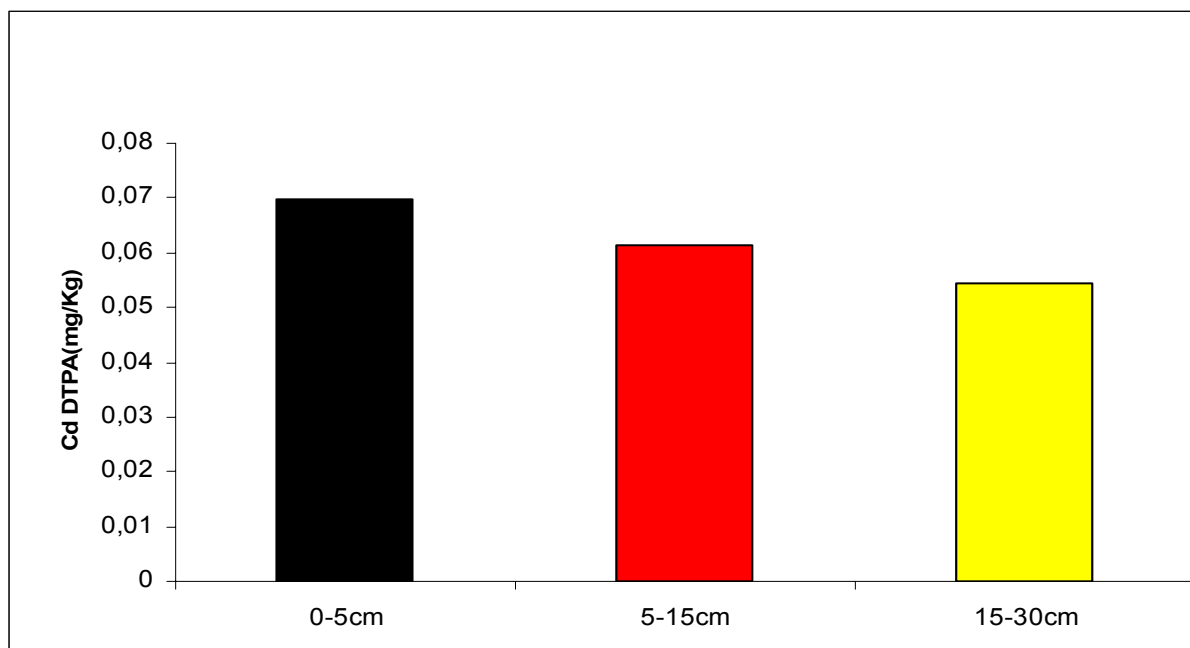
Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τον μέσο όρο συγκέντρωσης του αφομοιώσιμου καδμίου στα τρία εδαφικά βάθη των δειγμάτων της πόλης των Χανίων.

**Πίνακας 4.16** Συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου καδμίου και %διαθεσιμότητα

| Αφομοιώσιμες μορφές Cd (DTPA)mg/Kg |               |            |      |
|------------------------------------|---------------|------------|------|
| Βάθη                               | Εύρος τιμών   | Μέσος όρος | %    |
| 0-5cm                              | 0,0475-0,1125 | 0,069      | 2,35 |
| 5-15cm                             | 0,035-0,11    | 0,061      | 2,25 |
| 15-30cm                            | 0,0325-0,095  | 0,055      | 2,11 |

Το κάδμιο, σύμφωνα με τον πίνακα 4.16, παρουσιάζει διαθεσιμότητα περίπου τέσσερις φορές μικρότερη από του μόλυβδου η οποία μειώνεται με την αύξηση του εδαφικού βάθους, όπως και του μόλυβδου.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα τρία βάθη.



**Διάγραμμα 4.18** Κατανομή μέσου όρου αφομοιώσιμου καδμίου στα τρία βάθη των εδαφικών δειγμάτων.

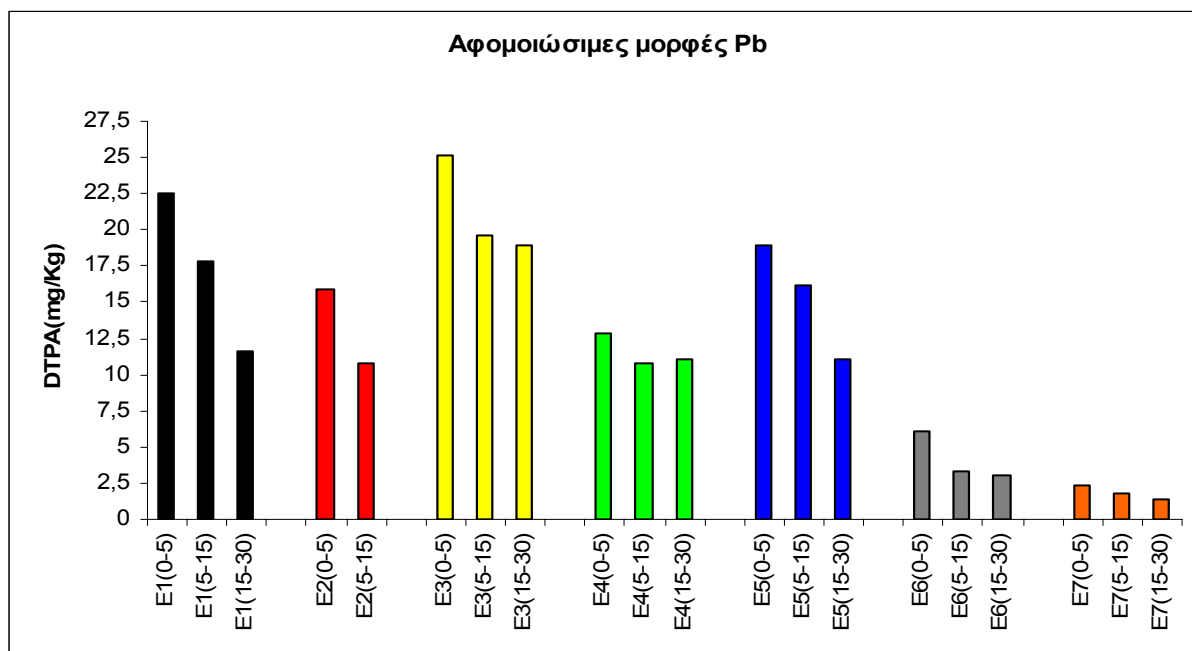
Η μείωση των διαθέσιμων μορφών καδμίου, διάγραμμα 4.18, με την αύξηση του εδαφολογικού βάθους οφείλεται στη μείωση του ποσοστού της οργανικής ουσίας, στην αύξηση του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου και στην αύξηση των τιμών pH με το βάθος.

Τα περισσότερα εδαφικά δείγματα στα μελετηθέντα επιφανειακά εδάφη έχουν διαθέσιμο κλάσμα μικρότερο του 10 % του ολικού, γεγονός που δείχνει τη μικρή διαθεσιμότητα των μετάλλων (Gasparatos *et al.*, 2001b).

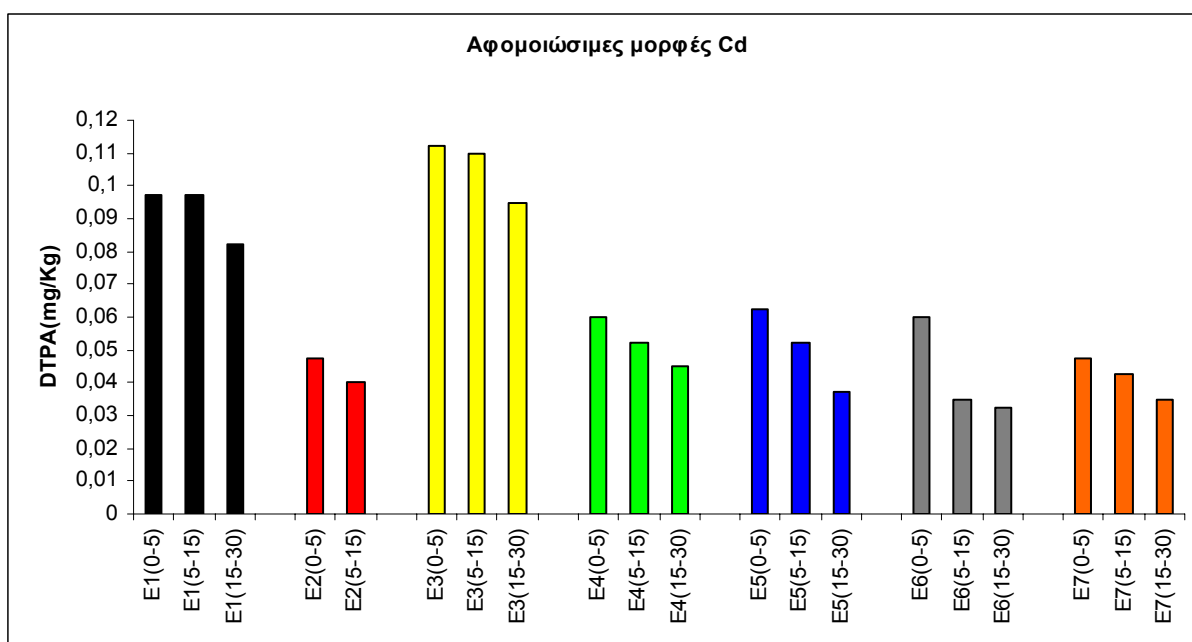
Η μικρή διαθεσιμότητα των παραπάνω μετάλλων πιθανών να οφείλεται στην υψηλή ικανότητα συνοχής των μελετηθέντων επιφανειακών εδαφών λόγω της ασβεστούχας φύσης τους και της υψηλής περιεκτικότητας τους σε ανθρακικά άλατα (κυρίως CaCO<sub>3</sub>).

Ακόμα το βασικό εδαφικό pH που οφείλεται στην παρουσία CaCO<sub>3</sub> επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων διότι οι αυξημένες τιμές pH συνήθως αυξάνουν την ικανότητα προσρόφησης των εδαφών (Paradopoulos and Rowel, 1988). Επίσης η περιεκτικότητα και η ποιότητα της οργανικής ουσίας επηρεάζουν την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Mellor, 2001). Η οργανική ουσία σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα, τα οποία διαφέρουν όσο αφορά τη σταθερότητα τους. Κατά την αποδόμηση της οργανικής ουσίας, οι οργανικές μορφές των μετάλλων γίνονται διαθέσιμες για τα φυτά (Leita *et al.*, 1999).

Στα διαγράμματα 4.19 και 4.20 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αφομοιώσιμων μορφών του μολύβδου και του καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας και για τα 3 βάθη.



4.19 Κατανομή αφομοιώσιμων μορφών μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας και για τα 3 βάθη



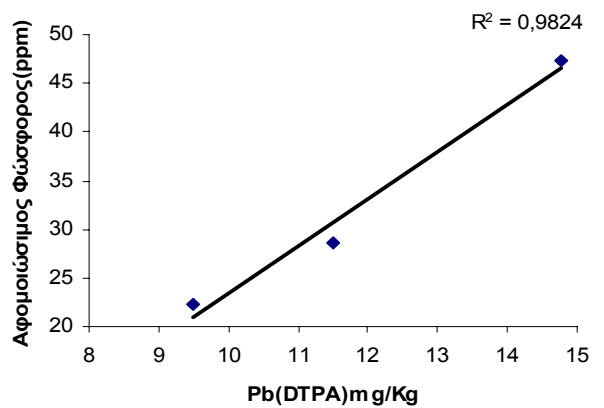
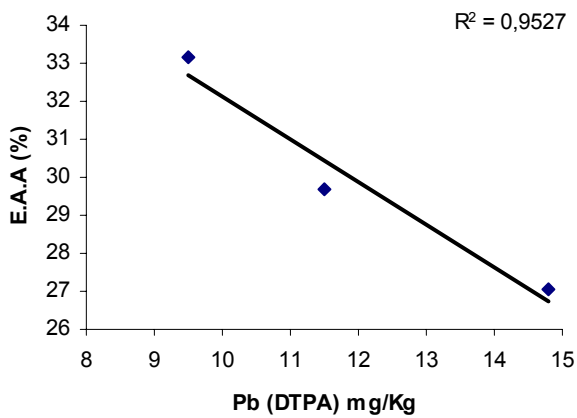
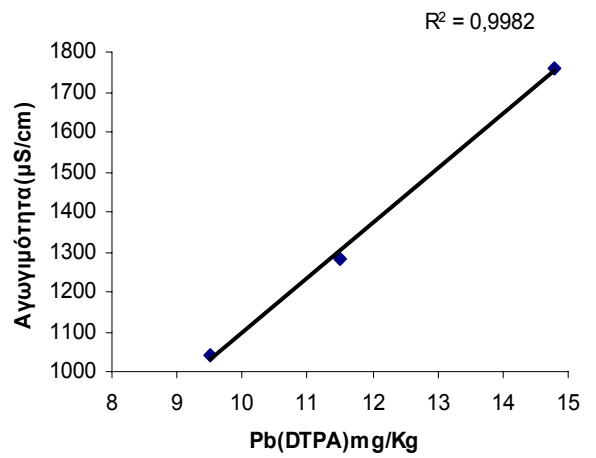
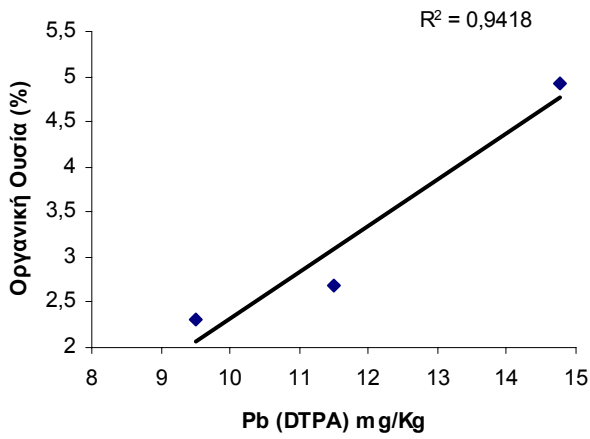
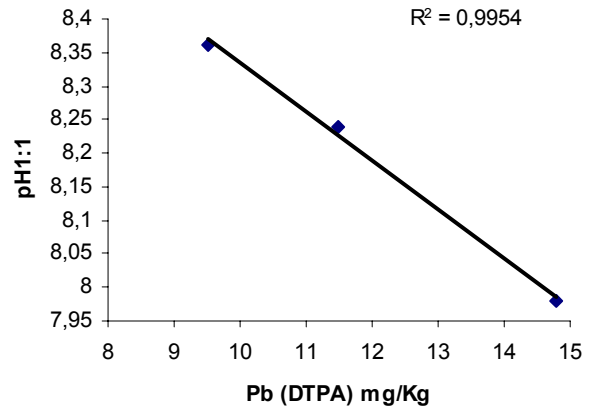
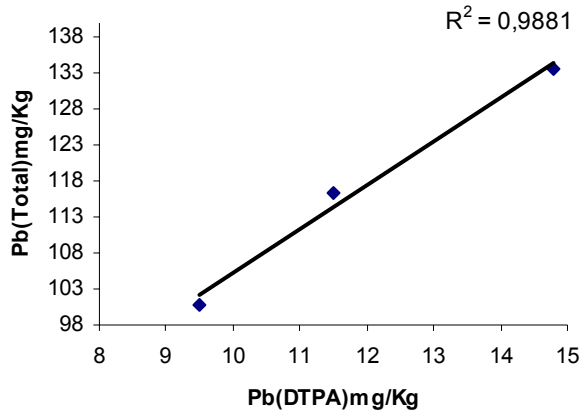
**4.20 Κατανομή αφομοιώσιμων μορφών καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας και για τα 3 βάθη**

Παρατηρούμε, από τα διαγράμματα του αφομοιώσιμου μόλυβδου και καδμίου, ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μετάλλων παρουσιάζονται στην πλατεία της Αγοράς(E3) στο κέντρο της πόλης και οι μικρότερες στο σημείο δειγματοληψίας στο πάρκο Αγοραστάκη(E7).

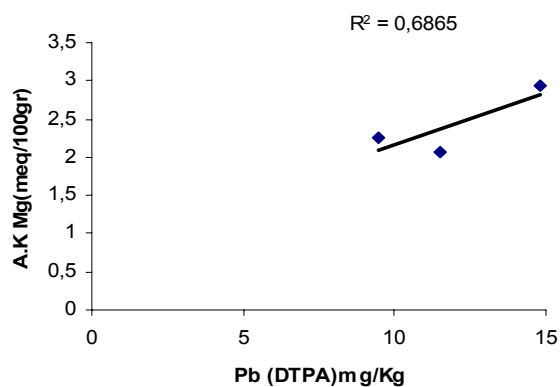
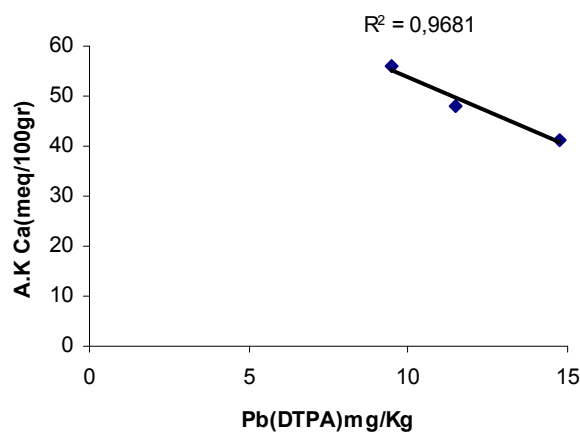
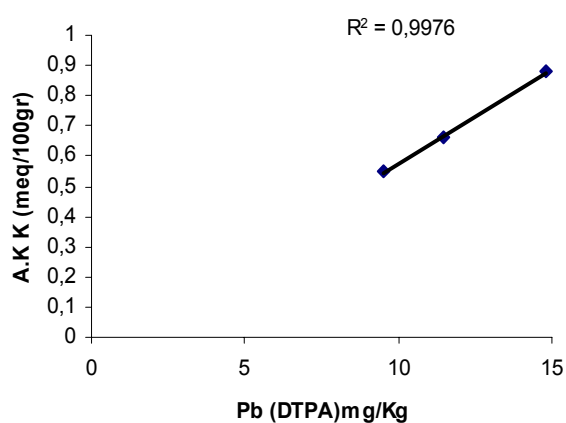
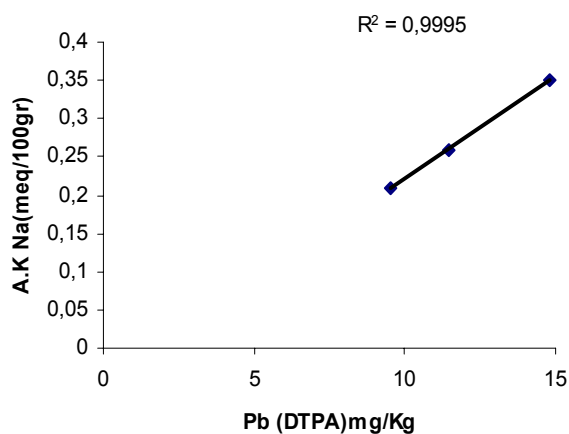
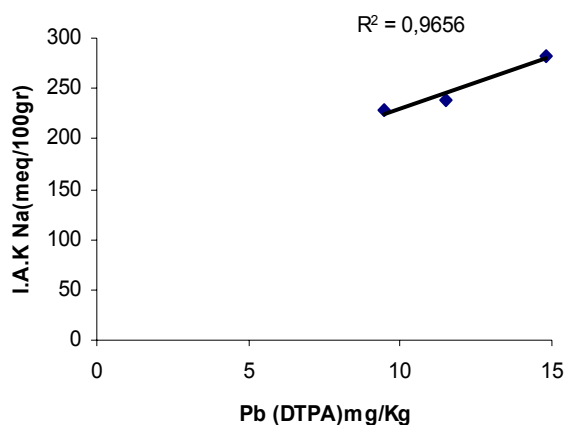
Οι υψηλότερες αφομοιώσιμες συγκεντρώσεις του μόλυβδου και του καδμίου βρέθηκαν στο κέντρο της πόλης, (πλατεία Αγοράς) που πιθανόν να οφείλονται στις υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω της μεγάλης κυκλοφορίας οχημάτων και στο υψηλό ποσοστό της οργανικής ουσίας.

Ενώ αντίθετα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στο πάρκο Αγοραστάκη όπου συμβαδίζουν με τις χαμηλές συγκεντρώσεις των ολικών μορφών στα δύο αυτά μέταλλα. Η χαμηλή ύπαρξη του εμφανίζεται λόγω της πρόσφατης κατασκευής του πάρκου και του μικρού ποσοστού οργανικής ουσίας.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι γραμμικές σχέσεις μεταξύ των αφομοιώσιμων μορφών των Pb και Cd και των φυσικοχημικών παραμέτρων καθώς και των ολικών τους μορφών σε σχέση με το βάθος του εδάφους.



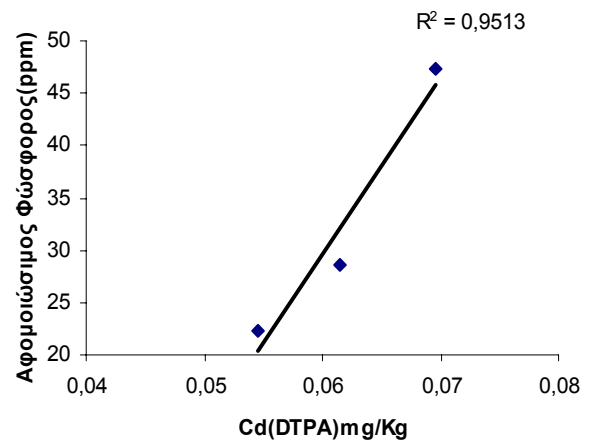
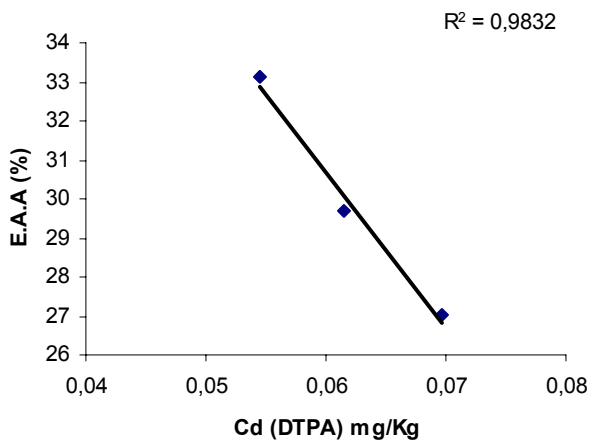
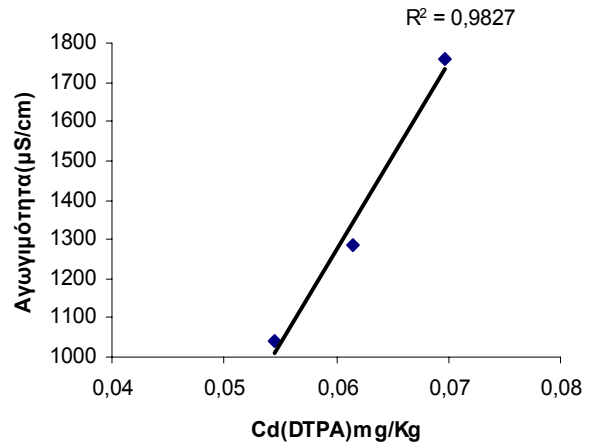
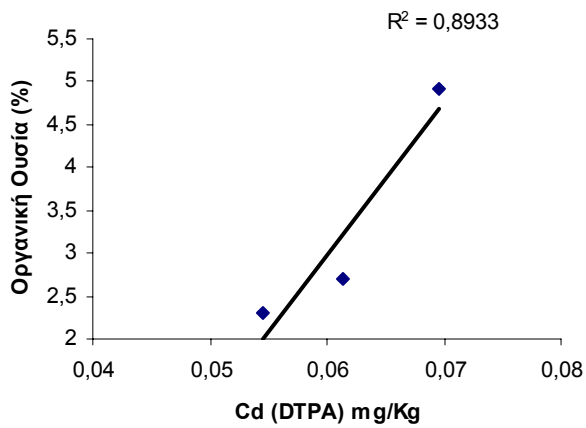
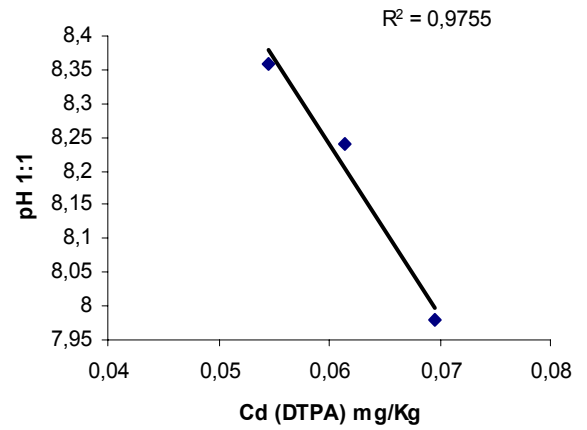
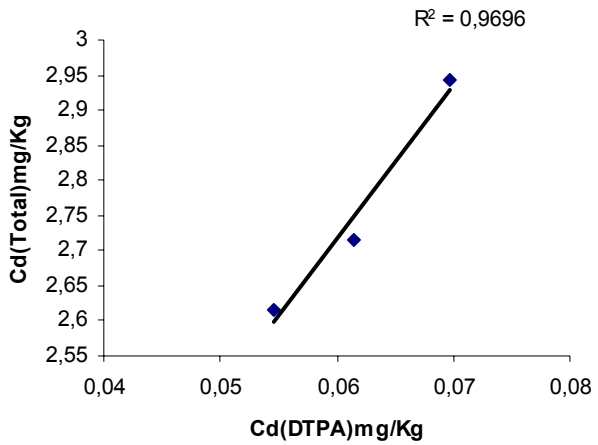
**Διαγράμματα 21** Συσχετίσεις αφομοίωσιμου μόλυβδου με ολικές μορφές Μόλυβδου, pH1:1, Οργανική ουσία, Αγωγιμότητα, Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο(E.A.A) και αφομοίωσιμου Φώσφορου.



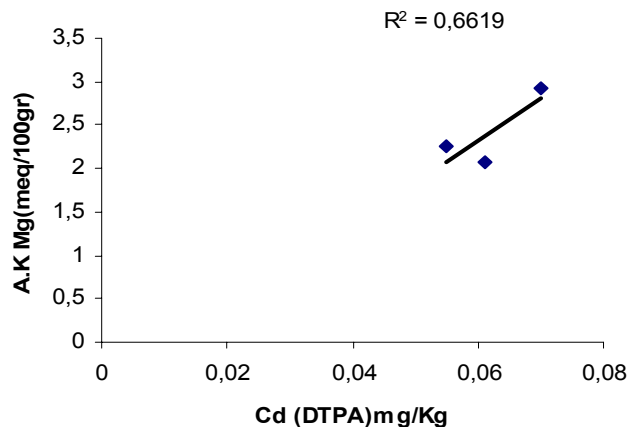
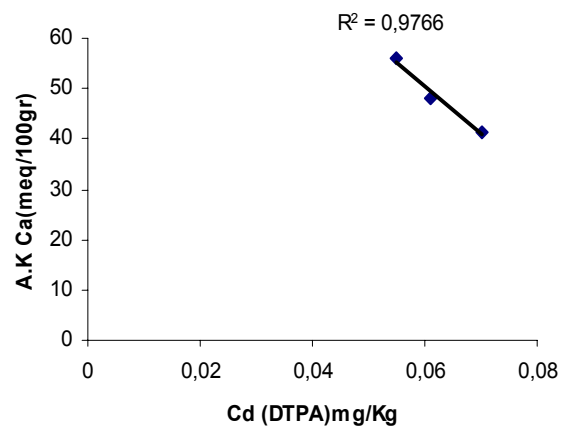
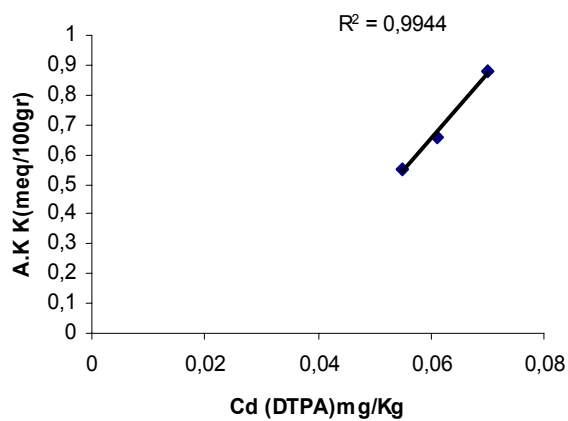
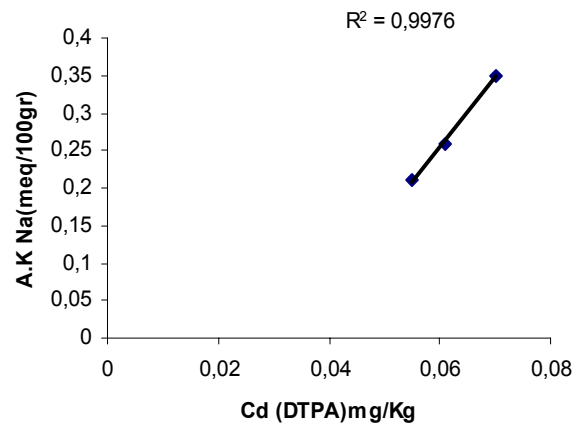
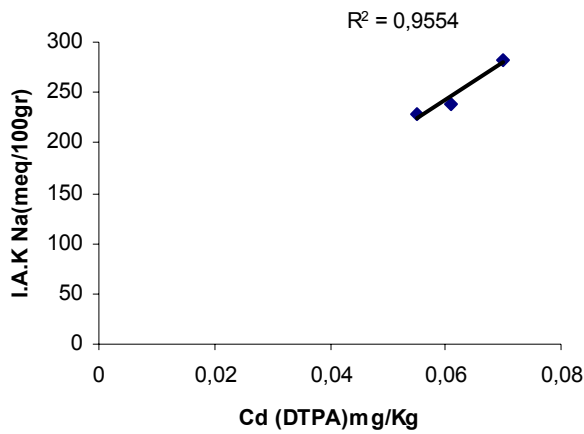
**Διαγράμματα 22** Συσχετίσεις αφομοιώσιμου μόλυβδου με I.A.K (Na) και Ανταλλάξιμα Κατίοντα (A.K) Νατρίου, Καλίου, Ασβεστίου και Μαγνησίου.

Όταν το  $r^2$  είναι μεγαλύτερο από 0,8 η συσχέτιση χαρακτηρίζεται πολύ ισχυρή. Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα ο αφομοιώσιμος μόλυβδος παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση σχεδόν με όλες τις παραμέτρους που έχουν μετρηθεί, εκτός του ανταλλάξιμου Μαγνησίου που παρουσιάζει μέτρια συσχέτιση.





**Διαγράμματα 23** Συσχετίσεις αφομοίωσιμου καδμίου με ολικές μορφές Μόλυβδου, pH1:1, Οργανική ουσία, Αγωγιμότητα, Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο(Ε.Α.Α) και αφομοίωσιμο Φώσφορο.



**Διαγράμματα 24** Συσχετίσεις αφομοιώσιμου καδμίου με I.A.K (Na) και Ανταλλάξιμα Κατιόντα (A.K) Νατρίου, Καλίου, Ασβεστίου και Μαγνησίου.

Όπως στα διαγράμματα συσχέτισης του αφομοιώσιμου μόλυβδου έτσι και στα διαγράμματα συσχέτισης του αφομοιώσιμου καδμίου, παρουσιάζονται ισχυρές συσχετίσεις σχεδόν με όλες τις φυσικοχημικές παραμέτρους, εκτός της συσχέτισης του με το ανταλλάξιμο Μαγνήσιο που χαρακτηρίζεται μέτρια.

#### 4.11 Βαρέα μέταλλα στα φυτά

Στον πίνακα 4.17 που ακολουθεί φαίνονται το εύρος τιμών και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των βαρέων μετάλλων των μελετηθέντων φυτικών δειγμάτων (φύλλων πικροδάφνης) στην πόλη των Χανίων.

**Πίνακας 4.17** Στατιστικές παράμετροι των βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα

| Μέταλλο    | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
|------------|-------------|------------|
| Pb (mg/kg) | 6,9 – 10,15 | 8,76       |
| Cd (mg/kg) | 1,2-1,45    | 1,34       |

Επίσης στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται το εύρος τιμών των αποτελεσμάτων των βαρέων μετάλλων, που βρέθηκαν σε φύλλα πικροδάφνης, σε μη ρυπασμένες περιοχές (Chronopoulos *et.al.*, 1997)

**Πίνακας 4.18** Στατιστικές παράμετροι βαρέων μετάλλων σε φύλλα πικροδάφνης μη ρυπασμένων περιοχών

| Μη ρυπασμένη περιοχή | Εύρος τιμών |
|----------------------|-------------|
| Pb (mg/kg)           | 8 - 10      |
| Cd (mg/kg)           | 0,1-0,2     |

Στον πίνακα που ακολουθεί απεικονίζονται το εύρος τιμών και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των βαρέων μετάλλων σε φύλλα πικροδάφνης στην Βασιλίσσης Σοφίας – λεωφόρος με μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση στην Αθήνα (Chronopoulos *et.al.*, 1997).

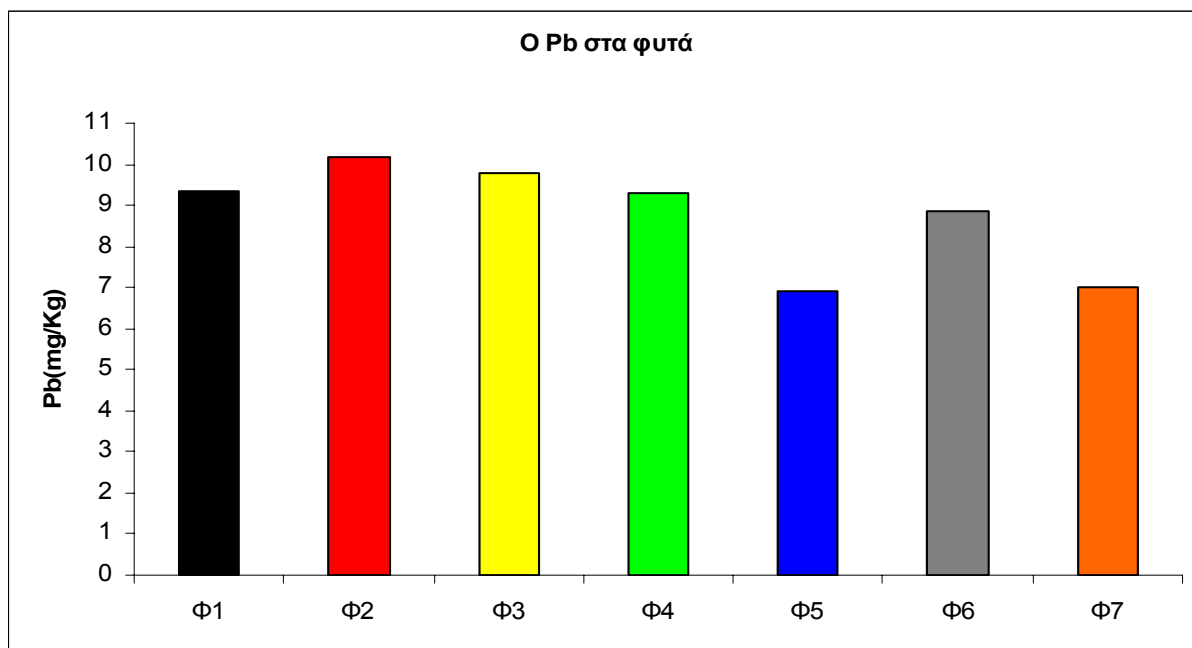
**Πίνακας 4.19** Στατιστικές παράμετροι βαρέων μετάλλων σε φύλλα πικροδάφνης στη λεωφόρο Βασιλίσσης Σοφίας

| Μέταλλο   | Εύρος τιμών | Μέσος όρος |
|-----------|-------------|------------|
| Pb(mg/kg) | 125,1-139,4 | 129,9      |
| Cd(mg/kg) | 0,92-1,00   | 0,99       |

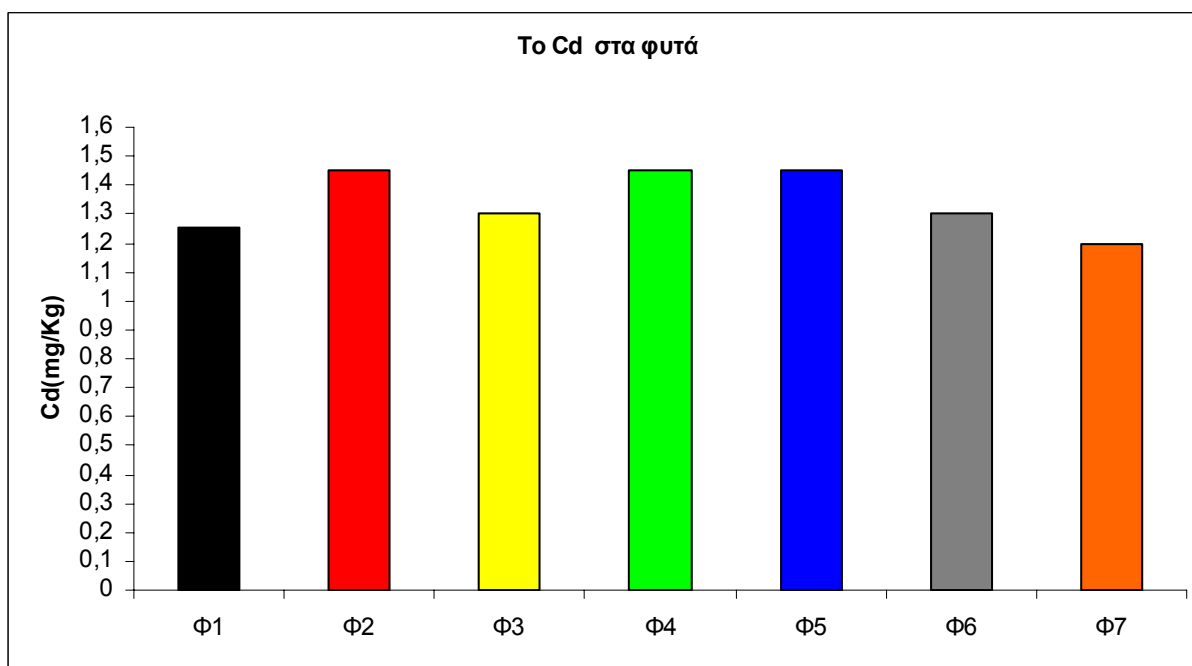
Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στα φύλλα πικροδάφνης στη πόλη Χανίων κυμαίνονται από 6,9 mg/kg έως 10,15 mg/kg με μέση τιμή 8,76 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι παρόμοιες με τις τιμές του μολύβδου που βρέθηκαν από τους Chronopoulos *et.al* (1997) για τις μη ρυπασμένες περιοχές, επομένως οι πικροδάφνες της περιοχής μελέτης δεν είναι επιβαρυμένες με μόλυβδο. Επίσης οι μέσες τιμές μολύβδου στα φύλλα των Χανίων ήταν αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με περιοχές της Αθήνας.

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα φύλλα πικροδάφνης, κυμαίνονται από 1,2 mg/kg έως 1,45mg/kg με μέση τιμή 1,34mg/kg. Οι τιμές αυτές είναι υψηλές σε σχέση με τις τιμές του καδμίου που αναφέρονται από τους Chronopoulos *et.al* (1997) για τις μη ρυπασμένες περιοχές. Συνεπώς τα φυτά της πικροδάφνης της περιοχής είναι επιβαρυμένες με κάδμιο. Παρόμοιες τιμές βρέθηκαν σε φύλλα πικροδάφνης σε περιοχές της Αθήνας.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των μελετηθέντων μετάλλων σε κάθε σημείο δειγματοληψίας.



**Διάγραμμα 25** Συγκεντρώσεις μόλυβδου στα φυτικά δείγματα σε κάθε σημείο δειγματοληψίας



**Διάγραμμα 26** Συγκεντρώσεις καδμίου στα φυτικά δείγματα σε κάθε σημείο δειγματοληψίας

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### Συμπεράσματα

Η υφή των μελετηθέντων εδαφών της πόλης των Χανίων είναι κυρίως αμμοαργιλοπηλώδης και αμμωπηλώδης. Τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως μέσης σύστασης, και συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες τόσο της αργίλου όσο και της άμμου.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε ανθρακικό ασβέστιο χαρακτηρίζονται ως ασβεστούχα και έχουν μέσο έως ισχυρό αλκαλικό pH, με αποτέλεσμα να δεσμεύουν τον φώσφορο και τα μέταλλα, ενώ παράλληλα είναι εδάφη με μέσα ποσοστά σε οργανική ουσία.

Επίσης τα εδάφη της πόλης των Χανίων έχουν υψηλή Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων πιθανόν λόγω του είδους των αργιλικών ορυκτών.

Οι τιμές του ανταλλάξιμου νατρίου είναι υψηλές, γεγονός που δείχνει ότι τα εδάφη παρουσιάζουν πρόβλημα αλκαλίωσης ενώ οι τιμές του ανταλλάξιμου ασβεστίου και ανταλλάξιμου καλίου θεωρούνται επαρκείς. Οι τιμές του ανταλλάξιμου μαγνησίου, στα εδάφη της πόλης των Χανίων, κρίνονται ως μη ικανοποιητικές, αφού παρουσιάζουν ελλείψεις.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μελετηθέντων εδαφών χαρακτηρίζεται ως υψηλή κυρίως λόγω της παρουσίας αλάτων στα εδάφη αυτά, ενώ ο φώσφορος βρίσκεται σε επάρκεια, παρόλο που τα εδάφη είναι ασβεστούχα.

Οι ολικές μορφές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη των Χανίων είναι αρκετά υψηλές κυρίως λόγω της κίνησης των τροχοφόρων οχημάτων, όμως οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις τους είναι σχετικά χαμηλές.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των μελετημένων μετάλλων, μόλυβδου και καδμίου (σύμφωνα με το πολωνικό σχήμα ταξινόμησης) έδειξαν ότι τα εδάφη της πόλης των Χανίων μπορούν να θεωρηθούν ως εδάφη μέσης ρύπανσης με Pb και Cd. Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb και του Cd παρουσιάζουν μείωση της τιμής τους με την αύξηση του βάθους του εδάφους. Οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις του Pb και του Cd βρέθηκαν στο κέντρο της πόλης (πλατεία Αγοράς) και οφείλεται κυρίως στην υψηλή κυκλοφορία των τροχοφόρων οχημάτων.

Οι βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις του Pb και Cd βρέθηκαν χαμηλές πιθανών λόγω του βασικού εδαφικού pH και της υψηλής συγκέντρωσης ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου.

Η βιοδιαθεσιμότητα του Pb ήταν περίπου τέσσερις φορές υψηλότερη από τη διαθεσιμότητα του Cd. Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις και η βιοδιαθεσιμότητα μειώνονται ελαφρώς με το βάθος και για τα δύο μέταλλα λόγω της μείωσης της οργανικής ουσίας και της αύξησης του ποσοστού του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου και του pH. Οι υψηλότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις του Pb και του Cd στο επιφανειακό (0-5cm) και στο υποεπιφανειακό έδαφος (5-15cm) βρέθηκαν στο κέντρο της πόλης (πλατεία Δημοτικής Αγοράς).

Από τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Pb και Cd και των φυσικοχημικών παραμέτρων καθώς και των ολικών τους μορφών σε σχέση με το εδαφικό βάθος προκύπτει ισχυρή συσχέτιση. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων με το βάθος μεταβάλλεται κατά όμοιο τρόπο με τις φυσικοχημικές παραμέτρους.

Τα φυτά της πικροδάφνης της πόλης των Χανίων δεν θεωρούνται ρυπασμένα με μόλυβδο. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φύλλα πικροδάφνης βρέθηκαν υψηλές με αποτέλεσμα τα φυτά να θεωρούνται επιβαρυμένα με κάδμιο.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βαλαβανίδης Αθ και Βλαχογιάννη Θ.(2008)** Περιβαλλοντική Χημεία και Οικοτοξικολογία. Διαχείριση Οικοσυστημάτων □Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου Γενική Γραμματεία Εθνικής Στατιστικής Ελλάδος(Ε.Σ.Υ.Ε)
- Καλυβάς Δ.** (2003): Αξιολόγηση Εδαφών – Τοποκλιματικές Συνθήκες και Κρασί.
- Κανελλάκης Σ. (2003).** Η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα. Μεταπτυχιακή διατριβή: Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κελεπέρτζης Α.** Εισαγωγή στην Γεωλογία Περιβάλλοντος. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κωμαΐτης Μ. (2002)** Θέματα Χημείας Τροφίμων
- Λουκίδου Μ. (2003).** Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Μαλεφάκης Γ.(1999)** Ποιότητα νερού μεγαλοστοιχεία & ιχνοστοιχεία στα νερά, στα εδάφη, στα φυτά, στα ζώα και στον άνθρωπο
- Μαμάης Δ. (2006)** Υδατικό Περιβάλλον και Ανάπτυξη
- Μήτσιος Ι. (2004).** Γονιμότητα εδαφών (θρεπτικά στοιχεία φυτών και Βαρέα Μέταλλα) Μέθοδοι και Εφαρμογές
- Νόμος Ν. 1650/86** (ΦΕΚ 160Α/18.10.86)
- Παπαδημητρίου Ε. (2005).** Τοξικοκινητική και βιοχημική μελέτη της επίδρασης χαλκού σε διάφορους ιστούς του αμφίβιου *Rana ridibuda*. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Βιολογίας. Πανεπιστήμιο Αριστοτέλειο Θεσσαλονίκης.
- Περδικάσης Β. (2003).** Αναλυτική περιβαλλοντική Γεωχημεία
- Σαμαρά Κ. και Κωνσταντίνου (2002).**Εργαστήριο Ελέγχου ρύπανσης περιβάλλοντος. Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Σινάνης Κ.(2003)** Εδαφολογία. Ηράκλειο ΤΕΙ Κρήτης.
- Σινάνης Κ.(2003)** Εργαστηριακές ασκήσεις Εδαφολογίας. Ηράκλειο ΤΕΙ Κρήτης
- Τσέζος Μ. (2001).** Εργαστηριακές ασκήσεις. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τσοτσόλη Ν. (2005).** Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη καδμίου από εδάφη καλλιεργούμενα με καπνό. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Γεωπονίας Πανεπιστήμιο Αριστοτέλειο Θεσσαλονίκης
- Τσαπικούνης Φάνης. (2004)** Θρέψη – Λίπανση των φυτών. Εκδόσεις Σταμούλη.
- Adriano D.C. (1986)** Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer - Verlag, New York.
- Alloway, B.J. (1995).** Heavy Metals in Soils, Blackie Academic Professional, Second Edition.
- Bingham F.T.,Page A.L.,Martvedt J.J.,Kelsoe J.J(1980).** Cadmium-Zinc interaction in plants and extractable Cadmium and Zinc fractions in soil, *soil Sci.145,pp 424-431.*
- Bouyoucos G.H. (1951)** A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal, 43, 434-438*
- Bowen, H.J.M. (1979).** Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London.
- Brady** (1990), Hassett and Banwart 1992, and Kauppi 1992
- Brundin, N.H., Ek, J.I., and Selinus, O.C. (1987).** Biogeochemical studies of plants from stream banks in northern Sweden, *J. Geochem. Explor., 27, pp.157.*
- Chronopoulos J., Haiduti C., Crhonopoulou – Sereli A. & Massas I. (1997)**

- Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens. *The Science of the total Environment*, 196, 91-98
- Contin M.** (1999) "Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability", *Biol Fertil Soils*, 28, 371-376.
- Fergusson, J.E., 1990.** The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press. ISBN 8-08-040275-5
- Gasparatos D. & Haidouti C. (2001)** A comparison of wet oxidation methods of total phosphorus in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164, pp, 435-439
- Gasparatos D., Papafilippaki A., Haidouti C. & Massas I. (2001)** Evaluation of Pb, Cu and Zn bioavailability in contaminated soils from an urban – industrial area in Greece. *XXXI Annual ESNA Meeting, Chania, Greece, pp. 52 – 56*
- Hughes, M.K., Lepp, N.W., and Phipps D.A. ( 1980 ).** Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems, *Adv.Ecol.Res.*11, 217.
- Iimura K.,Ito H.,Chino M.,Morishita T & Hirata H. (1977)** Behaviour of contaminant heavy metals in soil – plant systems. Proc int. sem Sefmia. *Tokyo pp 357-366.*  
In Kabata and Kabata Pendias(1992)
- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Arienzo M., Stanzione D. & Violante P. (2003)** Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*, 124, 247–256
- Jones, J.B., Jr. and Case, V.W. (1990).** Sampling, Handling and Analyzing Plant Tissue Samples in R.L. Westerman (ed.). Soil testing and Plant Analysis. *Soil Science Society of America, 677 s. Segoe R.D., Madison, WI 53711, U.S.A.*
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992).** Trace Elements in Soils and Plants, CRS Press, Boca Raton, Fl.
- Kabata-Pendias A., Motowicka-Terlak T., Piotrowska M., Terelak H. and Witck T. (1993)** Assessment of Soil and Plant Pollution with Heavy Metals and Sulphur. *Institute of Soil Science and Plant Cultivation, Pulawy, pp. 5-20.*
- Kelly, J., Thornton, I. and Simpson, P. R. (1996).** Urban Geochemistry : A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain, *Appl. Geochem.* 11, pp.363-370.
- Kitagishi K and Yamane I.(1981).** Heavy metals pollution in soil of Japan, Japan science press Tokyo, Japan.
- Leita L., M. De Nobili, C.Mondini, G. Muhlbachova, L. Marchiol, C. Bragato and, Lindsay W.L. & Norvell W.A. (1978)** Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421–428
- Mench, M., J.Vangronsveld, V. Didier & H.Clijster (1994)** Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution*, 86, 279-286.
- Moller A., Muller H.W., Abdullah A., Abdelgawad G. & Utermann J. (2005)** Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*, 124, 63–71
- Niyazova, G.A., and Letunova, S.V. ( 1981 ).** Microelements accumulation by soil microflora at the conditions of the Sumsarsky lead – zinc biogeochemical province in Kirghizya, *Ecologiya*, 5, 89.
- Nriagu, J.O. (1978).** In The Biogeochemistry of Lead, Ed. Nriagu, J.O. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, pp.18-88.
- Papadopoulos P. & Rowell D.L. (1988)** The reaction of cadmium with calcium carbonate surface. *J Soil Sci.*, 39, 23-26

**Papafilippaki A., Velegraki D., Vlachaki C. & Stavroulakis G. (2008)** Levels of heavy metals and bioavailability in soils from the industrial area of Heraklion-Crete, Greece. *Protection and Restoration of the Environment IX Kefalonia*

**Rossini Oliva S., Fernández Espinosa A.J. (2007)** Monitoring of heavy metals in topsoil's, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal*, 86, 131–139

**Stalikas, C.D., Mantalovas, A.Ch., Pilidis, G.A. (1997).** Multiment concentrations in vegetables spieces grown in two typical agricultural areas of Greece, *Sci. Total Environ.*, 206, pp.17-2

**Tyler, G., Balsberg, M.A., Bengtsson, G., Baath, E. and Trank, L. (1989).** Heavy metal ecology of terrestrial plants, micro organisms and invertebrates, *Water Air, Soil Pollut.*, 47, pp.189-215

**Ullrich S.M., Ramsey M.H. & Helios-Rybicka E. (1999)** Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom,an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Appl Geochem*, 14,187-196

**Voutsas, D., A. Grimanis and C. Samara (1996)** “Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter”, *Environmental Pollution*, 94, 325-335.

**William J. Makofske, Eric F. Karlin** “Τεχνολογία και Παγκόσμια Περιβαλλοντικά Προβλήματα”

**Yassoglou N., Kosmas C., Asimakopoulos J. & Kallianou C. (1987)** Heavy Metal Contamination of Roadside Soils in the Greater Athens Area. *Environmental Pollution*, 47, 293-304

[http://aqualex.org/elearning/marine\\_environment/greek/chap5/categories.html](http://aqualex.org/elearning/marine_environment/greek/chap5/categories.html)

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%AC%CE%B4%CE%BC%CE%B9%CE%BF>

<http://health.in.gr/environ/default.asp>

<http://utopia.duth.gr/~ap5669/>

[http://www.cadmium.org/env\\_lev.html](http://www.cadmium.org/env_lev.html)

[http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki\\_1/oikotoxikologia/oiktx\\_periexomena.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oiktx_periexomena.pdf)

---

[http://www.greenpage.gr/blue\\_rypansh.htm](http://www.greenpage.gr/blue_rypansh.htm)

<http://www.philelefttheros.com.cy/main/main.asp?gid=152&id=294581>

<http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/ed103307.htm>

[www.ecocity.gr/uploaded/files/static/Samara.doc](http://www.ecocity.gr/uploaded/files/static/Samara.doc)

[www.food-info.net/gr/metal/intro.htm](http://www.food-info.net/gr/metal/intro.htm)

[www.oikipa.gr/index/index.php?option=com\\_content&task=view&id=100&Itemid=65](http://www.oikipa.gr/index/index.php?option=com_content&task=view&id=100&Itemid=65)