



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΛΟΓΑ
ΜΕ ΤΗΝ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ»**

**“Variation of the concentrations of heavy metals in organic matter
depending on their placement in soil.”**

ΦΟΥΚΑΡΑΚΗ ΣΟΦΙΑ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΔΡ. ΠΛΟΥΤΑΡΧΟΣ ΤΣΙΚΑΛΑΣ

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2005**

Αφιερώνεται στην οικογένειά μου.

Ευχαριστίες

Νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρ. Τσικαλά Πλούταρχο για την πολύτιμη βοήθειά του και τις συμβουλές που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και της συγγραφής της μελέτης αυτής. Η συμβολή του στην προσπάθειά μου για την ολοκλήρωση της πτυχιακής εργασίας μου ήταν σημαντική, αφού με την πείρα και τις γνώσεις του με καθοδήγησε σωστά προκειμένου να φέρω σε πέρας τη μελέτη αυτή με τον καλύτερο δυνατό τρόπο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Εμμανουήλ Κυκριλή, Διευθυντή Marketing στο εργοστάσιο με την επωνυμία "ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ Α.Β.Ε.Ε." για την ευγενική προσφορά των σωλήνων του πειράματος, χωρίς τους οποίους θα ήταν αδύνατη η πραγματοποίηση της εργασίας αυτής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την καθηγήτρια Παπαδάκη Αναστασία για την άριστη συνεργασία μας, καθώς επίσης και για τη σημαντική συμβολή της στη διαδικασία εγκατάστασης του πειράματος.

Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν με κάθε τρόπο στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής και μου συμπαραστάθηκαν μέχρι την ολοκλήρωσή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
2.1. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	2
2.1.1. Προέλευση της οργανικής ουσίας.....	2
2.1.2. Σύνθεση της οργανικής ουσίας.....	3
2.1.3. Αποσύνθεση της οργανικής ουσίας.....	4
2.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας.....	5
2.1.5. Χουμοποίηση.....	6
2.1.6. Περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας στο έδαφος.....	8
2.1.7. Παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα οργανικής ουσίας στο έδαφος.....	8
2.2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	9
2.2.1. Επίδραση των βαρέων μετάλλων στα φυτά.....	14
2.2.2. Επίδραση των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο.....	19
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	25
3.1. Ξήρανση οργανικών υλικών.....	29
3.2. Άλεσμα οργανικών υλικών.....	30
3.3. Προσδιορισμός ξηρού βάρους.....	30
3.4. Καύση οργανικών υλικών.....	31
3.5. Αναλυτικές μέθοδοι.....	33
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	36
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50

Abstract:

The aim of this experimental research was to study the effect of adding organic matter on the concentration of heavy metals in soil and organic matter. The experiment took place at the lab “Nutrition of plants-Fertility of soils” of the Technological Educational Institute of Heraklion.

For this experiment we used five organic matters: Olive stones and olive leaves in a 1:2 proportion, tomato vegetative remains mixed with stone wood, green vegetative remains from different food types mixed with tree branches, tomato vegetative remains mixed with vine-shoots and sewage sludge mixed with tree branches. One of the stages of the experiment contained soil and non of the organic matters and considered to be the indicator.

The soil that was put into the tubes of the experiment came from the farm of the T.E.I. of Heraklion. Every organic matter was put in three different placements into the tubes (surface layer placement, layer placement at 10 cm from the surface of the tube and embedment of soil and organic matter). The experiment was factorial, containing $5 \times 3 + 1$ treatments and each one was repeated for four times. Seven samplings took place and each one consisted of 64 tubes. The whole experiment consisted of 448 tubes.

Analyzing the data of the experiment, the organic matters showed a significant difference in the concentration of heavy metals at the level of 0,001. On the other hand, some heavy metals showed extremely high or low concentrations, depending on their placement in soil, probably due to their transfer in the soil or their holding into the organic matter.

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Προκειμένου να γίνει διερεύνηση της επίδρασης της εφαρμογής οργανικών υλικών στην περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα του εδάφους και του οργανικού υλικού καθώς και η διαμόρφωση των επιπέδων τους μέσα σε αυτό, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα στο εργαστήριο Θρέψης φυτών - Γονιμότητας εδαφών κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος-Οκτώβριος 2004.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πέντε οργανικά υλικά και ο μάρτυρας (σκέτο έδαφος). Τα οργανικά υλικά αποτελούνταν από ελαιοπυρήνες και φύλλα ελιάς από διφασικό ελαιουργείο σε αναλογία 1:2 αντίστοιχα, από φυτικά υπολείμματα τομάτας

με προσμίξεις από πυρηνόξυλο, από επεξεργασία πράσινων υπολειμμάτων από τα φαγητά της λέσχης του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου σε συνδυασμό με κλαδοκάθαρα, από φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από κληματίδες και από λάσπη βιολογικού καθαρισμού και κληματίδες. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στους σωλήνες ήταν χώμα από το αγρόκτημα του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου. Σε κάθε οργανικό υλικό έγιναν τρεις τοποθετήσεις (ενσωμάτωση του στο έδαφος, επιφανειακή τοποθέτηση σε στρώμα και τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος 10 περίπου εκ. από την επιφάνεια). Το πείραμα ήταν παραγοντικό $5 \times 3 + 1$ επεμβάσεις σε τέσσερις επαναλήψεις και επαναλήφθηκε 7 φορές, δεδομένου ότι πραγματοποιήθηκαν συνολικά 7 δειγματοληψίες. Κάθε δειγματοληψία περιελάμβανε 64 σωλήνες { (5 οργανικά υλικά * 4 επαναλήψεις * 3 τοποθετήσεις) + 4 επαναλήψεις για το μάρτυρα}. Ολόκληρο το πείραμα αποτελούνταν από 448 σωλήνες.

Από τα δεδομένα του πειράματος, προέκυψε ότι τα οργανικά υλικά παρουσίασαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Σχετικά με την επιφανειακή και την τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος, ορισμένα βαρέα μέταλλα εμφάνισαν απότομες χαμηλές συγκεντρώσεις ή και υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες ενδεχομένως οφείλονται στην απορρόφηση των μετάλλων αυτών από το έδαφος ή στη συγκράτησή τους από το οργανικό υλικό αντίστοιχα.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Όλες οι οργανικές ουσίες, εξ ορισμού περιέχουν άνθρακα. Η οργανική ουσία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο ισοζύγιο του άνθρακα, το οποίο θεωρείται ο κυριότερος παράγοντας για το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Brady, *et al*, 1999).

Η οργανική ουσία του εδάφους ενισχύει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και λειτουργεί σαν δεξαμενή θρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Η ενσωμάτωση του οργανικού υλικού βελτιώνει τον αερισμό του εδάφους, τη στράγγιση και την ικανότητα συγκράτησης νερού (Gaskell, *et al*, 2000).

2.1.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

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. Τα υπολείμματα των φυτών, ρίζες, φύλλα, βλαστοί, τα υπολείμματα των σιτηρών κ.α. αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή οργανικής ουσίας στο έδαφος. Οργανική ουσία προστίθεται επίσης στο έδαφος με την ενσωμάτωση της καλλιέργειας στις χλωρές λιπάνσεις, με τις κοπριές των ζώων, με τις διάφορες κομπόστες και την τύρφη (Σινάνης, 1997).

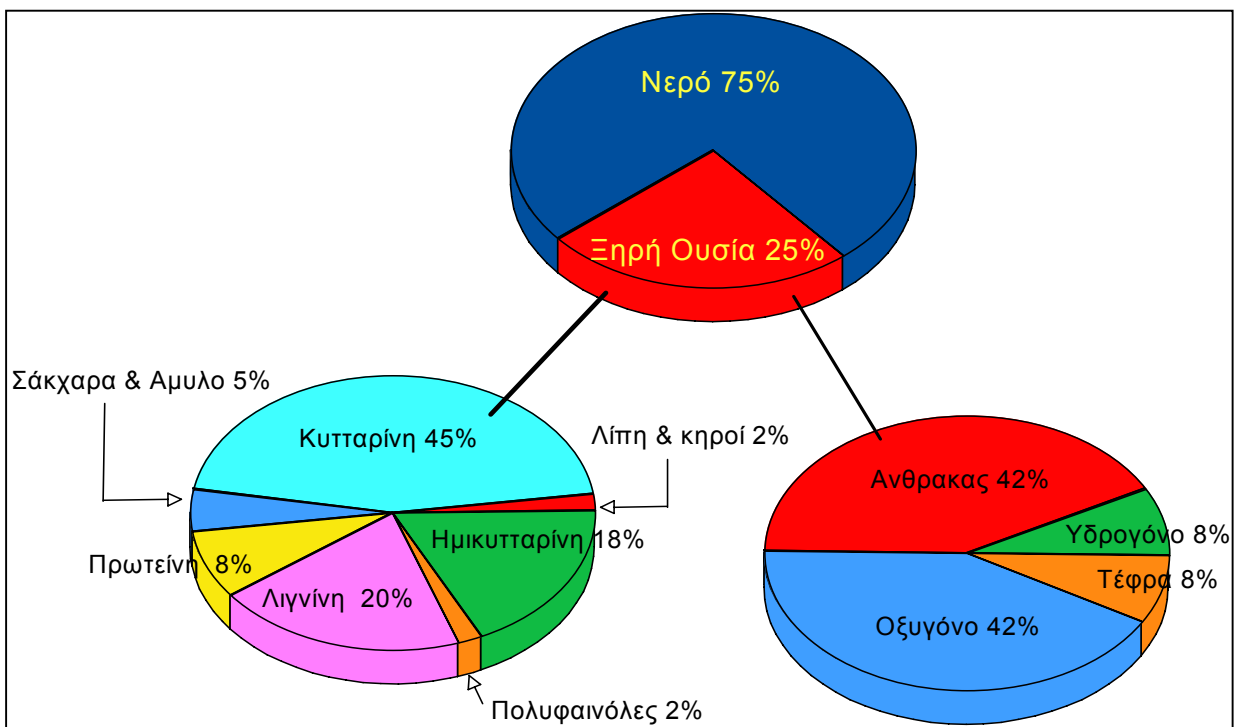
Τα φυτικά υπολείμματα αποτελούν την κυριότερη πηγή της οργανικής ουσίας του εδάφους. Κάτω από φυσικές διαδικασίες, τα υπέργεια και υπόγεια μέρη των δέντρων, οι θάμνοι και άλλα μικρότερα φυτά εφοδιάζουν το έδαφος με οργανικά υπολείμματα. Ακόμη και μετά από τη συγκομιδή κάποιων καλλιεργειών, παραμένουν στην επιφάνεια του εδάφους ή ενσωματώνονται στο έδαφος σαν υπολείμματα της καλλιέργειας. Τα ζώα αποτελούν δευτερογενή πηγή της οργανικής ουσίας. Καταναλώνουν τα φυτά για να τραφούν και αφήνουν τα απορρίμματα τους στο περιβάλλον. Σημαντική είναι επίσης η συμβολή της μικροπανίδας του εδάφους στην ενσωμάτωση και μετακίνηση των οργανικών υπολειμμάτων (Brady, *et al*, 1999).

2.1.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Τα φυτά χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις (π.χ. σάκχαρα). Η οργανική ουσία του εδάφους δημιουργείται από την ανακύκλωση

αυτών των οργανικών ενώσεων στα φυτά, τα ζώα και τους μικροοργανισμούς του εδάφους.

Τα οργανικά υπολείμματα που προστίθενται στο έδαφος έχουν περιεκτικότητα σε νερό που κυμαίνεται από 60 έως 90%, κατά μέσο όρο 75% του νεπού τους βάρους και εξαρτάται από το είδος του φυτικού ιστού και την ηλικία του. Η ξηρή οργανική ουσία αποτελείται κατά 90-95% από άνθρακα (C), οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H) (Εικ. 1).



Εικόνα 1. Σύνθεση φυτικών υλικών. Στα αριστερά παρουσιάζονται οι κύριοι τύποι των οργανικών ενώσεων, ενώ δεξιά, τα στοιχεία από τα οποία αποτελούνται. Η τέφρα θεωρείται ότι περιλαμβάνει όλα τα συστατικά στοιχεία, εκτός C, O και H (N, S, Ca κ.ά. κάτω από ειδικές συνθήκες).

Οι οργανικές ενώσεις των φυτικών υπολειμμάτων αντιπροσωπεύουν ποσοστό μικρότερο από 50% του νεπού τους βάρους και διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

Υδατάνθρακες. Αντιπροσωπεύουν ποσοστό μεγαλύτερο του 50% της συνολικής μάζας της οργανικής ξηρής ουσίας και διακρίνονται σε σάκχαρα και άμυλο (5%), κυτταρίνες (45%) και ημικυτταρίνες (18%).

Λιγνίνη. Αντιπροσωπεύει ποσοστό 20% της ξηρής οργανικής ουσίας. Είναι βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων.

Αζωτούχες ενώσεις. Αντιπροσωπεύουν ποσοστό μικρότερο του 20% της ξηρής οργανικής ουσίας και διακρίνονται σε πρωτεΐνες (8%), αμινοξέα, νουκλεϊνικά οξέα κ.τ.λ. Επίσης, διάφορα λίπη, ρητίνες και κηροί αντιπροσωπεύουν ένα μικρό ποσοστό της τάξεως του 2% της ξηρής ουσίας, καθώς επίσης και διάφορες πολυφαινόλες, όπως οι τανίνες υπάρχουν σε ποσοστό 2% (Brady N.C. *et al*, 1999) (Εικόνα 1).

2.1.3. ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας, είναι η κύρια διαδικασία με την οποία ανακυκλώνονται τα θρεπτικά στοιχεία μέσα στο έδαφος και λαμβάνει χώρα σε τρεις αλληλοκαλυπτόμενες φάσεις. Με βιοχημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν διαδοχικές υδρολύσεις και οξειδώσεις λίγο πριν και αμέσως μετά το θάνατο των φυτικών ιστών και χωρίς ακόμα να έχει καταστραφεί η δομή των κυττάρων, διασπώνται, το άμυλο σε σάκχαρα, οι πρωτεΐνες σε πεπτίδια και αμινοξέα κ.τ.λ.

Η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας ξεκινάει με τη δράση της μικροπανίδας του εδάφους, όπως γαιοσκώληκες, αρθρόποδα (μυρμήγκια, σκαθάρια και τερμίτες) και γαστερόποδα (σαλιγκάρια). Αυτοί οι μικροοργανισμοί τεμαχίζουν το οργανικό υλικό σε μικρότερα κομμάτια. Τέλος, με μικροβιακή δράση που εκδηλώνεται από όλους τους ετερόμορφους μικροοργανισμούς της εδαφικής χλωρίδας και μικροπανίδας ολοκληρώνεται η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας.

Το έδαφος χαρακτηρίζεται από μία πληθώρα λειτουργιών. Όμως, δεν υπάρχει σχέση μεταξύ της μικροβιακής ποικιλομορφίας και της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας. Γενικά, μία μείωση ενός πληθυσμού συγκεκριμένων ειδών, έχει ελάχιστη επίδραση στη συνολική διαδικασία αποσύνθεσης, γιατί άλλοι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπληρώσουν τη δραστηριότητά τους (Nannipieri, *et al*, 2003).

Η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας παρέχει στα εδάφη σημαντικές ποσότητες αζώτου (N), φωσφόρου (P) και θείου (S) για τη θρέψη των φυτών, ενώ παράλληλα αποτελεί μια ισορροπημένη πηγή πολλών ιχνοστοιχείων. Η οργανική ουσία καθώς

αποσυντίθεται ελευθερώνει θρεπτικά στοιχεία και παρέχει αργή και αδιάκοπη διαθεσιμότητα στο έδαφος (Gaskell, *et al*, 2000).

2.1.4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της αποσύνθεσης κυμαίνεται από λίγες ημέρες έως μερικά χρόνια και εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούν μέσα στο έδαφος και από την ποιότητα των φυτικών υπολειμμάτων που προστίθενται στο έδαφος και αποτελούν τροφή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους.

Η τοποθέτηση των υπολειμμάτων μέσα ή επάνω στο έδαφος είναι ένας φυσικός παράγοντας με κρίσιμο αντίκτυπο στα επίπεδα αποσύνθεσης. Η επιφανειακή εναπόθεση των φυτικών υπολειμμάτων, συνήθως επιφέρει χαμηλότερα και περισσότερο διαφοροποιημένα επίπεδα αποσύνθεσης σε σχέση με την ενσωμάτωση των υπολειμμάτων αυτών μέσα στο έδαφος και σε συνδυασμό με τη δράση της μικροπανίδας. Επίσης, το μέγεθος των φυτικών υπολειμμάτων αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα ρύθμισης της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας. Όσο πιο μικρά είναι τα μέρη εκείνα που συνθέτουν το σύνολο των φυτικών υπολειμμάτων, τόσο πιο γρήγορα συντελείται η αποσύνθεση (Brady, *et al*, 1999).

Η σταθερότητα των διαφόρων οργανικών ενώσεων που είναι συστατικά των φυτικών ιστών αυξάνει με τη σειρά: Σάκχαρα < Άμυλο < Πρωτεΐνες < Ημικυτταρίνες < Κυτταρίνες < Λιγνίνη < Κηροί < Ρητίνες < Τανίνες.

Η σχέση C / N πολλές φορές χρησιμοποιείται σαν δείκτης του ρυθμού αποσύνθεσης, με τον οποίο αποσυντίθεται ένα οργανικό υλικό ή σαν δείκτης μικροβιακής δραστηριότητας. Πράγματι, η δραστηριότητα των μικροοργανισμών στο έδαφος περιορίζεται, πολλές φορές, εξαιτίας του ότι η σχέση αυτή δεν καλύπτει τις απαιτήσεις τους.

Η σχέση C / N στους μικροοργανισμούς είναι 10 / 1. Επίσης, είναι γνωστό ότι από τα τρία άτομα άνθρακα που διασπών οι μικροοργανισμοί αφομοιώνουν το ένα και τα άλλα δύο ελευθερώνονται στο περιβάλλον σαν CO₂. Οπότε, για να ικανοποιηθεί η σχέση C / N = 10 / 1 στους μικροοργανισμούς θα πρέπει η σχέση των δύο στοιχείων στους αποδομώμενους φυτικούς ιστούς να είναι μεταξύ 25 / 1 και 30 / 1. Όταν η σχέση C / N είναι μεγαλύτερη, πράγμα που συμβαίνει στους περισσότερους φυτικούς ιστούς με εξαίρεση τα ψυχανθή, τότε η μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος είναι

δυνατό να περιοριστεί ή ακόμα και να ανασταλεί μέχρι να βρεθεί κάποια πηγή αζώτου. Αυτή η πηγή αζώτου μπορεί να είναι είτε τα αποθέματα του εδάφους ή τα χημικά λιπάσματα που προστίθενται σε αυτό.

Στον πίνακα 1, παρουσιάζονται τα ποσοστά C και N, καθώς και ο λόγος C / N σε κάποια οργανικά υλικά σε συνδυασμό με το έδαφος.

Πίνακας 1. Ποσοστά C, N και C / N σε οργανικά υλικά σε συνδυασμό με το έδαφος (Brady *et al*, 1999)

Οργανικό υλικό	%C	%N	C / N
Πριονίδι από πεύκο	50	0,05	600
Πριονίδι από φυλλοβόλα δέντρα	46	0,1	400
Άχυρα σιταριού	38	0,5	80
Υπολείμματα χαρτιού	54	0,9	61
Καλαμπόκι για ζωοτροφή	40	0,7	57
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	40	0,8	50
Εδαφοκάλυψη με βρώμη	40	1,1	37
<i>Μικροοργανισμοί εδάφους</i>			
Βακτήρια	50	10	5
Ακτινομύκητες	50	8,5	6
Μύκητες	50	5	10

2.1.5. ΧΟΥΜΟΠΟΙΗΣΗ

Με την ενσωμάτωση των οργανικών υλικών στο έδαφος και εφόσον υπάρχουν ευνοϊκές συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και pH αρχίζει αμέσως η μικροβιακή δραστηριότητα. Αργά ή γρήγορα, ανάλογα με τη σύσταση του οργανικού υλικού και την ευκολία που διασπάται, το υλικό αυτό υφίσταται αποσύνθεση, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό οργανικών ουσιών που κατατάσσονται σε δύο ομάδες:

- 1) Στα ανθεκτικά συστατικά, σε αυτά δηλαδή που αντιστέκονται στην αποσύνθεση, όπως λίπη, έλαια, κηροί αλλά κυρίως λιγνίνη (χουμικές ουσίες) και
- 2) Σε νέα συστατικά, που δημιουργούνται ή προέρχονται από μετασχηματισμό ή ανασύνθεση προϋπαρχόντων (μη χουμικές ουσίες).

Αν και οι μηχανισμοί χουμοποίησης δεν είναι ακόμα απόλυτα κατανοητοί, η χουμοποίηση είναι σίγουρο ότι πραγματοποιείται με δύο τρόπους:

- α) Με μετατροπή των φυτικών υλικών που περιέχουν κυκλικές ενώσεις, όπως π.χ. λιγνίνη και τανίνη και

β) Με τη σύνθεση νέων κυκλικών ενώσεων από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και προϊόντα διάσπασης πρωτεϊνών. Τα μετασηματισμένα και νεοσυντιθέμενα οργανικά συστατικά αποτελούν το χούμο του εδάφους.

Ο χούμος είναι ένα ομοιογενές, άμορφο, σκουρόχρωμο και πρακτικά άοσμο υλικό.

Οι χουμικές ουσίες συνιστούν περίπου το 60-80% του οργανικού υλικού του εδάφους, έχουν σκούρο χρώμα και αποτελούνται από μεγάλα μόρια βάρους 2000–300.000 g / mol χωρίς συγκεκριμένη δομή και σύνθεση. Διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη διαλυτότητά τους:

1) Τα φουλβικά οξέα, τα οποία είναι οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, έχουν ανοικτό χρώμα και είναι διαλυτά τόσο σε όξινα, όσο και σε αλκαλικά εδάφη.

2) Τα χουμικά οξέα, τα οποία είναι οργανικές ενώσεις μέσου μοριακού βάρους, έχουν σκούρο χρώμα, είναι ευδιάλυτα σε αλκαλικά εδάφη, αλλά δυσδιάλυτα σε όξινα και εμφανίζουν μέση ανθεκτικότητα στη διάσπαση (Brady, *et al*, 1999)

3) Οι χουμίνες, θεωρούνται χημικώς αδρανείς σύμπλοκες ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος και μικρή συμμετοχή στη διαμόρφωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους (Σινάνης, 1997).

Τα συστατικά του χούμου χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη σταθερότητά τους, όμως και αυτά ανοργανοποιούνται με πολύ αργό ρυθμό.

2.1.6. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ

Η περιεκτικότητα των Ελληνικών καλλιεργούμενων εδαφών σε οργανική ουσία κυμαίνεται από 1-2,5% και χαρακτηρίζονται ως πτωχά σε οργανική ουσία.

Η οργανική ουσία επηρεάζει πολλές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών. Με το σκοτεινό της χρώμα, κάνει πιο σκούρο το επιφανειακό στρώμα του εδάφους, πράγμα που επιτρέπει τη γρήγορη θέρμανση του την άνοιξη, με αποτέλεσμα η καλλιέργεια να γίνεται πιο πρόωμη. Εξαιτίας του ότι έχει μεγάλη πλαστικότητα και συνοχή από την άργιλλο, η οργανική ουσία στα αργιλώδη εδάφη, μετριάξει τα χαρακτηριστικά αυτά και σε συνδυασμό με τη συμβολή της στη δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων προάγει τον καλύτερο αερισμό και στράγγιση των εδαφών αυτών. Αντίθετα, στα αμμώδη εδάφη η οργανική ουσία δημιουργεί τις

προϋποθέσεις για τη συγκράτηση περισσότερου νερού, τόσο, με τη δική της αυξημένη απορροφητική ικανότητα, όσο και μέσω της βελτίωσης του πορώδους που συνεπάγεται η παρουσία της. Ακόμα, επειδή η οργανική ουσία έχει μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, με την παρουσία της στο έδαφος αυξάνεται η ικανότητά του να συγκρατεί θρεπτικά στοιχεία, ιδιότητα πολύ χρήσιμη για τα αμμώδη εδάφη.

2.1.7. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η περιεκτικότητα των διαφόρων εδαφών σε οργανική ουσία ποικίλλει και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Η σπουδαιότερη από αυτές είναι το κλίμα. Η θερμοκρασία και οι βροχοπτώσεις ασκούν μεγάλη επιρροή στην ποσότητα του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στα εδάφη. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι άμεση συνάρτηση του τρόπου σύνθεσης και αποσύνθεσης του οργανικού υλικού. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η ανάπτυξη των φυτών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αποσύνθεση, ενώ σε θερμοκρασία 25°C συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Σε θερμά εδάφη, η ανοργανοποίηση επιταχύνεται, οπότε η απελευθέρωση των θρεπτικών στοιχείων είναι ραγδαία, αλλά η αφομοίωση του οργανικού υλικού είναι χαμηλότερη σε σχέση με ψυχρότερα εδάφη. Όσο πιο θερμό είναι το κλίμα μιας περιοχής, τόσο η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία όσο και η περιεκτικότητα σε άζωτο παρεμφερών εδαφών τείνει να αυξηθεί. Επίπεδα ταχείας αποσύνθεσης του οργανικού υλικού συμβαίνουν σε αρδευόμενα εδάφη ζεστών ερημικών περιοχών.

Η εδαφική υγρασία, επίσης, διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην αφομοίωση του οργανικού υλικού και του αζώτου στα εδάφη. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το άζωτο και η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, αυξάνονται, καθώς αυξάνεται η ενεργός υγρασία. Επίσης, ο λόγος C / N τείνει να αυξάνεται σε κοκκώδη εδάφη σε περιοχές που υφίστανται πολλές βροχοπτώσεις.

Ένας άλλος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία είναι η βλάστηση, η οποία σε συνδυασμό με το κλίμα επηρεάζει τα επίπεδα οργανικού άνθρακα και αζώτου στο έδαφος. Η μεγαλύτερη παραγωγή βλάστησης υπάρχει σε περιβάλλον, στο οποίο τα επίπεδα βροχοπτώσεων είναι υψηλά και συνεπώς η παραγωγή οργανικής ουσίας είναι μεγαλύτερη. Σε ξηρά και άγονα εδάφη γενικά κυριαρχεί η χαμηλή βλάστηση, ενώ σε υγρές περιοχές κυριαρχεί η δενδρώδης βλάστηση. Στη χαμηλή βλάστηση υπάρχει ένα σχετικά υψηλό ποσοστό φυτικών υπολειμμάτων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από ρίζες και υλικά που

αποσυντίθενται αργά και συμβάλλουν πιο αποτελεσματικά στο σχηματισμό του χούμου του εδάφους, σε σχέση με τα υπολείμματα φύλλων των δέντρων (Brady, *et al*, 1999).

2.2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται εκείνα που έχουν πυκνότητα (d) μεγαλύτερη από 5 g / cm^3 (πίν. 2). Από πλευράς ρόλου διακρίνονται στα ζωτικά ιχνοστοιχεία όπως Cu, Fe, Zn και Mn που είναι απαραίτητα σε μικρές ποσότητες αλλά τοξικά σε μεγάλες και τα μη ζωτικά στοιχεία, όπως Cd, Cr και Pb τα οποία δεν έχουν καμία γνωστή μεταβολική δράση. Κάποια στοιχεία, παρ' όλο που δεν είναι βαρέα μέταλλα, όπως το As και το B, συμπεριλαμβάνονται σε αναφορές για αυτά. Ο λόγος είναι η ύπαρξη κάποιων κοινών χαρακτηριστικών τους με τα βαρέα μέταλλα, όπως οι τοξικές επιδράσεις τους στους ζωντανούς οργανισμούς (Παπαδάκη Αναστασία, 2003).

Παρακάτω αναφέρονται με αλφαβητική σειρά τα χαρακτηριστικά ορισμένων από τα κυριότερα βαρέα μέταλλα.

Άργυρος (Ag): Ο άργυρος βρίσκεται στη θάλασσα, στα πετρώματα, στο έδαφος, στα φυτά και στα ζώα, σε γενικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Αναφέρεται ότι παρ' όλο που το στοιχείο αυτό βρίσκεται σχεδόν καθολικά στα φυτά και στο έδαφος, σπάνια εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις πάνω από 1 ppm. Στην πραγματικότητα η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη από 0,01 ppm και δεν φαίνεται να είναι απαραίτητος για τα φυτά (Κοκολάκη Κυριακή, 1993).

Βανάδιο (V): Χαμηλές συγκεντρώσεις του βαναδίου είναι ευεργετικές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των ζώων και των ανώτερων φυτών. Παρ' όλο που θεωρείται απαραίτητο για το πράσινο φύκος *Scenedesmus*, δεν υπάρχουν ακόμη στοιχεία ότι το βανάδιο είναι απαραίτητο για τα ανώτερα φυτά. Έχει επίσης αναφερθεί ότι μπορεί να συντελέσει στη λειτουργία των βιολογικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Αύξηση στην ανάπτυξη, η οποία αποδίδεται στο βανάδιο, έχει αναφερθεί για το σπαράγγι, το ρύζι, το μαρούλι, το κριθάρι και τον αραβόσιτο. Η ανάγκη των φυτών σε βανάδιο φαίνεται να είναι μικρότερη από 2 ppb (parts per billion) ξηρού βάρους, δεδομένου ότι η κανονική συγκέντρωση στο φυτικό υλικό υπολογίζεται κατά μέσο όρο στο 1 ppm (Havlin, *et al*, 1999).

Κάδμιο (Cd): Το Cd στο έδαφος βρίσκεται με τις μορφές CdO, CdCO₃ και Cd₃(PO₄)₂. Σε χαμηλό pH το κάδμιο βρίσκεται με τη μορφή Cd²⁺. 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. CdCO₃, 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).

Πίνακας 2. Πυκνότητα και ατομικό βάρος βαρέων μετάλλων (Παπαδάκη Αναστασία, 2003)

Βαρέα μέταλλα		Σύμβολο	Πυκνότητα (d) (g/cm ³)	Ατομικό βάρος
Antimony	Αντιμόνιο	Sb	6,6	121,76
Bismuth	Βισμούθιο	Bi	9,8	208,98
Cadmium	Κάδμιο	Cd	8,6	112,41
Chromium	Χρόμιο	Cr	7,2	51,99
Cobalt	Κοβάλτιο	Co	8,9	58,93
Copper	Χαλκός	Cu	9,0	63,54
Gold	Χρυσός	Au	19,3	196,97
Iron	Σίδηρος	Fe	7,9	55,85
Lead	Μόλυβδος	Pb	11,3	207,2
Manganese	Μαγγάνιο	Mn	7,4	54,94
Mercury	Υδράργυρος	Hg	13,6	200,59
Molybdenum	Μολυβδαίνιο	Mo	10,2	95,94
Nickel	Νικέλιο	Ni	8,9	58,69
Osmium	Όσμιο	Os	22,5	190,23
Platinum	Λευκόχρυσος	Pt	21,5	195,09
Selenium	Σελήνιο	Se	7,3	78,96
Silver	Άργυρος	Ag	10,5	107,86
Tin	Κασσίτερος	Sn	7,3	118,71
Tungsten	Βολφραΐμιο	W	19,3	183,84
Uranium	Ουράνιο	U	18,7	238,07
Vanadium	Βανάδιο	V	6,1	50,95
Zinc	Ψευδάργυρος	Zn	7,2	65,39
Zirconium	Ζιρκόνιο	Zr	6,5	91,22

Κοβάλτιο (Co): Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στην επιφάνεια της γης είναι περίπου 40 ppm. Υψηλότερα επίπεδα κοβαλτίου (100 έως 300 ppm) υπάρχουν σε οργανικά υλικά πλούσια σε μαγνήσιο. Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στο ξηρό φυτικό υλικό κυμαίνεται από 0,02 έως 0,5 ppm (Havlin, *et al*, 1999). Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στοιχείο για τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, συμπεριλαμβανομένων των κυανοβακτηρίων και απαιτείται για την αζωτοδέσμευση στα φυμάτια των ριζών των ψυχανθών (Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003).

Μαγγάνιο (Mn): Στο έδαφος, το μαγγάνιο απαντά με τη μορφή οξειδίων που βρίσκονται σε τρία διαφορετικά οξειδωτικά επίπεδα, Mn^{2+} , Mn^{3+} και Mn^{4+} . Από το φυτό προσλαμβάνεται κυρίως με τη μορφή ιόντων Mn^{2+} , τα οποία απελευθερώνονται από τις χηλικές ενώσεις, μετά από αναγωγή στην επιφάνεια της ρίζας (Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003). Η διαθεσιμότητα του Mn^{2+} μπορεί έντονα να επηρεαστεί με αντιδράσεις με οργανικό υλικό. Η χαμηλή διαθεσιμότητα του μαγγανίου σε εδάφη με υψηλή ποσότητα οργανικού υλικού αποδίδεται στο σχηματισμό μη διαθέσιμων συμπλόκων ιόντων Mn^{2+} (Havlin, *et al*, 1999).

Μολυβδαίνιο (Mo): Στο εδαφικό διάλυμα απαντάται κυρίως με τις μορφές MoO_4^{2-} και $HMoO_4^-$. Η περιεκτικότητα σε Mo του φυτικού υλικού είναι μικρότερη από 1 ppm, ενώ τα φυτά στα οποία παρουσιάζεται έλλειψη περιέχουν λιγότερο από 0,2 ppm. Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται η ευαισθησία κάποιων καλλιεργειών σε χαμηλά επίπεδα διαθέσιμου Mo (Havlin, *et al*, 1999).

Πίνακας 3. Ευαισθησία καλλιεργειών σε χαμηλά επίπεδα διαθέσιμου Mo (Havlin, *et al*, 1999)

Υψηλή ευαισθησία	Μέση ευαισθησία	Χαμηλή ευαισθησία
Μπρόκολα	Τεύτλο	Ζαχαρότευτλο
Λαχανάκια Βρυξελλών	Βαμβάκι	Κριθάρι
Όσπρια	Μαρούλι	Αραβόσιτος
Κουνουπίδι	Σπανάκι	Σιτάρι
Σπόροι ελαιοκράμβης	Πατάτες	Λινάρι
Τριφύλλι	Σόγια	Βρώμη
Alfalfa	Τομάτες	

Μόλυβδος (Pb): Η συγκέντρωση του Pb στα εδάφη διαφέρει σημαντικά. Σε έρευνα, στην οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση 4970 εδαφών παγκοσμίως, ο Pb εμφανίζεται με συγκέντρωση κατά μέσο όρο 29,2 $\mu g / g$. Τα οργανικά εδάφη τείνουν να

εμφανίζουν μεγαλύτερα επίπεδα μολύβδου, σε σχέση με τα ανόργανα εδάφη (Fergusson, 1990).

Νικέλιο (Ni): Το Ni απορροφάται εύκολα από όλα σχεδόν τα είδη φυτών σαν Ni^{2+} . Η περιεκτικότητά του στα συγκομιζόμενα φυτικά είδη κυμαίνεται από 0,1 έως 1 ppm ξηρού βάρους (Havlin, *et al*, 1999).

Σελήνιο (Se): Το Se είναι ουσιώδες στοιχείο για τα ζώα, αλλά είναι και τοξικό όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Fergusson, 1990). Η ολική συγκέντρωση του Se στα περισσότερα εδάφη είναι μεταξύ 0,1 και 2 ppm. Σε εκτεταμένες περιοχές στη Νότια Αμερική, υπάρχουν εδάφη με υψηλά επίπεδα Se, καθώς επίσης και ημιξηρικές περιοχές όπου υπάρχει βλάστηση, η οποία είναι τοξική για τα εκτρεφόμενα ζώα (Havlin, *et al*, 1999).

Σίδηρος (Fe): Ο σίδηρος αποτελεί περίπου το 5% του φλοιού της γης και είναι το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο στη λιθόσφαιρα. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο έδαφος κυμαίνεται από 0,7 έως 55% και απαντάται συνήθως σε πρωτογενή ορυκτά, οξειδία και υδροξείδια. Επίσης, σύμφωνα με τους Havlin, *et al* (1999), προσθήκη οργανικού υλικού σε καλά στραγγιζόμενα εδάφη μπορεί να βελτιώσει την διαθεσιμότητα του σιδήρου στο έδαφος.

Στο έδαφος, ο Fe υπάρχει σαν δισθενής και τρισθενής. Η πρόσληψη του δισθενούς Fe επηρεάζεται από τον αερισμό του εδάφους, αλλά θεωρείται ότι είναι η μορφή που προσλαμβάνεται από τα φυτά (Τσικαλάς, 2003).

Υδράργυρος (Hg): Οι συγκεντρώσεις του Hg στο έδαφος είναι συνήθως μικρότερες από 0,1 $\mu\text{g} / \text{g}$ (<100 ppb). Σε οργανικά εδάφη, έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερα επίπεδα Hg, τα οποία φτάνουν έως 0,4 $\mu\text{g} / \text{g}$ (400 ppb) (Fergusson, 1990).

Χαλκός (Cu): Ο Cu προσλαμβάνεται από τα φυτά σαν Cu^{2+} που υπάρχει στο εδαφικό διάλυμα σε πολύ μικρές ποσότητες. Αντίθετα ο Cu στο έδαφος υπάρχει με τη μορφή ενώσεων με το οργανικό υλικό με πολύ μικρό μοριακό βάρος, όπως είναι τα φουλβικά και χουμικά οξέα (Τσικαλάς, 2003). Η συγκέντρωσή του στο φυτικό ιστό κυμαίνεται από 5 έως 20 ppm και συνθήκες έλλειψης παρατηρούνται όταν τα επίπεδα χαλκού στα φυτά επί ξηρής ουσίας πέφτουν κάτω από 4 ppm.

Η απαιτούμενη συγκέντρωση του χαλκού είναι πολύ μικρή, γι' αυτό σπανίως εμφανίζονται τροφοπενίες που οφείλονται στην έλλειψή του. Αντιθέτως, όταν απαντά σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικός (Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003).

Συνήθως, η περίσσεια χαλκού παρουσιάζεται σε πολύ στραγγιζόμενα ελαφρά, αμμώδη εδάφη, σε αμμώδη, όξινα εδάφη ή εδάφη που έχει συσσωρευτεί περίσσεια χαλκού ως αποτέλεσμα των ψεκασμών των φυτών με χαλκό (Παπαδάκη Αναστασία, 2003).

Ψευδάργυρος (Zn): Ο Zn απορροφάται από τις ρίζες των φυτών σαν Zn^{2+} και σαν συστατικό σύνθετων και φυσικών οργανικών ουσιών. Η συγκέντρωση του Zn στο έδαφος κυμαίνεται από 10 έως 300 ppm, ενώ στο εδαφικό διάλυμα από 2 έως 70 ppb (Havlin, *et al*, 1999).

Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται οι μορφές διαφόρων βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα.

Πίνακας 4. Μορφές βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα (Lindsay, 1972)

Βαρέα μέταλλα	Χημικό σύμβολο	Μορφές στο εδαφικό διάλυμα
Σίδηρος	Fe	Fe^{2+} , $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, Fe^{3+}
Μαγγάνιο	Mn	Mn^{2+}
Ψευδάργυρος	Zn	Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$
Χαλκός	Cu	Cu^{2+} , $Cu(OH)^+$
Μολυβδαίνιο	Mo	MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$
Κοβάλτιο	Co	Co^{2+}
Χλώριο	Cl	Cl^-
Νικέλιο	Ni	Ni^{2+} , Ni^{3+}

2.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων στα φυτά

Τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα, ανήκουν στα ιχνοστοιχεία, τα οποία αν και υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις στα φυτά, συμμετέχουν σε πολύ σημαντικές βιοχημικές διεργασίες του κυττάρου. Τα στοιχεία αυτά θεωρούνται απαραίτητα για τα φυτά. Βασικό κριτήριο για να θεωρηθεί ένα στοιχείο απαραίτητο είναι είτε να μην μπορεί το φυτό να ολοκληρώσει τον κύκλο της ζωής του απουσία του στοιχείου αυτού είτε το συγκεκριμένο στοιχείο να συμμετέχει σε κάποιο μόριο ή συστατικό του φυτού, που είναι απαραίτητο για την επιβίωσή του.

Στη συνέχεια αναφέρονται μερικά από τα βαρέα μέταλλα που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοχημική λειτουργία των φυτών.

Μαγγάνιο (Mn): Το Mn συμμετέχει στη διαδικασία φωτόλυσης του νερού κατά τη φωτοσύνθεση και θεωρείται ενεργοποιητής πολλών ενζύμων του κύκλου του Krebs. Έχει ρόλο δομικό στις μεμβράνες των χλωροπλαστών (Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003). Το Mn μπορεί να αντικαταστήσει το Mg σε μερικές από τις λειτουργίες του, όπως είναι οι γέφυρες μεταξύ των ΑΤΡασών και των ενζύμων τους, αλλά όχι σε όλα από αυτά (Τσικαλάς, 2003).

Μολυβδαίνιο (Mo): Το μολυβδαίνιο παίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη, διότι αποτελεί συστατικό της νιτρικής αναγωγάσης. Επίσης, αποτελεί συστατικό της αφυδρογονάσης της ξανθίνης, που μετατρέπει την ξανθίνη σε ουρικό οξύ, κατά τον μεταβολισμό των πουρινών, όπως είναι η αδενίνη και η γουανίνη (Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003). Οι απαιτήσεις των φυτών σε Mo μειώνονται δραστικά με την αφομοιωσιμότητα και χρησιμοποίηση αμμωνιακών λιπασμάτων (Τσικαλάς, 2003).

Νικέλιο (Ni): Το Ni αποτελεί απαραίτητο συστατικό της ουρεάσης, του ενζύμου που υδρολύει την ουρία σε CO₂ και NH⁴⁺. Η ουρία σχηματίζεται από την αποδόμηση των ουρεϊδίων, αζωτούχων ενώσεων που είναι προϊόντα της ενσωμάτωσης του αζώτου στα φυμάτια των ριζών των ψυχανθών και της αποδόμησης των πουρινών. Η έλλειψη Ni προκαλεί τη συσσώρευση ουρίας, η οποία είναι τοξική για το φυτό. Επίσης, έλλειψη Ni στους σπόρους των δημητριακών μειώνει τη βιωσιμότητα και τη βλάστησή τους (Brady, *et al*, 1999).

Σίδηρος (Fe): Ο Fe συνδέεται στενά με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στους ζωντανούς οργανισμούς (Καράταγλης, 1999). Είναι απαραίτητος σε βιομόρια, όπως κυτοχρώματα και φερρεδοξίνη, που λειτουργούν ως μεταφορείς ηλεκτρονίων, συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπως φωτοσύνθεση και αναπνοή (Ρουμπελάκη - Αγγελάκη Καλλιόπη, 2003). Ο Fe είναι απαραίτητος για την αφομοίωση του N καθώς και για την παραγωγή ενέργειας. Εμπλέκεται στη σύνθεση των πρωτεϊνών και στην ανάπτυξη του μεριστώματος στο άκρο της ρίζας των φυτών (Τσικαλάς, 2003).

Ο Fe είναι το κύριο στοιχείο στο μεταβολισμό και σε πολλές κυτταρικές διεργασίες. Επίσης, τα αρχικά στάδια της σύνθεσης πυρολίου απαιτούν Fe^{2+} για την αντίδραση. Η συγκέντρωση Fe στα φύλλα είναι μεγάλη τόσο στα πράσινα, όσο και στα χλωρωτικά φύλλα. Μικρό μέρος του Fe είναι μεταβολικά ενεργό (Θερίος, 1996).

Χαλκός (Cu): Ο Cu αποτελεί συστατικό της πλαστοκυανίνης, μιας πρωτεΐνης που παίρνει μέρος στους χλωροπλάστες στη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο φωτοχημικών συστημάτων που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση. Επίσης, εμπλέκεται στο σχηματισμό των νουκλεϊνικών οξέων και στο μεταβολισμό των γλυκιδίων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων (Τσικαλάς, 2003).

Χλώριο (Cl): Το Cl συμπεριπλέκεται στην έκλυση του οξυγόνου στο φωτοσύστημα II κατά την πορεία της φωτοσύνθεσης. Αυξάνει την ωσμωτική πίεση των κυττάρων, επιδρά στη ρύθμιση των στοματίων και αυξάνει την ενυδάτωση των φυτικών ιστών (Τσικαλάς, 2003).

Ψευδάργυρος (Zn): Οι βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών, των αυξινών και του RNA. Ο Zn ενεργοποιεί το ένζυμο καρβονική ανυδράση, το οποίο εντοπίζεται στους χλωροπλάστες και το κυτόπλασμα. Αποτελεί απαραίτητο συστατικό για τη σύνθεση της θρυπτοφάνης, η οποία είναι πρόδρομος μορφή του ινδολυλοξικού οξέος (IAA) (Καράταγλης, 1999).

Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτά

Ένας τρόπος με τον οποίο εισέρχονται τα μέταλλα στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα, είναι μέσω των φυτών, τα οποία καταναλώνονται από τα ζώα. Παρ' όλα αυτά, η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έδαφος και τους φυτικούς ιστούς είναι εξαιρετικά πολύπλοκη.

Έχει αποδειχθεί ότι η βιολογική διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος εξαρτάται από τη χημική τους σχέση και τη διαλυτότητα συγκεκριμένων ανόργανων ουσιών που υπάρχουν (Kambata – Pendias, *et al*, 1984).

Το εδαφικό pH και η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους (soil buffering capacity) είναι σημαντικοί μηχανισμοί στη βιολογική διαθεσιμότητα των μετάλλων (Alloway, 1990 & Gee, *et al*, 2001).

Υπάρχουν εδάφη πλούσια σε βαρέα μέταλλα, π.χ. σε Pb, αλλά τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό το έδαφος δεν μολύνονται λόγω χαμηλής βιολογικής διαθεσιμότητας. Σε άλλα εδάφη, όπου η ολική συγκέντρωση του μετάλλου είναι αρκετά χαμηλή, η πρόσληψη από το φυτό ίσως να είναι πολύ υψηλότερη γιατί το μέταλλο είναι βιολογικά διαθέσιμο. Παρομοίως, η βιολογική διαθεσιμότητα του Pb σε ένα έδαφος εξαρτάται από την ορυκτολογική μορφή στην οποία βρίσκεται (Schoof, *et al*, 1995). Η βιολογική διαθεσιμότητα του Pb καθώς και άλλων βαρέων μετάλλων αυξάνεται όταν: (1) το υλικό των υπολειμμάτων των καλλιεργειών μετακινείται μηχανικά και αναμιγνύεται με το έδαφος και (2) σχετικά όξινο εδαφικό νερό διαλύει τα υπολείμματα και μεταφέρει τα μέταλλα σε διάλυμα στο παρακείμενο έδαφος (Moles, *et al*, 2004).

Η μόλυνση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα, αποτελεί πρόβλημα παγκόσμιου ενδιαφέροντος και μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες απώλειες της παραγωγής. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι επιπτώσεις μερικών από τα σπουδαιότερα βαρέα μέταλλα στα φυτά.

Κοβάλτιο (Co): Το Co επιδρά στην ανάπτυξη και τη θρεπτική ισορροπία των φασολιών (mung beans), προκαλώντας αναστολή της ανάπτυξης των σποροφύτων φασολιών σε συγκέντρωση 5 μM Co καθώς και χλώρωση στα νεώτερα φύλλα. Ανάλυση των θρεπτικών συγκεντρώσεων στη ρίζα και στον φυτικό ιστό των φασολιών που μεταχειρίστηκαν με 5 μM Co έδειξε ότι μόνο τα στοιχεία Mn και Fe επηρεάστηκαν σημαντικά. Η συγκέντρωση του Mn στις ρίζες ελαττώθηκε έως και 55% , ενώ η συγκέντρωση του Fe στα φύλλα έως 80%. Η μετακίνηση του Fe στις ρίζες δεν παρεμποδίστηκε από το κοβάλτιο, αλλά η μετακίνησή του στο βλαστό παρουσίασε αυξημένη μείωση (Liu, *et al*, 2000).

Κάδμιο (Cd): Το κάδμιο εμποδίζει την διείσδυση του νηματώδη *Meloidogyne incognita* σε φυτά τομάτας, ενώ παράλληλα επηρεάζει την ανάπτυξη των φυματίων στη ρίζα της τομάτας. Το κάδμιο είναι επιβλαβές για τα φυτά τομάτας σε συγκεντρώσεις 7,5, 15, 30 και 60 ppm. Η ανασταλτική επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών, καθώς και σε άλλες παραμέτρους (φρέσκο και ξηρό βάρος του φυτού, περιεκτικότητα των φύλλων σε χλωροφύλλη, ικανότητα απορρόφησης νερού των ριζών), αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου (Parveen, 2004). Το κάδμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί συμπτώματα

τοξικότητας στα μορφολογικά χαρακτηριστικά του σιταριού, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το μήκος του ελάσματος και της ρίζας σταδιακά μειώνεται, ενώ είναι εμφανής η τοξικότητα του Cd^{2+} στην ανάπτυξη, την παραγωγή βιομάζας, τα θρεπτικά στοιχεία, τη βιοσύνθεση χλωροφύλλης, την περιεκτικότητα σε άμυλο και διαλυτά σάκχαρα (Shukla, *et al*, 2003).

Μόλυβδος (Pb): Ο Pb και ο Zn όταν εφαρμόζονται σε φυτά τομάτας *Lycopersicon esculentum* L. cv. Miliana, σε τοξικές συγκεντρώσεις, προκαλούν μία αισθητή καθυστέρηση στην προσβολή του ιού του μωσαϊκού του καπνού TMV (Tobacco Mosaic Virus), το οποίο μπορεί να οφείλεται σε συνεργιστική συμπεριφορά μεταξύ των βαρέων μετάλλων και των επιδράσεων του ιού (Shevchenko, *et al*, 2004).

Νικέλιο (Ni): Το Ni μετακινείται εύκολα στους φυτικούς ιστούς σποροφύτων αραβοσίτου. Στα κύτταρα, ο πρωτοπλάστης εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni σε σχέση με το κυτταρικό τοίχωμα. Σε συγκεντρώσεις 15, 20, 25, and 35 μM $Ni(NO_3)_2$ και 3 mM $Ca(NO_3)_2$, το Ni προκαλεί σημαντική μείωση στη διακλάδωση των ριζών των σποροφύτων, λόγω αυξημένης συγκέντρωσής του στο περικύκλιο και την ενδοδερμίδα της ρίζας (Seregin, *et al*, 2003).

Χαλκός (Cu): Ο Cu σε συνδυασμό με τα βαρέα μέταλλα Cd και Pb σε συγκεντρώσεις 20 μM Cu, 20 και 50 μM Cd, and 1 000 μM Pb μειώνουν τη ξηρή ουσία σε φυτά κολοκυθίου κατά 50-60 %, ενώ η εφαρμογή 50 μM Cu κατά 30%. Παρ' όλα αυτά, η φωτοσυνθετική αναλογία και η αγωγιμότητα των στοματίων στα φύλλα σε 50 μM Cu ή Cd μειώνεται επίσης κατά 50-60 %, ενώ ο Cu εμφανίζεται τοξικότερος σε σχέση με το Cd και τον Pb για τη φωτοσύνθεση στα φύλλα των φυτών κολοκυθιάς (Burzyński, *et al*, 2004).

Μελετώντας την επίδραση διαφόρων δόσεων (0,001-3 g/l) Ag, Cd, Pb, Zn, Cu, Tl, Co και Hg, στην ανάπτυξη σποροφύτων αραβοσίτου (*Zea mays* L.) που είχαν ανάπτυξη 2 ημερών, διαπιστώθηκε ότι τα βαρέα μέταλλα ασκούν μια γενική επιβράδυνση στην ανάπτυξη των φυτών. Συγκεκριμένα, η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξακριβώθηκε με την παρεμπόδιση της αύξησης των ριζών σε διάστημα τριών ημερών, την αλλαγή στο μήκος της ζώνης των πλευρικών ριζών και τη διάρκεια ανάπτυξης των πλευρικών ριζών από την πρώτη διαίρεση έως το στάδιο εμφάνισης. Για όλα τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν, η αναλογία της

συγκέντρωσης θανάτου προς τη μικρότερη συγκέντρωση μείωσης της ανάπτυξης των ριζών ήταν 10 και η παρεμπόδιση της ανάπτυξης δεν αυξήθηκε μέσα σε χρονικό διάστημα τριών ημερών. Με συγκεντρώσεις, οι οποίες υπολογίστηκαν σε g / l, η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων μειώθηκε με την εξής σειρά: Cu ≈ P1 > Ag > Cd > Hg > Co > Zn > Pb (Ivanov, *et al*, 2003).

2.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Ο ρόλος των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο

Αρκετά από τα βαρέα μέταλλα (κυρίως Fe, Zn, Mn, Cu, Mo) ανήκουν στην ομάδα των ιχνοστοιχείων που είναι τόσο απαραίτητα για τον άνθρωπο όσο και οι γνωστές θρεπτικές ουσίες, βιταμίνες και πρωτεΐνες. Τα στοιχεία λοιπόν αυτά αποτελούν βασικά συστατικά του ανθρώπινου οργανισμού και είναι απαραίτητα στη διατροφή του.

Για πολλά χρόνια ο ρόλος των ιχνοστοιχείων ήταν σαφώς παραγνωρισμένος. Πίστευαν, ότι μόνο τα στοιχεία Ca, P, K και Na, τα οποία υπήρχαν σε μεγάλες ποσότητες ήταν απαραίτητα για τη ζωή. Ο πρώτος που υποψιάστηκε και υπέδειξε τη σπουδαιότητά τους για την ισορροπία των φυτικών και ζωικών οργανισμών ήταν ο Γάλλος Gabriel Bertrand. Η εκτίμηση της συμβολής τους στην υγεία του ανθρώπου δεν άρχισε παρά μόνο τις παραμονές του Β' Παγκοσμίου Πολέμου με τις εργασίες του δόκτορος Menetrier. Ο Γάλλος αυτός ερευνητής απέδειξε ότι κάθε έλλειψη ή ανεπάρκεια ιχνοστοιχείου προκαλεί μικρά ή μεγάλα προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα ιχνοστοιχεία που χρειάζεται περισσότερο ο ανθρώπινος οργανισμός είναι ο Zn, το Cr, ο Fe και το Mn (Παπαγεωργίου Μελπομένη, 1998).

Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένα βαρέα μέταλλα καθώς και οι θετικές τους επιδράσεις στον ανθρώπινο και ζωικό οργανισμό.

Ψευδάργυρος (Zn): Συμμετέχει στην ανάπτυξη, στις ορμονικές λειτουργίες, στη διαδικασία της αναπαραγωγής και στην καλή λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος. Η ανεπάρκειά του μειώνει την αντίσταση του οργανισμού στις μικροβιακές και ιογενείς λοιμώξεις. Συμπτώματα έλλειψής του μπορεί να είναι: μειωμένη όρεξη, υψηλές τιμές της ολικής και της LDL χοληστερίνης στο αίμα και χαμηλές τιμές της HDL χοληστερίνης. Για το λόγο αυτό η ανεπάρκεια ψευδαργύρου

αυξάνει τον κίνδυνο καρδιαγγειακών παθήσεων. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι επιδρά στη ρύθμιση των επιπέδων σακχάρου στο αίμα, γι ' αυτό και οι ομοιοπαθητικοί γιατροί το χρησιμοποιούν σε προδιαβητικές καταστάσεις (Παπαγεωργίου Μελλομένη, 1998).

Σελήνιο (Se): Το Se διεγείρει την παραγωγή γλουταθειόνης, ένα ζωτικής σημασίας τριπεπτίδιο που μετέχει ενεργά στους φυσικούς μηχανισμούς του σώματος για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Το σελήνιο σε συμπληρώματα διατροφής έχει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και βοηθά στην αποτροπή οξειδωτικών βλαβών που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα, ενώ δεν εμφανίζει καμία θεραπευτική ιδιότητα σε ασθένειες που σχετίζονται με το περιβάλλον (Lacour, 2004). Επίσης, πρόσφατες μελέτες σε ανθρώπους και σε ζώα έδειξαν ότι τα συμπληρώματα σεληνίου μπορούν να αποτρέψουν την ανάπτυξη καρκίνου του ήπατος (Björkhem-Bergman Linda, 2005).

Σίδηρος (Fe): Είναι το πρώτο ιχνοστοιχείο που ανακαλύφθηκε ως απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό και είναι ένα απ' αυτά που λείπουν συχνότερα και από πολύ νωρίς. Η ανεπάρκειά του εμφανίζεται συχνά στα μωρά που τρέφονται με αγελαδινό γάλα, γύρω στον πέμπτο μήνα της ηλικίας τους. Αυτό οφείλεται όχι μόνο στο γεγονός ότι το γάλα αυτό είναι φτωχό σε σίδηρο, αλλά ιδίως στο ότι ο σίδηρος αυτός δεν αφομοιώνεται από τα μωρά παρά μόνο σε ποσοστό 10%. Παρ' όλο που οι ημερήσιες ανάγκες του οργανισμού είναι ελάχιστες, 12-15 mg είναι εντούτοις ζωτικής σημασίας. Συμμετέχει στη δημιουργία της αιμοσφαιρίνης, μίας πρωτεΐνης του αίματος που εξασφαλίζει τη μεταφορά του οξυγόνου από τους πνεύμονες προς όλα τα όργανα. Στα βρέφη, ένδειξη ανεπάρκειας σιδήρου είναι μια σχετική ωθρότητα, ευερεθιστότητα, κακουχία και ταχυκαρδία, ενώ στις έγκυες εμφανίζεται με έντονη κούραση, ελάχιστη αντίσταση του οργανισμού στις λοιμώξεις και αναιμία (Παπαγεωργίου Μελλομένη, 1998).

Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο

Τοξικά βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) και το αρσενικό (As) υπάρχουν παντού στο περιβάλλον. Ο άνθρωπος εκτίθεται σε αυτά τα μέταλλα από διάφορες πηγές, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται ο αέρας, το νερό, το έδαφος και η τροφή. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι τα μεταβατικά

στοιχεία δρουν καταλυτικά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των βιολογικών μακρομορίων, συνεπώς οι τοξικότητες που συνδέονται με αυτά τα μέταλλα ίσως να προέρχονται από οξειδωτική καταστροφή των ανθρώπινων ιστών. Τα οξειδοαναγωγικά μέταλλα, όπως ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu) και το χρώμιο (Cr) υφίστανται οξειδοαναγωγή, επειδή τα μη οξειδοαναγωγικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) κ.α., μειώνουν τη δράση των αντιοξειδωτικών που βρίσκονται στα κύτταρα, καθώς επίσης και των ενζύμων. Τα κύτταρα υπό την επίδραση οξειδωτικού στρες εμφανίζουν διάφορες δυσλειτουργίες, λόγω κακώσεων που οφείλονται στην επίδραση των χημικών ενώσεων HO^\cdot , O_2^\cdot και H_2O_2 στα λιπίδια, στις πρωτεΐνες και στο DNA. Συνεπώς, το οξειδωτικό στρες που λαμβάνει χώρα στα κύτταρα και σχετίζεται με τα βαρέα μέταλλα, μπορεί να είναι υπεύθυνο για τα φαινόμενα τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο (Ercal, *et al*, 2001).

Κοβάλτιο (Co): Το Co προκαλεί μείωση στην ανάπτυξη των οστεοβλαστικών κυττάρων του ανθρώπου. Οι οστεοβλάστες είναι κύτταρα, τα οποία βρίσκονται στα κόκαλα, ανανεώνονται συνεχώς, συνθέτουν και εκκρίνουν το πρωτεϊνικό κολλαγόνο που δίνει την ελαστικότητα στα κόκαλα για να μπορούν να αντεπεξέρχονται στις διάφορες δραστηριότητες. Σε *in vitro* συνθήκες, συγκέντρωση Co πάνω από 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ή 0.17 mmol/mL σε θεραπευτικό υπόστρωμα κυτταροκαλλιέργειας προκάλεσε μείωση στην ανάπτυξη των οστεοβλαστικών κυττάρων. Η μείωση αυτή εξαρτάται από τη δόση που χρησιμοποιείται στο θεραπευτικό υπόστρωμα (Anissian, *et al*, 2002). Επίσης, χρόνια έκθεση σε κοβάλτιο προκαλεί ισχυρή καρδιακή ανεπάρκεια (Clyne, *et al*, 2001)

Η έκθεση και η εισπνοή θειϊκού κοβαλτίου προκαλεί νεοπλάσματα στους πνεύμονες θηλυκών και αρσενικών αρουραίων και ποντικών, καθώς και ολοένα αναπτυσσόμενες κακώσεις στο αναπνευστικό τους σύστημα (Bucher, *et al*, 1999)

Κάδμιο (Cd): Η έκθεση σε κάδμιο από το περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε μαλάκυνση των οστών, ασθένεια άμεσα συνδεδεμένη με τη νεφρική ανεπάρκεια. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ασθένεια 'Itai - Itai' και ήταν ενδημικό του πληθυσμού της Ιαπωνίας. Η έκθεση σε κάδμιο από το περιβάλλον συνδέεται με μια αυξημένη μείωση της πυκνότητας των οστών και στα δύο φύλα, η οποία οδηγεί σε οστεοπόρωση (κυρίως στις γυναίκες) και σε υψηλό κίνδυνο καταγμάτων κυρίως σε

άτομα μεγάλης ηλικίας (Zhu, *et al*, 2004). Επίσης, η χρόνια έκθεση σε κάδμιο από το περιβάλλον, μπορεί να συσχετισθεί με βλάβες στον προστάτη των ανδρών (Zeng, *et al*, 2004).

Το κάπνισμα αποτελεί την υψηλότερη πηγή καδμίου. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, μπορεί να προκληθούν σοβαρά προβλήματα υγείας (όπως βλάβες στα νεφρά και κατάγματα στα κόκαλα), ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης καδμίου (Lars, 2003).

Στον πίνακα 5, παρουσιάζονται τα επίπεδα καδμίου σε διάφορα μέρη του σώματος σε γυναίκες που πάσχουν από την ασθένεια 'Itai-Itai'.

Πίνακας 5. Επίπεδα καδμίου σε γυναίκες που πάσχουν από την ασθένεια 'Itai-Itai' (Friberg, *et al*, 1971).

Μέρη ανθρώπινου σώματος	Συγκέντρωση υγρού βάρους (μg / g)
Κόκαλα	1,6 - 2,8
Εγκέφαλος	0,6
Συκώτι	63,3 - 132
Πνεύμονες	2,1 - 8,0
Μύες	14,1
Πάγκρεας	5,2 - 64,7
Νεφρά	12 - 41,1
Δέρμα	3,9 - 5,1

Νικέλιο (Ni): Το Ni και το Co, με τις μορφή μείγματος NiCl₂ και CoCl₂, δρουν συνεργιστικά και έχουν αρνητικές επιδράσεις στην βιωσιμότητα των κυττάρων στον άνθρωπο και δημιουργούν επιπλοκές κατά την αναπνοή (Cross, *et al*, 2001).

Αρσενικό (As): Το As συνδέεται με αρκετές ασθένειες, όπως ο διαβήτης (Lai, *et al*, 1994) η υπέρταση (Chen, *et al*, 1995) καθώς επίσης και με τον καρκίνο στο δέρμα, στο συκώτι και τους πνεύμονες (Chen, *et al*, 1990). Οι μηχανισμοί με τους οποίους το As μπορεί να προκαλέσει καρκίνο δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως, παράλληλα όμως έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί, όπως το οξειδωτικό στρες των κυττάρων, το οποίο αποτελεί μία σχετικά νέα θεωρία για τη συμβολή του As στην καρκινογένεση (Kitchin, *et al*, 2001 & Bernstam, *et al*, 2000).

Ουράνιο (U): Το εκκενωμένο ουράνιο είναι ένα παραπροϊόν, το οποίο προέρχεται από χημικό εμπλουτισμό του φυσικού ουρανίου. Το φυσικό ουράνιο αποτελείται από τρία ραδιενεργά ισότοπα (²³⁸U, ²³⁵U, και ²³⁴U). Η διαδικασία εμπλουτισμού μειώνει την ραδιενέργεια του εκκενωμένου ουρανίου περίπου κατά 30% σε σχέση με το

φυσικό ουράνιο. Χημικά και τοξικολογικά, το εκκενωμένο ουράνιο συμπεριφέρεται όπως και το φυσικό. Σε ανθρώπινο επίπεδο, η έκθεση σε ουράνιο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργία στα νεφρά, τον εγκέφαλο, το συκώτι και την καρδιά (Craft Elena, 2004).

Μόλυβδος (Pb): Ο Pb, μια πιθανή καρκινογόνος ουσία, βρίσκεται στο περιβάλλον και απειλεί την ανθρώπινη υγεία. Ο τοξικός μόλυβδος μπορεί να διαφοροποιήσει το ανοσοποιητικό σύστημα τόσο των ανθρώπων όσο και των ζώων και σε κάποιες περιπτώσεις είναι εξαιρετικά ευαίσθητο σε σχέση με άλλους τοξικούς παράγοντες (Singh, 2003).

Υδράργυρος (Hg): Κύρια πηγή Hg αποτελούν τα ψάρια. Ο ανθρώπινος πληθυσμός δεν κινδυνεύει από τον υδράργυρο, όμως, παρ' όλα αυτά, σε ενήλικες που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες ψαριού, ίσως αυξηθούν επικίνδυνα τα επίπεδα του αίματος και υπάρχει πιθανότητα να προκληθεί νευρολογική διαταραχή. Κυρίως οι έγκυες πρέπει να αποφεύγουν την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων συγκεκριμένων ειδών ψαριού (όπως, τόνο και ξιφία) που προέρχονται από μολυσμένα ύδατα. Πηγή Hg αποτελούν και τα σφραγίσματα των δοντιών. Έχουν γίνει αρκετές αναφορές σχετικά με την ασφάλεια των σφραγισμάτων που προέρχονται από κράμα υδραργύρου και ενώ υπάρχει πιθανή συσχέτιση με κάποιες παθήσεις, ακόμη δεν υπάρχουν επίσημα στοιχεία για κάτι τέτοιο (Lars, 2003).

Στον πίνακα 6, φαίνονται τα επίπεδα κάποιων βαρέων μετάλλων σε σημαντικά λειτουργικά μέρη του ανθρώπινου σώματος.

Πίνακας 6. Επίπεδα βαρέων μετάλλων σε διάφορα μέρη του ανθρώπινου οργανισμού (Fergusson, 1990)

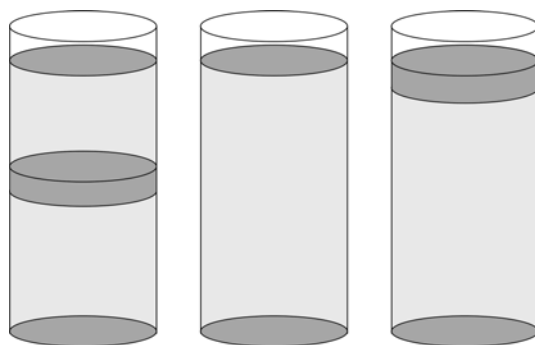
Βαρέα μέταλλα	Αίμα μg / dl	Νεφρά μg / g υγρού βάρους	Συκώτι μg / g υγρού βάρους	Μύες μg / g υγρού βάρους	Μαλλιά μg / g ξηρού βάρους	Κόκαλα μg / g ξηρού βάρους	Σωματικό βάρους mg / 70 Kg
Cd	0,05-0,5	10-30	2-3	-	0,5-2,0	0,5-2,0	50
Hg	0,2-2,0	0,1-2,0	0,01-1,0	0,02-0,5	0,5-2,0	-	13
In	-	-	-	0,004	-	-	-
Tl	0,01-0,5	0-0,1	0-0,2	0,017	0,02	0,002	8
Pb	1-25	0,2-1,5	0,2-1,5	0,01-0,5	1-20	0,2-10	40-120
As	0,1-1	0,005-0,3	0,02-0,2	-	0,02-2,0	0,08-1,6	18
Sb	0,3	0,005-0,1	0,005-0,3	0,005-0,2	0,05-1,0	0,01-1,5	8
Bi	<0,3	<0,1-1	<0,1-0,5	0,01	-	<0,2	-

Se	5-25	0,2-1,5	0,24-0,4	-	0,5-1,0	1-9	13
Te	0,55?	0,018	0,003	0,004	-	-	-

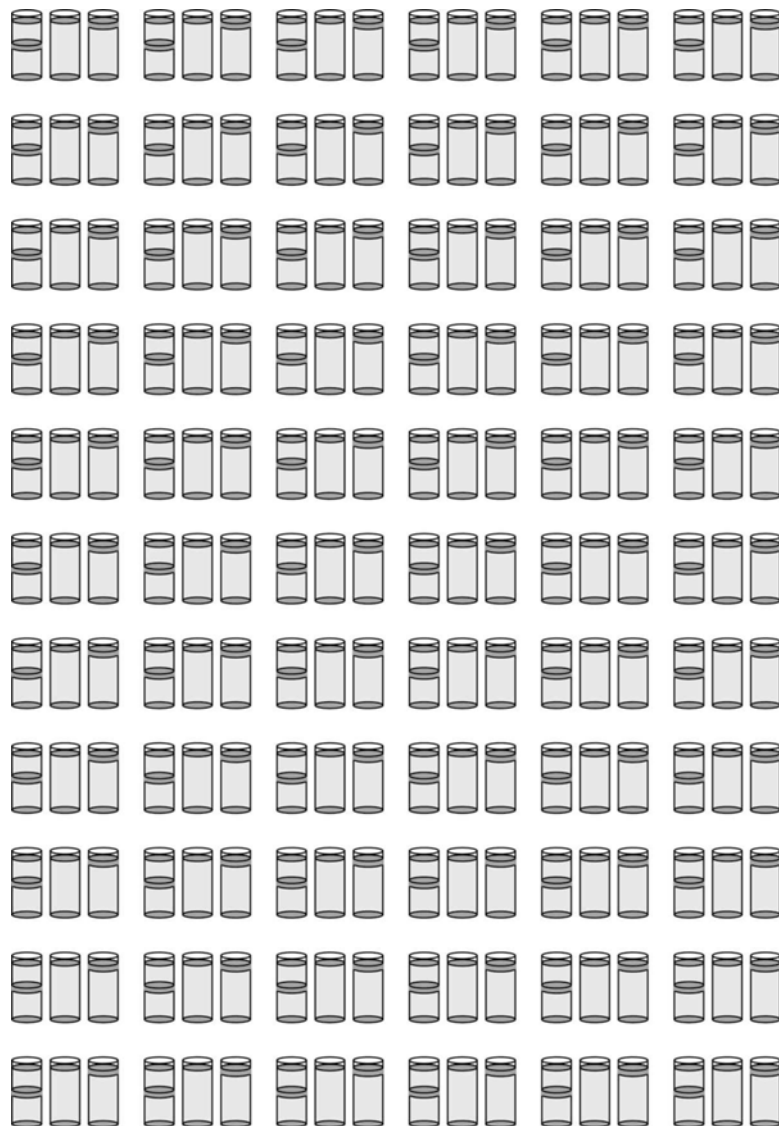
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Προκειμένου να γίνει διερεύνηση της επίδρασης της εφαρμογής οργανικών υλικών στην περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα του εδάφους και του οργανικού υλικού καθώς και η διαμόρφωση των επιπέδων τους ανάλογα με την τοποθέτησή τους μέσα σε αυτό, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα στο εργαστήριο Θρέψης φυτών-Γονιμότητας εδαφών κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος-Οκτώβριος 2004.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πέντε οργανικά υλικά και ο μάρτυρας (σκέτο έδαφος). Σε κάθε οργανικό υλικό έγιναν τρεις τοποθετήσεις (ενσωμάτωση του στο έδαφος, επιφανειακή τοποθέτηση σε στρώμα και τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος 10 περίπου εκ. από την επιφάνεια), όπως φαίνεται στην εικόνα 2. Στο συγκεκριμένο πείραμα εξετάστηκε μόνο η επιφανειακή και η εις βάθος τοποθέτηση του κάθε οργανικού υλικού. Το πείραμα ήταν παραγοντικό $5 \times 3 + 1$ επεμβάσεις σε τέσσερις επαναλήψεις. Ολόκληρο το πείραμα επαναλήφθηκε 7 φορές δεδομένου ότι πραγματοποιήθηκαν συνολικά 7 δειγματοληψίες και δεδομένου ότι σε κάθε δειγματοληψία οι επεμβάσεις καταστρέφονταν προκειμένου να γίνουν οι μετρήσεις. Οι παραμένουσες επαναλήψεις του όλου πειράματος δέχονταν τις ίδιες φροντίδες και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα γενικεύονταν για ολόκληρο το πείραμα. Κάθε δειγματοληψία περιελάμβανε 64 σωλήνες { (5 οργανικά υλικά * 4 επαναλήψεις * 3 τοποθετήσεις) + 4 επαναλήψεις για το μάρτυρα}. Ολόκληρο το πείραμα αποτελούνταν από 448 σωλήνες. Στην εικόνα 3, παρουσιάζεται η διάταξη των σωλήνων κάθε δειγματοληψίας.



Εικόνα 2. Τοποθετήσεις οργανικού υλικού στους σωλήνες: Τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος 10 περίπου εκ. από την επιφάνεια, ενσωμάτωσή του στο έδαφος και επιφανειακή τοποθέτηση σε στρώμα.



Εικόνα 3. Διάταξη των σωλήνων κάθε δειγματοληψίας.

Τα οργανικά υλικά παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο υποστρωμάτων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του Τ.Ε.Ι Ηρακλείου. Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 7. Το οργανικό υλικό ΕF αποτελούνταν από ελαιοπυρήνες και φύλλα ελιάς από διφασικό ελαιουργείο σε αναλογία 1:2 αντίστοιχα, ενώ το ΤΡ περιείχε φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από πυρηνόξυλο. Το οργανικό υλικό FK προήλθε από επεξεργασία πράσινων υπολειμμάτων από τα φαγητά της λέσχης του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου σε συνδυασμό με κλαδοκάθαρα. Το οργανικό υλικό ΤΚ

περιελάμβανε φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από κληματίδες, ενώ το LK αποτελούνταν από λάσπη βιολογικού καθαρισμού και κληματίδες. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στους σωλήνες ήταν χώμα από το αγρόκτημα του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.

Πίνακας 7. Οργανικά υλικά του πειράματος		
1	EF	Ελαιοπυρήνες και φύλλα ελιάς από διφασικό ελαιουργείο σε αναλογία 1:2
2	TP	Φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από πυρηνόξυλο
3	FK	Πράσινα υπολείμματα από τα φαγητά της λέσχης με κλαδοκάθαρα
4	TK	Φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από κληματίδες
5	LK	Λάσπη βιολογικού καθαρισμού με κλαδοκάθαρα
6	M	Μάρτυρας (σκέτο έδαφος)

Τα οργανικά υλικά πριν τοποθετηθούν στους σωλήνες, κοσκινίστηκαν με κόσκινο με άνοιγμα οπών 4mm για να απομακρυνθούν τα μεγάλα κομμάτια των υλικών από τα οποία αποτελούνταν. Από κάθε οργανικό υλικό χρησιμοποιήθηκαν περίπου 3.500 cm³. Από την ποσότητα αυτή, μετά το κοσκίνισμα, ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε οργανικό υλικό τοποθετήθηκε αρχικά στο πυριαντήριο για ξήρανση στους 75° C και στη συνέχεια έγιναν οι απαραίτητες διαδικασίες για την παρασκευή stock διαλύματος προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων.

Για την τοποθέτηση των οργανικών υλικών επιφανειακά και σε βάθος, χρησιμοποιήθηκε ύφασμα (μουσελίνα), το οποίο κόπηκε σε διαστάσεις 12x15cm, μέσα στο οποίο τοποθετήθηκε το κάθε οργανικό υλικό και έκλεισε με λαστιχάκι. Τελικά, κάθε υφασμάτινο σακουλάκι περιείχε 60 cm³ οργανικού υλικού και τοποθετήθηκε ανάλογα με το πειραματικό σχέδιο μέσα σε κάθε σωλήνα.

Για την ενσωμάτωση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Μέσα σε σιδερένιο αναδευτήρα τοποθετήθηκε το καθένα οργανικό υλικό (3500cm³) μαζί με 16000cm³ έδαφος (5 οργανικά υλικά * 4 επαναλήψεις * 800cm³ έδαφος) και αναδεύτηκε καλά περίπου για 15 λεπτά.

Οι σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένοι από μαύρο πλαστικό PVC, είχαν μήκος 29,5 cm, διάμετρο 6,5 cm και πάχος 2mm. Στο κάτω μέρος κάθε σωλήνα, τοποθετήθηκε διηθητικό χαρτί και στερεώθηκε με ένα λαστιχάκι γύρω από

το σωλήνα. Πάνω σε κάθε σωλήνα αναγράφηκε η επανάληψη και η επέμβαση. Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι οι σωλήνες πλύθηκαν καλά πριν χρησιμοποιηθούν, με σκοπό να απομακρυνθούν ουσίες, οι οποίες θα μπορούσαν να μολύνουν το δείγμα.

Σε όλους τους σωλήνες προστέθηκαν 800 cm^3 εδάφους. Συγκεκριμένα, για την τοποθέτηση σε βάθος, αρχικά τοποθετήσαμε 400 cm^3 έδαφος, στη συνέχεια προστέθηκαν τα σακουλάκια με τα οργανικά υλικά και ακολούθησε προσθήκη του υπολοίπου (400 cm^3) εδάφους. Για την επιφανειακή τοποθέτηση, προστέθηκε ολόκληρη η ποσότητα του εδάφους (800 cm^3) σε κάθε σωλήνα και στην επιφάνεια τοποθετήθηκαν τα σακουλάκια με το οργανικό υλικό. Για την ενσωμάτωση, προστέθηκε η ποσότητα του μίγματος οργανικού υλικού και εδάφους (800 cm^3) σε κάθε σωλήνα ανάλογα με το πειραματικό σχέδιο. Μετά από κάθε προσθήκη χόματος, χρησιμοποιώντας ένα βαρίδι, έγιναν 5 χτυπήματα στο έδαφος σε όλους τους σωλήνες. Για να υπολογιστεί ακριβώς η ποσότητα του εδάφους που τοποθετήθηκε σε κάθε σωλήνα, χρησιμοποιήθηκε ένας γυάλινος ογκομετρικός κύλινδρος των 1000 cm^3 .

Μετά το τέλος της εγκατάστασης του πειράματος, έγινε το πρώτο πότισμα στις 21 Ιουνίου 2004. Σε όλους τους σωλήνες προστέθηκε αρχικά η ίδια ποσότητα νερού ίση με 100 ml. Η ποσότητα αυτή θεωρήθηκε ως η καταλληλότερη και υπολογίστηκε ως εξής: Χρησιμοποιήθηκαν 4 σωλήνες, στους οποίους τοποθετήθηκαν από 800 cm^3 έδαφος και προστέθηκαν αντίστοιχα 100, 150, 200 και 250 ml νερού. Παρατηρήθηκε ότι μόνο στο σωλήνα με την προστιθέμενη ποσότητα των 100 ml δεν υπήρξε απορροή του νερού.

Το πότισμα των σωλήνων γινόταν συγκεκριμένες μέρες πριν από την κάθε δειγματοληψία και με καθορισμένη ποσότητα νερού, η οποία υπολογιζόταν ως εξής: Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 1000 ml με επιφάνεια ίδια περίπου με εκείνη του κάθε σωλήνα, είχε τοποθετηθεί νερό μέχρι τη χαραγή και ελεγχόταν καθημερινά η ποσότητα του νερού που εξατμιζόταν από αυτόν. Η πρώτη μέτρηση ξεκίνησε μετά το τέλος της πρώτης προσθήκης νερού στους σωλήνες (100 ml). Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι καθημερινά εξατμιζόταν ποσότητα ίση με 10 ml περίπου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν κι άλλα ποτίσματα σε συγκεκριμένες ημερομηνίες, οπότε τελικά η ποσότητα του νερού που προστέθηκε συνολικά σε κάθε δειγματοληψία καθώς και οι ημερομηνίες διεξαγωγής των δειγματοληψιών φαίνονται στον πίνακα 8.

Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 30 Ιουνίου 2004. Εκκενώθηκαν όλοι οι σωλήνες και το έδαφος που περιείχαν τοποθετήθηκε σε κεσεδάκια πάνω στα

οποία αναγραφόταν η επέμβαση και η επανάληψη. Το χώμα τοποθετήθηκε σε μεγάλα πλαστικά κεσεδάκια περιεκτικότητας 1000 ml και αφέθηκε να αεροξηρανθεί, ενώ τα σακουλάκια που περιείχαν το οργανικό υλικό τοποθετήθηκαν ακριβώς όπως ήταν χωρίς να ανοιχτούν μέσα σε μικρότερα πλαστικά κεσεδάκια. Μετά από 2 μέρες, παρατηρήθηκε ότι από τα σακουλάκια με τα οργανικά υλικά είχε σχεδόν εξατμιστεί το νερό που περιείχαν. Η παραπάνω διαδικασία έγινε κατά τον ίδιο τρόπο σε όλες τις περαιτέρω δειγματοληψίες που ακολούθησαν.

Πίνακας 8. Ημερομηνίες, ημέρες δειγματοληψιών και η ποσότητα νερού που προστέθηκε συνολικά.

Δειγματοληψία	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ποσότητα νερού (ml)	Ημέρες δειγματοληψίας
A	30 Ιουνίου 2004	100	1
B	10 Ιουλίου 2004	190	10
Γ	20 Ιουλίου 2004	240	20
Δ	10 Αυγούστου 2004	410	40
E	30 Αυγούστου 2004	530	60
Z	29 Σεπτεμβρίου 2004	730	90
H	29 Οκτωβρίου 2004	880	120

3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα οργανικά υλικά, αφού τοποθετήθηκαν σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως των 150 ml και τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο, παρέμειναν εκεί για 8 μέρες στους 75° C μέχρι να εξατμιστεί πλήρως το νερό που περιείχαν. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη προϋπόθεση ώστε να μπορούν να αλεστούν τα δείγματα. Στο πυριαντήριο τοποθετήθηκαν 40 δείγματα οργανικών υλικών για κάθε δειγματοληψία (5 οργανικά υλικά * 2 τοποθετήσεις * 4 επαναλήψεις).

3.2. ΑΛΕΣΜΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το άλεσμα των οργανικών υλικών γίνεται με στόχο την ομογενοποίηση του δείγματος, έτσι ώστε να μπορεί να παίρνεται αντιπροσωπευτικό μέρος του δείγματος κάθε φορά που υπάρχει ανάγκη να διενεργηθεί μία ανάλυση.

Το άλεσμα των οργανικών υλικών έγινε σε μύλο με σφαιρίδια (ball mill), αφού προηγουμένως οι μπίλιες και τα κύπελλα μέσα στα οποία μπαίνει το υλικό που πρόκειται να αλεστεί είχαν ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό. Το άλεσμα διήρκεσε περίπου 10 λεπτά για κάθε δείγμα και τα αλεσμένα πλέον δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικό δοχείο που έκλεινε αεροστεγώς και πάνω σ' αυτό σημειώθηκε ο αριθμός μητρώου του δείγματος.

3.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΞΗΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Ο προσδιορισμός του ξηρού βάρους γίνεται προκειμένου να **γνωρίζουμε** ακριβώς το βάρος των οργανικών υλικών που χρησιμοποιήθηκε, με σκοπό να γίνουν οι διάφορες αναλύσεις. Αυτό είναι αναγκαίο, διότι πάνω στην ξηρή ουσία εκφράζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Για τον προσδιορισμό του ξηρού βάρους, απαιτείται η χρησιμοποίηση διαφόρων υλικών και εργαστηριακών οργάνων, τα οποία αναφέρονται παρακάτω.

- Αναλυτικός ζυγός.
- Κωνικές φιάλες των 100 ml.
- Σπάτουλα απλή.
- Ξηραντήρας.
- Πυριαντήριο ακριβείας.
- Μεγάλοι γυάλινοι σωλήνες από συσκευή πέψεως
- Διάφορα άλλα υλικά και σκεύη εργαστηρίου.

Ξεκινώντας τη διαδικασία, μετρήθηκε το βάρος των κωνικών φιαλών (Pot Weight), στις οποίες επρόκειτο να τοποθετηθούν τα αλεσμένα δείγματα των οργανικών υλικών. Η μέτρηση έγινε σε αναλυτικό ζυγό και η τιμή της καταγράφηκε σε μια κατάσταση, η οποία είχε διαμορφωθεί κατάλληλα για το σκοπό αυτό, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε περίπου 1 g από κάθε δείγμα στις κωνικές φιάλες με τη βοήθεια σπάτουλας και του αναλυτικού ζυγού. Συγχρόνως, με τη βοήθεια μιας ειδικής σπάτουλας, τοποθετήθηκε 1 g περίπου από κάθε δείγμα στους γυάλινους σωλήνες (το δείγμα αυτό ονομάζεται Burned Sample) και ετοιμάστηκαν αμέσως για καύση. Μετά την προσθήκη των οργανικών υλικών στις κωνικές φιάλες, αυτές τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 104° C για 24 ώρες. Μετά την

πάροδο των 24 ωρών, οι κωνικές βγήκαν από το πυριαντήριο και εισήχθησαν στον ξηραντήρα, με σκοπό να κρυώσουν χωρίς να πάρουν υγρασία από το περιβάλλον. Η παραμονή τους στον ξηραντήρα διήρκεσε περίπου 2 ώρες. Στη συνέχεια βγήκαν από τον ξηραντήρα, ζυγίστηκαν ξανά στον αναλυτικό ζυγό και καταγράφηκε το μικτό ξηρό βάρος τους (Dry Mix Weight). Έπειτα υπολογίστηκε η υγρασία (Moisture %) καθώς και το ακριβές ξηρό βάρος των δειγμάτων (Dry Weight of Sample), σύμφωνα με τους τύπους:

$$\text{Moisture \%} = (\text{Mix Weight} - \text{Dry Mix Weight}) * 100 / (\text{Mix Weight} - \text{Pot Weight})$$

$$\text{Dry Weight of Sample} = [\text{Burned Sample} - (\text{Moisture\%} * \text{Burned Sample})] / 100$$

3.4. ΚΑΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το επόμενο στάδιο προετοιμασίας του δείγματος είναι η καύση των οργανικών υλικών. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η καταστροφή της οργανικής ουσίας, απαραίτητη προϋπόθεση για να διενεργηθεί μια ανάλυση και με κατάλληλες διεργασίες παραλαμβάνουμε τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία. Η καύση των οργανικών υλικών διακρίνεται σε υγρή (Wet oxidation) και ξηρή (Dry ashing).

Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία της υγρής καύσης που πραγματοποιήθηκε στα οργανικά υλικά. Για τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιήσαμε τα εξής υλικά και όργανα.

- Αναλυτικός ζυγός.
- Σπάτουλα.
- Συσκευή πέψης Velp Scientifica χωρητικότητας 20 σωλήνων.
- Διανεμητής υγρών (dispencer)
- Απαγωγός εστία.
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.
- Κωνικές φιάλες των 100 ml.
- Χωνιά, ηθμοί, υδροβολείς κ.τ.λ.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια.

- ✓ Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃)
- ✓ Πυκνό θειϊκό οξύ (H₂SO₄)
- ✓ Υπερχλωρικό οξύ (HClO₄)

Χρησιμοποιώντας τα αντιδραστήρια αυτά, παρασκευάστηκε ένα μίγμα οξέων με αναλογία 5:1:2 αντίστοιχα. Με τη βοήθεια του διανεμητή υγρών, σε κάθε σωλήνα

προστέθηκαν 20 ml μίγματος οξέων. Η προσθήκη αυτή έγινε μέσα στην απαγωγό εστία. Στη συνέχεια οι σωλήνες που περιείχαν το δείγμα με το μίγμα οξέων τοποθετήθηκαν διαδοχικά στη συσκευή πέψεως, η οποία βρισκόταν μέσα στη απαγωγό εστία και ρυθμίστηκε η θερμοκρασία στους 300° C και ο χρόνος στα 90 min. Αργότερα, άρχισαν να βγαίνουν οι ατμοί του H₂SO₄ (Εικ. 4) και σιγά-σιγά το δείγμα άρχισε να καθαρίζει. Η καύση συνεχίστηκε μέχρι ο όγκος του διαλύματος μέσα στον σωλήνα να ελαττωθεί σε 3-5 ml. Στο σημείο αυτό, απομακρύνθηκαν οι σωλήνες από τη συσκευή πέψεως και αφέθηκαν να κρυώσουν για λίγο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, προστέθηκε λίγο απιονισμένο νερό στα τοιχώματα του σωλήνα με τη βοήθεια υδροβολέα, προκειμένου να αραιωθεί το διάλυμα.

Παράλληλα, είχαν τοποθετηθεί ογκομετρικά φιαλίδια των 100 ml στον εργαστηριακό πάγκο και πάνω σ' αυτά με τη βοήθεια στατήρα υπήρχαν χωνιά, πάνω στα οποία είχαν τοποθετηθεί διηθητικοί ηθμοί Whatman. Για τη διαδικασία αυτή είχαν ληφθεί τα απαραίτητα μέτρα, ώστε να μην εφάπτεται ο λαιμός του φιαλιδίου με το χωνί, γιατί υπήρχε κίνδυνος να χυθεί το διάλυμα έξω από το φιαλίδιο και να αχρηστευτεί το δείγμα.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των ηθμών, έγινε διήθηση των διαλυμάτων. Το περιεχόμενο των σωλήνων μεταφέρθηκε στα χωνιά με τους ηθμούς και με τη βοήθεια υδροβολέα ξεπλύθηκε καλά ο σωλήνας πάνω από τον ηθμό. Αφού πέρασε το διάλυμα από τον ηθμό, προστέθηκε ξανά απιονισμένο νερό στους σωλήνες, κυρίως στα τοιχώματά τους και στη συνέχεια μεταφέρθηκε στα ογκομετρικά φιαλίδια μέσω των ηθμών.

Τα ογκομετρικά φιαλίδια συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή, με τη βοήθεια υδροβολέα. Τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε κωνικές φιάλες των 100 ml και ανακινήθηκαν καλά με σκοπό να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Έπειτα τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια, χρησιμοποιώντας ένα μικρό χωνί, πωματίστηκαν και πάνω σ' αυτά γράφτηκε ο αριθμός μητρώου του κάθε δείγματος. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν αργότερα για τον υπολογισμό των διαφόρων στοιχείων

Να σημειωθεί ότι οι αριθμοί μητρώου όλων των διαλυμάτων καταγράφηκαν στο βιβλίο μητρώου του εργαστηρίου φυλλοδιαγνωστικής και στο οποίο καταγράφονται τα στοιχεία του κάθε δείγματος, όπως είδος οργανικού υλικού, ημερομηνία κ.τ.λ. Έτσι, ο αναλυτής μπορεί να ανατρέξει σε αυτό όποτε κριθεί απαραίτητο.

3.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τελικό προϊόν της κατεργασίας ενός δείγματος οργανικών υλικών είναι η παραλαβή ενός stock διαλύματος μέσα στο οποίο περιέχονται διαλυμένα τα στοιχεία που το οργανικό υλικό του συγκεκριμένου δείγματος περιείχε. Στο διάλυμα αυτό προσδιορίστηκαν τα στοιχεία που μας ενδιέφεραν με διάφορες αναλυτικές μεθόδους.

Τα διαλύματα που προέκυψαν συνολικά ήταν 305 και σε αυτά προσδιορίστηκαν τα εξής στοιχεία, ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), φώσφορος (P), κάλιο (K), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni) και μόλυβδος (Pb). Αρχικά δημιουργήθηκαν τα standards διαλύματα όλων των στοιχείων, ώστε να μπορεί να γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου της ατομικής απορρόφησης. Έπειτα έγιναν οι μετρήσεις των στοιχείων. Ο προσδιορισμός των στοιχείων Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni και Pb έγινε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer 2100) (Εικ. 5), ενώ ο προσδιορισμός του K έγινε με φλογοφωτόμετρο. Ο P προσδιορίστηκε με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους φωτός διπλής δέσμης (HITACHI U 2000), με τη μέθοδο του βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου. Προκειμένου οι τιμές των μετρήσεων να είναι μέσα στην κλίμακα των standards, με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση του οργάνου της ατομικής απορρόφησης, έγιναν οι απαραίτητες αραιώσεις στα διαλύματα. Για τον προσδιορισμό των στοιχείων Ca, Mg και K έγιναν αραιώσεις με συντελεστή 196. Οι αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Dilutor 401 της εταιρείας Gilson. Για τον προσδιορισμό του Fe, έγιναν αραιώσεις με συντελεστή 14 στα περισσότερα δείγματα, ενώ υπήρχαν κάποιες εξαιρέσεις σε ελάχιστα δείγματα, τα οποία χρειάστηκαν περαιτέρω αραιώση με συντελεστή 196. Για τον προσδιορισμό των στοιχείων Cu, Mn, Zn, Cr, Ni και Pb δεν χρειάστηκε να γίνει αραιώση, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις για το στοιχείο Mn όπου κάποια διαλύματα εμφάνισαν υψηλές τιμές και χρειάστηκαν αραιώση με συντελεστή 196.



Εικόνα 4. Οργανικά υλικά κατά τη διάρκεια της καύσης τους στην απαγωγό εστία.



Εικόνα 5. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μετά από στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν οι πίνακες 9 (αναφέρεται στα μακροστοιχεία Ca, Mg, P και K) και 10 (αναφέρεται στα μικροστοιχεία Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni και Pb), οι οποίοι παρουσιάζουν την ύπαρξη ή όχι στατιστικά σημαντικών διαφορών των στοιχείων στα οργανικά υλικά και στις τοποθετήσεις του συγκεκριμένου πειράματος. Ο συμβολισμός *** υποδηλώνει ότι η σημαντικότητα είναι μικρότερη από 0,001, ο συμβολισμός ** ότι η σημαντικότητα είναι μεγαλύτερη από 0,001 αλλά μικρότερη από 0,01, ενώ ο συμβολισμός * , ότι είναι μεγαλύτερη από 0,01 αλλά μικρότερη από 0,05. Το ns (non significant difference) σημαίνει όχι στατιστικώς σημαντική διαφορά και αναφέρεται όταν η σημαντικότητα είναι μεγαλύτερη από 0,05.

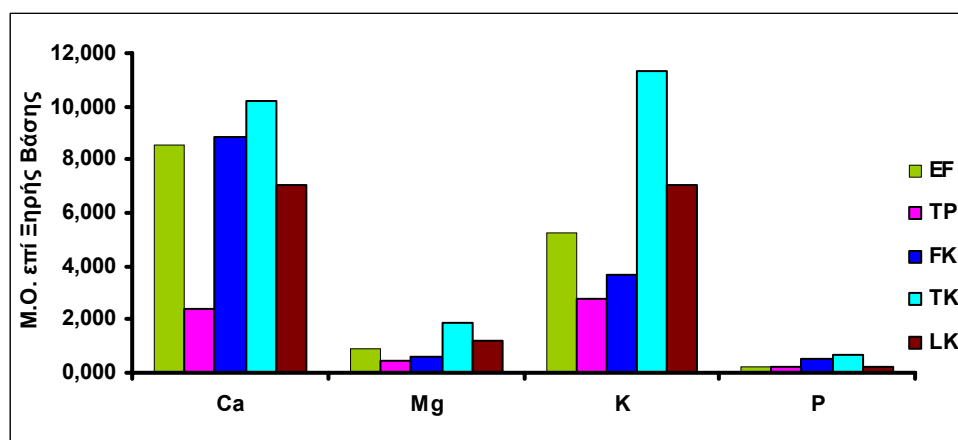
Πίνακας 9. Σημαντικότητες των δεδομένων του πειράματος κατά παρατήρηση (μακροστοιχεία).

Ημέρες δειγματοληψιών	Επεμβάσεις & Τοποθετήσεις	Μακροστοιχεία			
		Ca	Mg	P	K
1	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	ns	ns	***
	OY * T	*	ns	ns	***
10	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	***	ns	ns	***
	OY * T	***	ns	ns	***
20	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	***	ns	***
	OY * T	**	***	ns	***
40	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	**	***	**	***
	OY * T	**	***	*	***
60	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	***	ns	***
	OY * T	***	***	ns	***
90	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	***	*	***
	OY * T	***	***	***	***
120	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	***	***	***
	OY * T	**	***	**	***

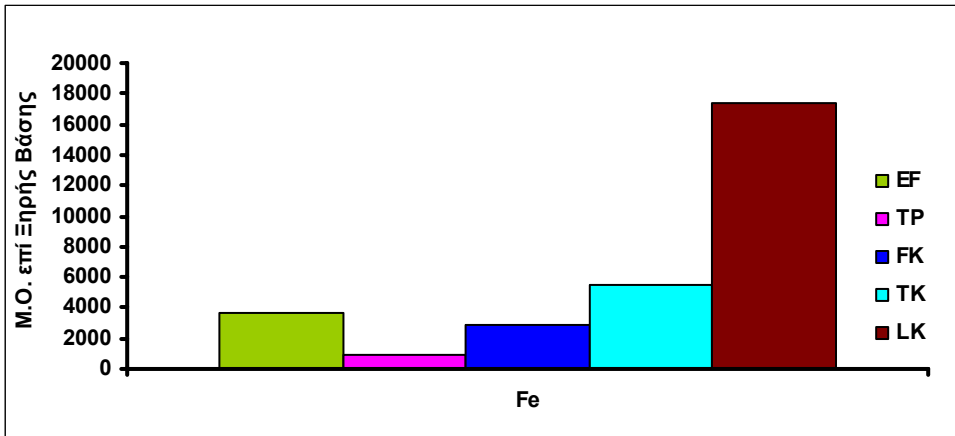
Πίνακας 10. Σημαντικότητες των δεδομένων του πειράματος κατά παρατήρηση (μικροστοιχεία).

Ημέρες δειγματοληψιών	Επεμβάσεις & Τοποθετήσεις	Ιχνοστοιχεία						
		Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb
1	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	***	***	ns	ns	*	ns	***
	ΟΥ * Τ	***	***	ns	*	***	*	ns
10	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	*	ns	ns	ns	***	***
	ΟΥ * Τ	***	ns	ns	ns	ns	***	***
20	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	ns	***	***
	Τοποθέτηση	***	ns	ns	***	ns	ns	ns
	ΟΥ * Τ	***	***	ns	***	ns	ns	ns
40	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	***	***	*	ns	***	***	ns
	ΟΥ * Τ	***	***	ns	ns	***	*	ns
60	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	***	***	***
	Τοποθέτηση	ns	ns	ns	ns	*	**	***
	ΟΥ * Τ	ns	ns	ns	**	ns	***	***
90	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	***	***	-
	Τοποθέτηση	ns	ns	*	ns	*	*	-
	ΟΥ * Τ	ns	*	ns	ns	***	***	-
120	Οργανικό Υλικό	***	***	***	***	**	***	-
	Τοποθέτηση	ns	***	ns	***	***	ns	-
	ΟΥ * Τ	*	***	ns	*	***	ns	-

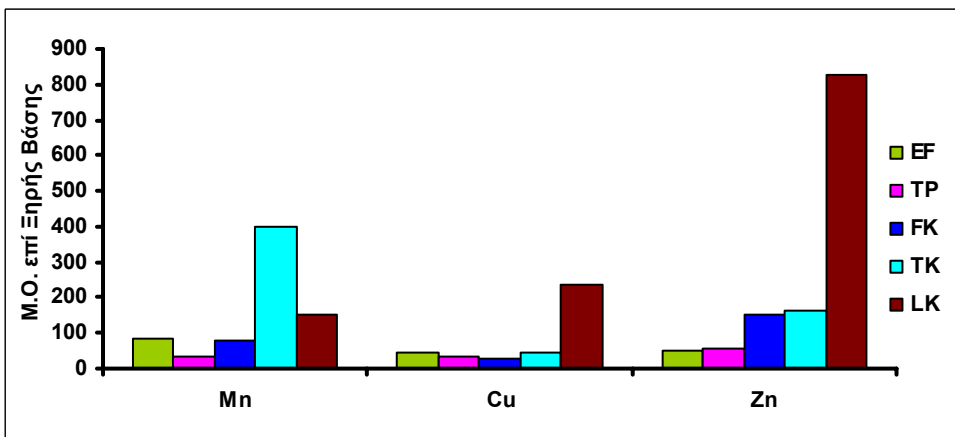
Τα διαγράμματα 1 έως 4, που ακολουθούν, αναφέρονται στις συγκεντρώσεις μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων στα αρχικά οργανικά υλικά, πριν τη τοποθέτησή τους στους σωλήνες του πειράματος. Οι εικόνες 6-8 σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα οργανικά υλικά σε όλες τις δειγματοληψίες, ενώ οι εικόνες 9-11 αναφέρονται στις συγκεντρώσεις των στοιχείων ανάλογα με την τοποθέτηση του οργανικού υλικού μέσα στους σωλήνες.



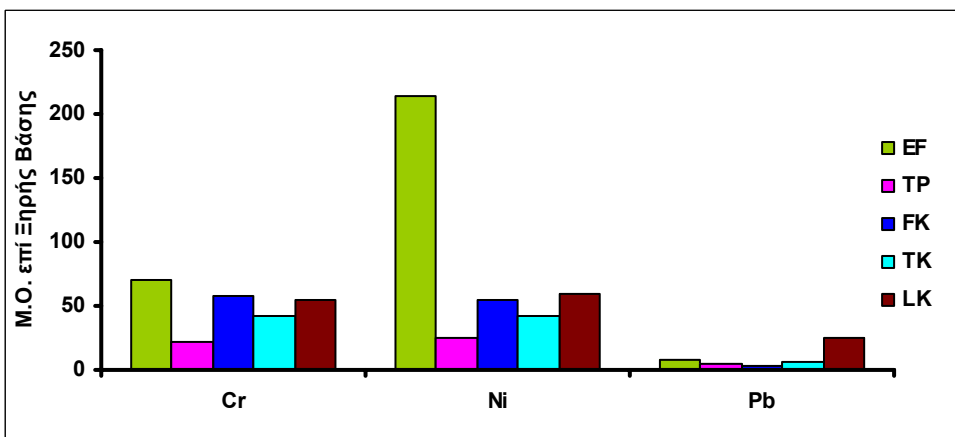
Διάγραμμα 1. Συγκεντρώσεις (%) των μακροστοιχείων Ca, Mg, K και P στα αρχικά οργανικά υλικά.



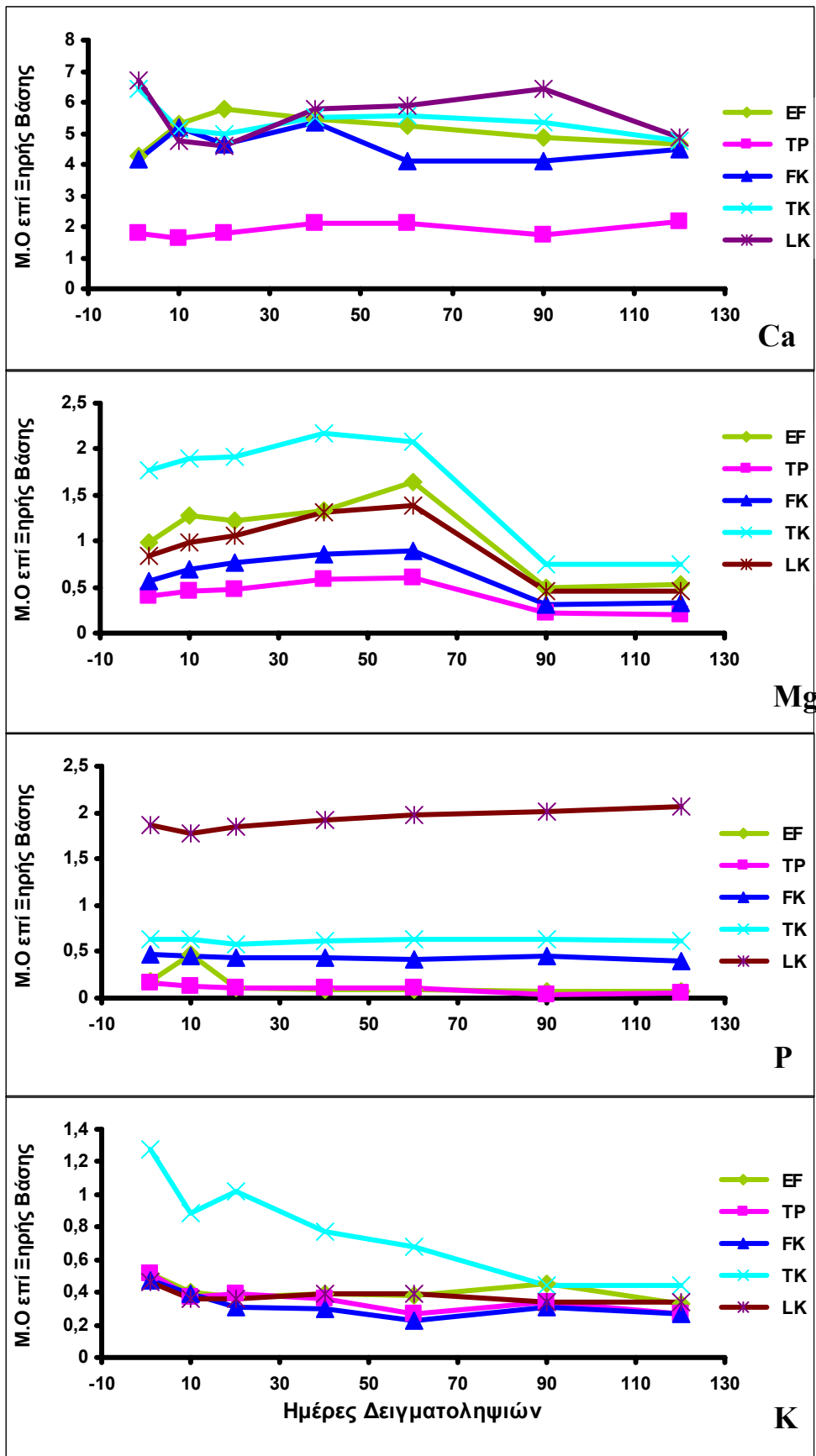
Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις (ppm) του Fe στα αρχικά οργανικά υλικά.



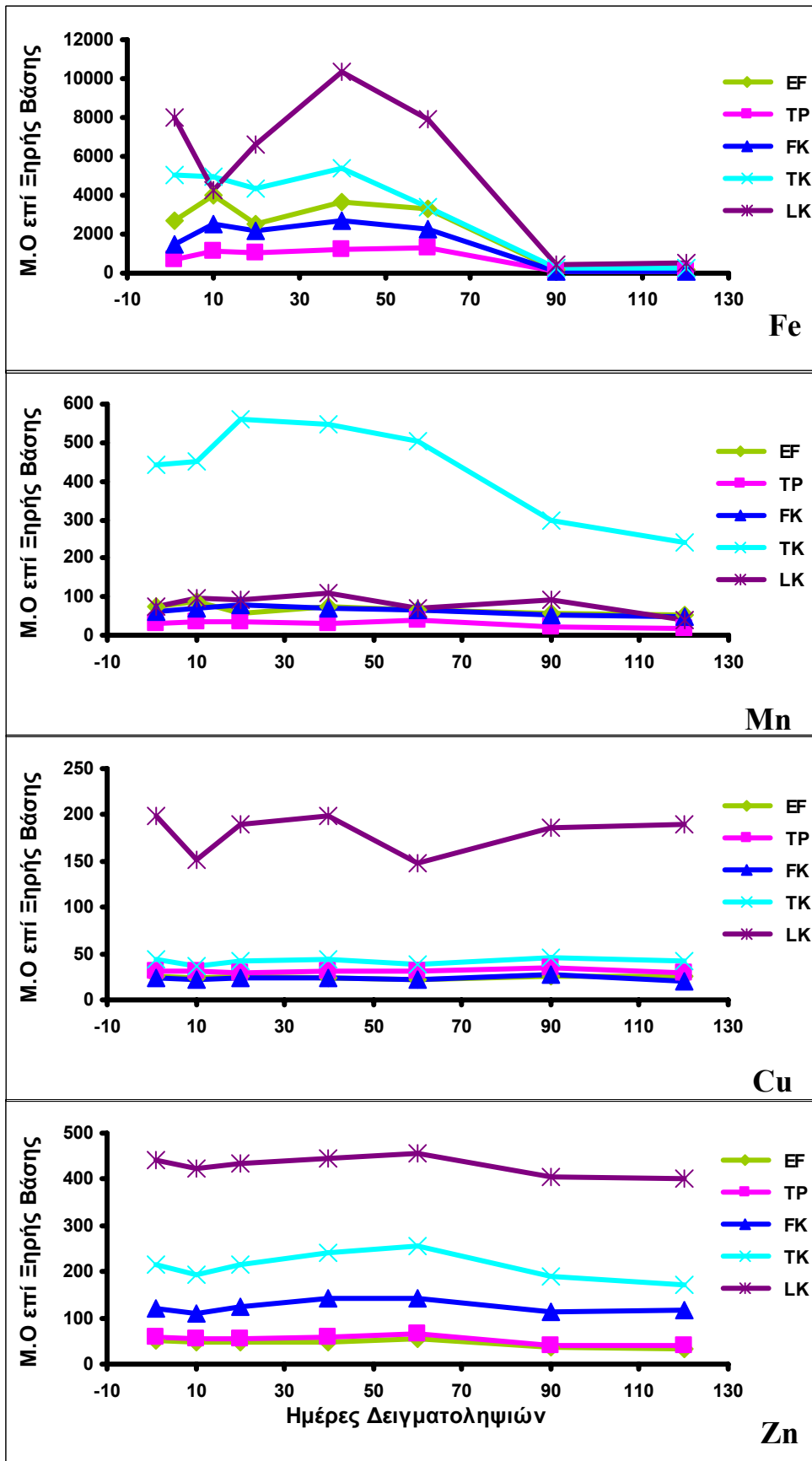
Διάγραμμα 3. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Mn, Cu και Zn στα αρχικά οργανικά υλικά.



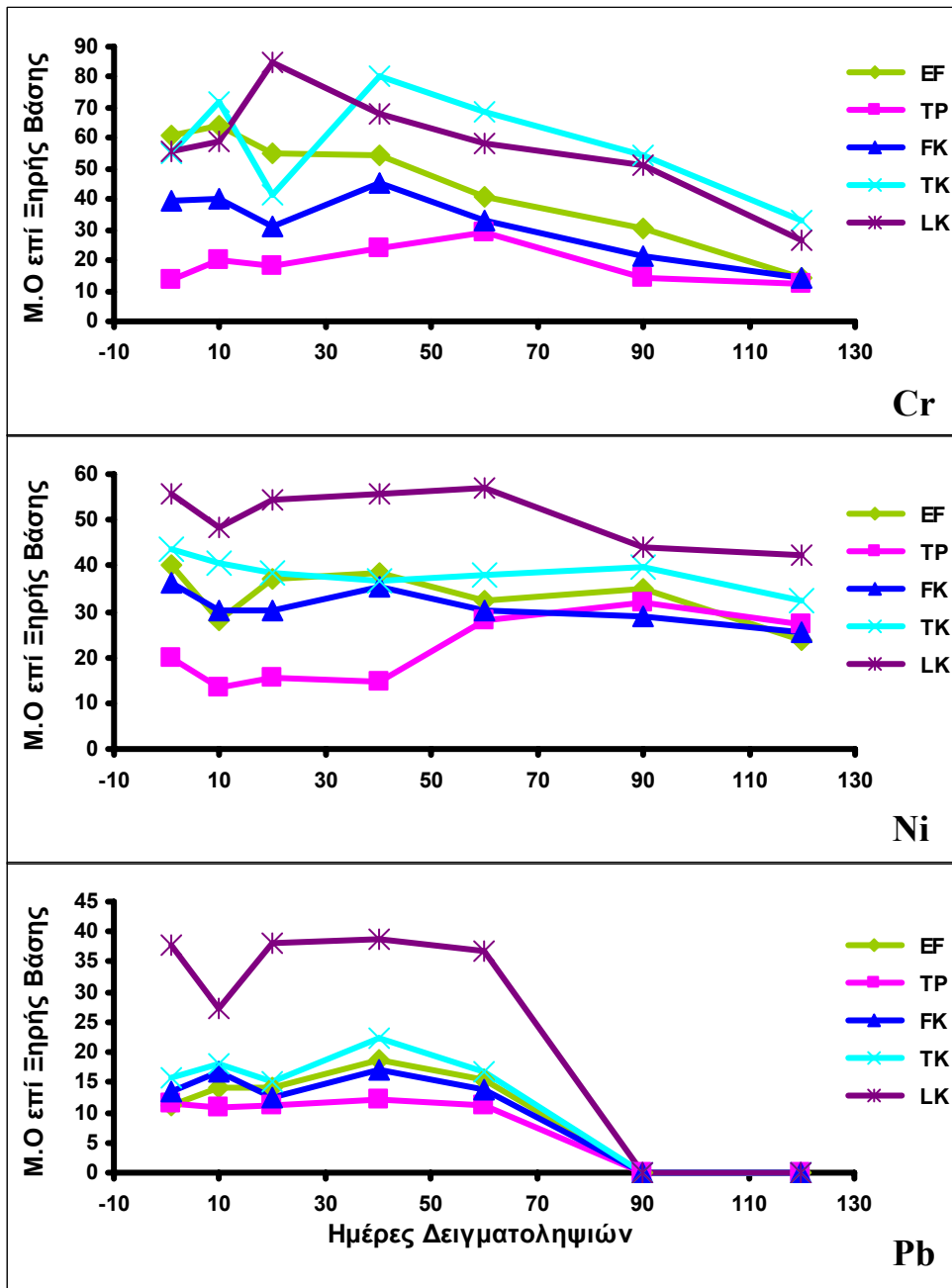
Διάγραμμα 4. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Cr, Ni και Pb στα οργανικά υλικά.



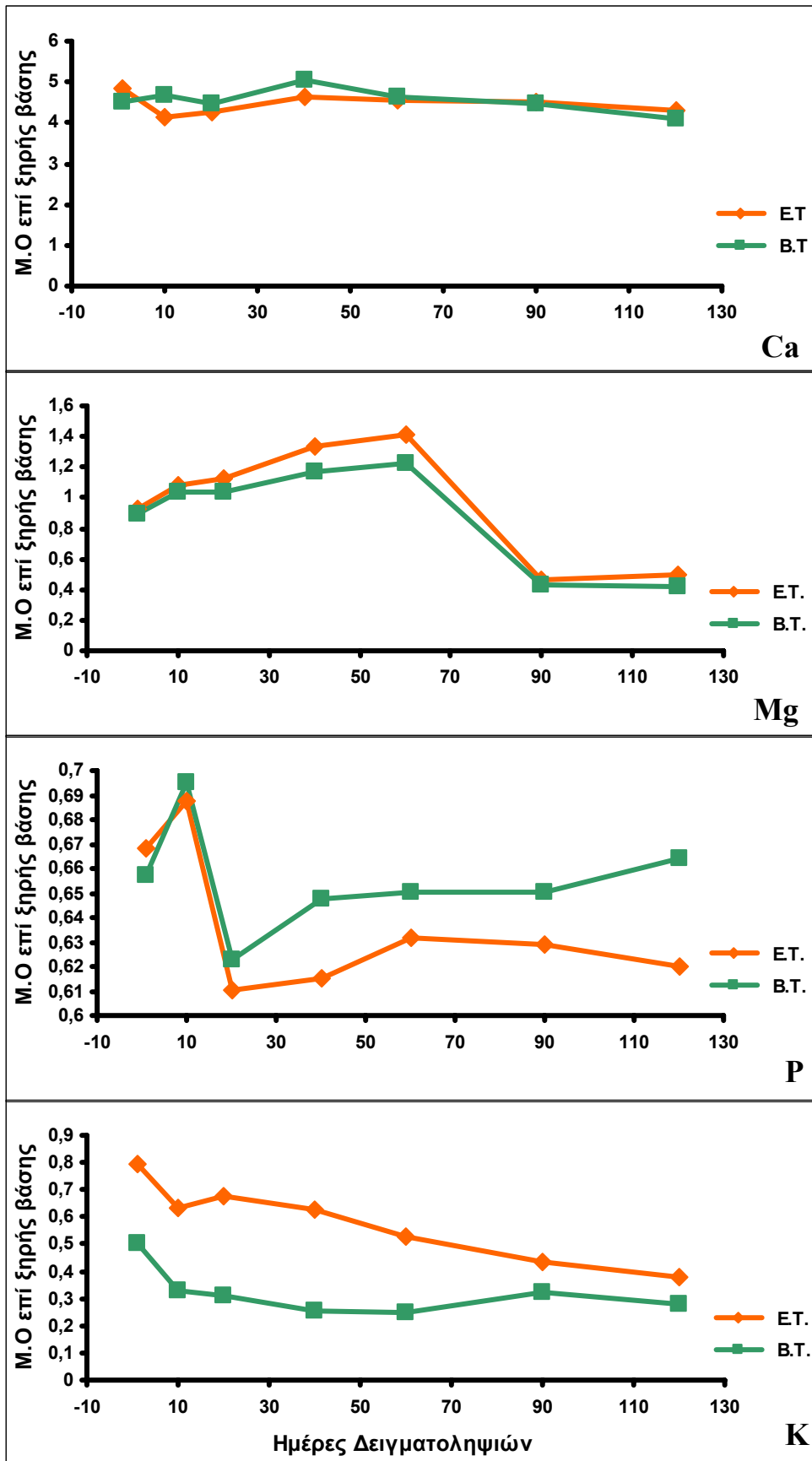
Εικόνα 6. Συγκεντρώσεις (%) των μακροστοιχείων Ca, Mg, P και K στα οργανικά υλικά των δειγματοληψιών του πειράματος.



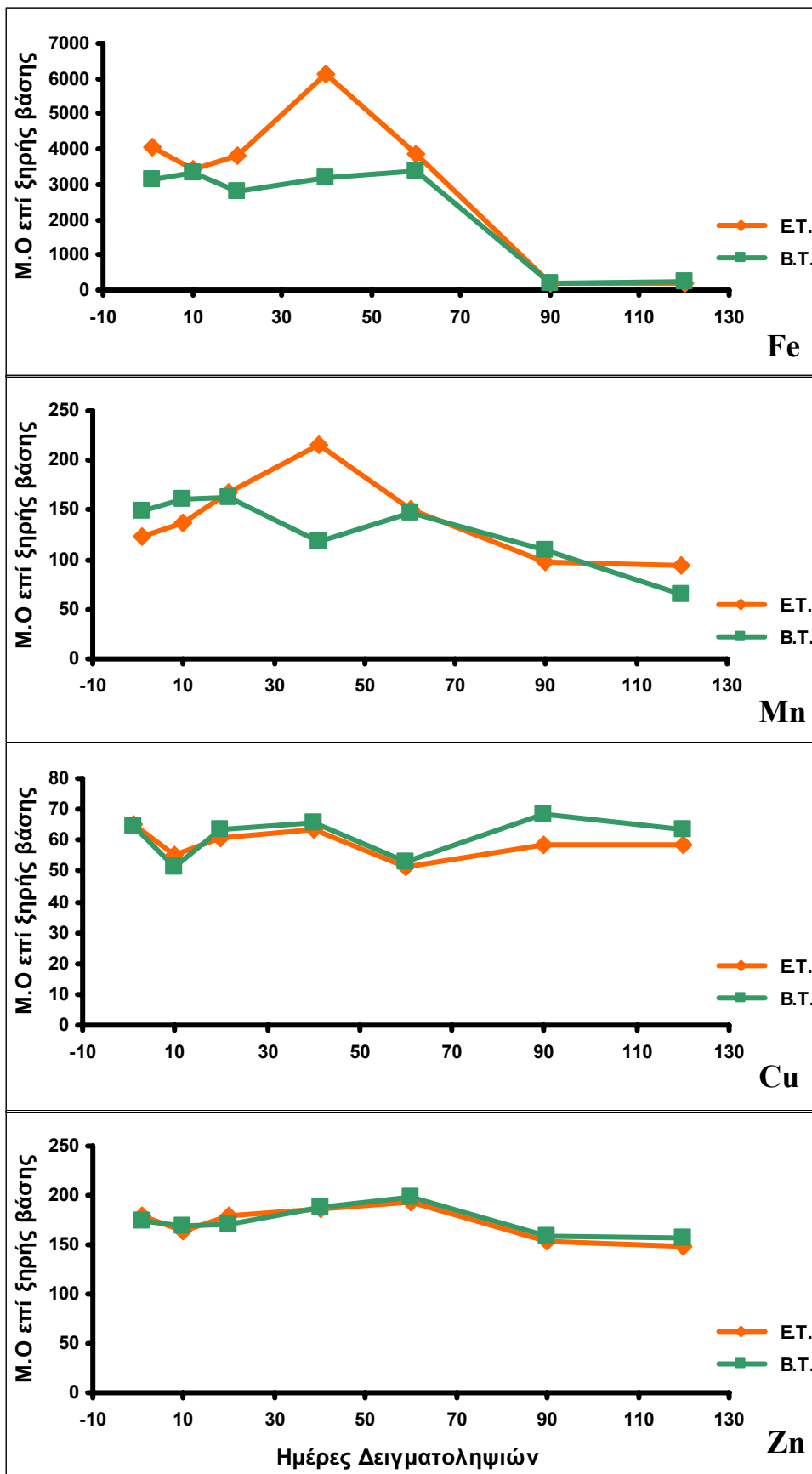
Εικόνα 7. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Fe, Mn, Cu και Zn στα οργανικά υλικά των δειγματοληψιών του πειράματος.



Εικόνα 8. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Cr, Ni και Pb στα οργανικά υλικά των δειγματοληψιών του πειράματος.

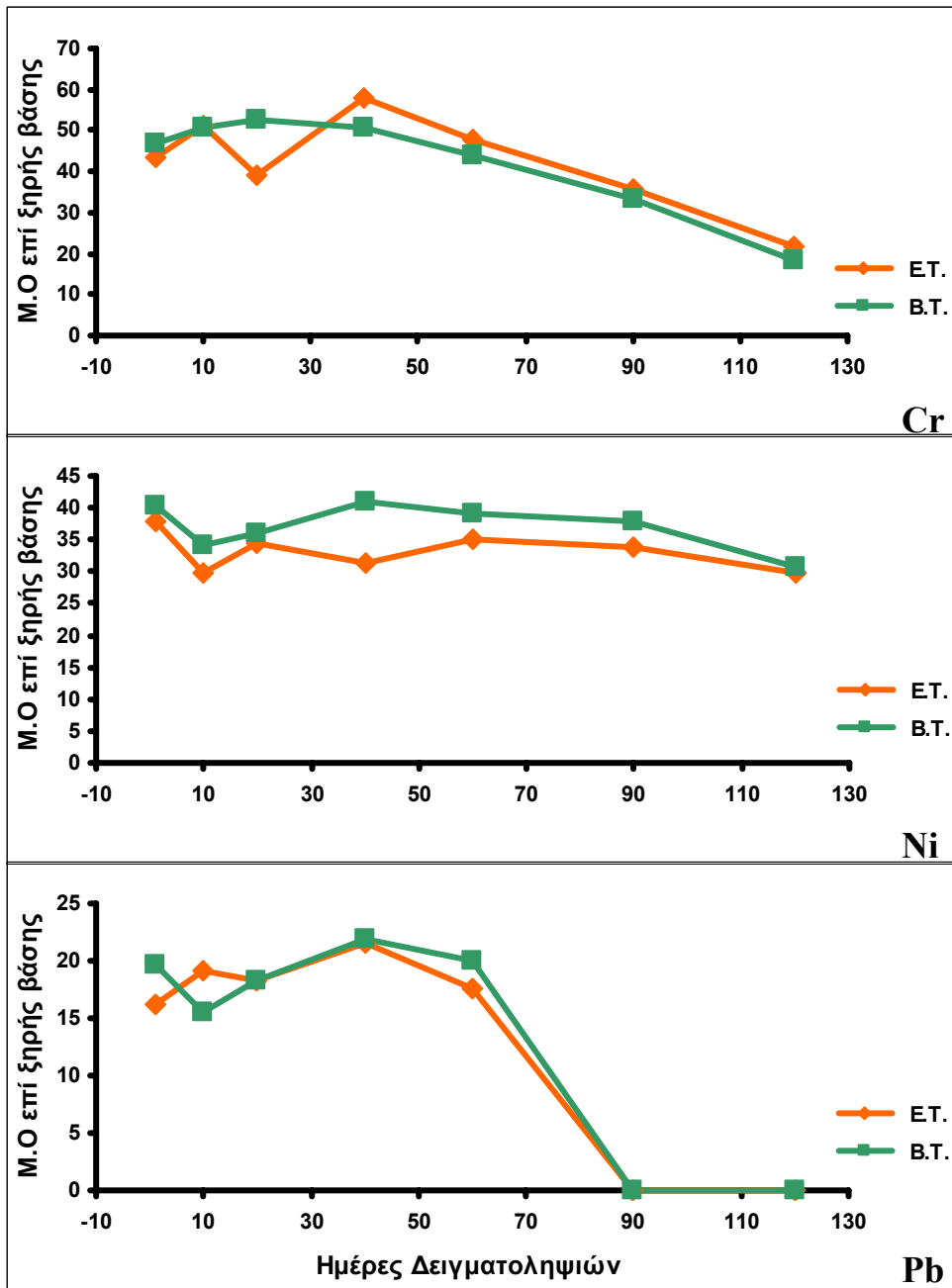


Εικόνα 9. Συγκεντρώσεις (%) των μακροστοιχείων Ca, Mg, P και K στις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών του πειράματος.



Εικόνα 10. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Fe, Mn, Cu και Zn

στις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών του πειράματος.



Εικόνα 11. Συγκεντρώσεις (ppm) των ιχνοστοιχείων Cr, Ni και Pb στις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών του πειράματος.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα είχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις σε στοιχεία όπως φαίνεται στα διαγράμματα 1- 4. Επιλέχθηκαν έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μελέτη της συμπεριφοράς καθενός σε σχέση με την τοποθέτησή του αλλά και τη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων των στοιχείων που μελετήθηκαν, κάτω από τις συνθήκες του πειράματος.

Από τα δεδομένα του πειράματος προκύπτουν ενδείξεις ότι το Ca δεν παρουσίασε στατιστικώς σημαντικές διαφορές όσον αφορά την τοποθέτηση των οργανικών υλικών, ενώ αντίθετα τα οργανικά υλικά εμφάνισαν διαφορές στο επίπεδο 0,001. Για το Mg υπήρξαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές στο επίπεδο 0,001 τόσο στα οργανικά υλικά όσο και στις τοποθετήσεις. Τα στοιχεία P και K παρουσίασαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές στο επίπεδο 0,001 στα οργανικά υλικά, ενώ στο ίδιο επίπεδο κυμάνθηκαν και οι τοποθετήσεις για το K (πίν. 9). Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, όλα παρουσίασαν διαφορές στο επίπεδο 0,001 για τα οργανικά υλικά με ελάχιστες εξαιρέσεις στα στοιχεία Cr και Pb, ενώ σχετικά με τις τοποθετήσεις υπήρξε μεγάλη διαφοροποίηση (πίν. 10).

Το οργανικό υλικό EF (ελαιοπυρήνες και φύλλα ελιάς από διφασικό ελαιουργείο σε αναλογία 1:2) όσον αφορά τα μακροστοιχεία, κυμάνθηκε σε σχετικά υψηλά επίπεδα Ca 4-6 % (εικ. 6), ενώ παρατηρήθηκε αύξηση από την πρώτη έως και την εικοστή ημέρα της δειγματοληψίας και στη συνέχεια μείωση μέχρι και το τέλος των δειγματοληψιών πιθανώς λόγω μετακίνησής του από το οργανικό υλικό προς το έδαφος. Για το στοιχείο Mg παρατηρήθηκε διακύμανση από 0,5 έως 2 % (εικ. 6), αρχικά αυξάνοντας το επίπεδό του μέχρι και την 40^η ημέρα και στη συνέχεια μειώνοντάς το μέχρι και το τέλος. Ο P παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος από 0-0,5 % (εικ. 6), παρουσιάζοντας μόνο μία μικρή αύξηση την δέκατη ημέρα. Για το K παρατηρήθηκαν εξίσου μικρές συγκεντρώσεις 0,3-0,6 % (εικ. 6) με πολύ μικρές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, το Mn, ο Cu και ο Zn (εικ. 7) παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα, χωρίς ιδιαίτερες αυξομειώσεις, ενώ για τα στοιχεία Fe, Cr, Ni και Pb (εικ. 7 & 8) παρατηρήθηκε αύξηση μέχρι και την 40^η ημέρα και στη συνέχεια μειώθηκαν μέχρι και το τέλος των δειγματοληψιών.

Το οργανικό υλικό TP (φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από πυρηνόξυλο) κυμάνθηκε σε σχετικά χαμηλά και σταθερά επίπεδα για τα μακροστοιχεία Ca, Mg και K ενώ ο P παρέμεινε εξαιρετικά χαμηλός σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (εικ. 6). Στα ιχνοστοιχεία Fe, Mn, Cu και Zn παρατηρήθηκαν χαμηλά επίπεδα (εικ. 7), ενώ στα στοιχεία Cr, Ni και Pb (εικ. 8) υπήρξαν υψηλότερες τιμές, οι οποίες είτε παρέμειναν σταθερές (Pb), ή αυξάνονταν (Cr και Ni) μέχρι την 60^η ημέρα και στη συνέχεια είτε μειώνονταν (Cr και Pb) ή αυξάνονταν (Ni) μέχρι το τέλος του πειράματος.

Το οργανικό υλικό FK (πράσινα υπολείμματα από τα φαγητά της λέσχης με κλαδοκάθαρα) παρουσίασε υψηλά επίπεδα Ca 4-6 % με μικρές αυξομειώσεις, ενώ αρκετά χαμηλότερες τιμές σε Mg, P και K (0-1%) μεταξύ των δειγματοληψιών (εικ. 6). Τα ιχνοστοιχεία Fe, Mn και Cu παρέμειναν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, ο Zn παρουσίασε υψηλότερες, αλλά σταθερές τιμές μεταξύ των δειγματοληψιών (εικ. 7), ενώ το Cr, το Ni και ο Pb παρουσίασαν αυξομειώσεις μέχρι και την 40^η ημέρα, ενώ στη συνέχεια μειώθηκαν μέχρι το τέλος των δειγματοληψιών (εικ. 8).

Το οργανικό υλικό TK (φυτικά υπολείμματα τομάτας με προσμίξεις από κληματίδες) παρέμεινε σε σταθερά χαμηλά επίπεδα για το στοιχείο P, το Mg αυξήθηκε μέχρι και την 60^η ημέρα και στη συνέχεια ελαττώθηκε, ενώ το K παρουσίασε μία φθίνουσα πορεία και το Ca κυμάνθηκε σε υψηλότερα επίπεδα με μικρές αυξομειώσεις (εικ. 6). Το στοιχείο Cu παρέμεινε σε σταθερά και χαμηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (εικ. 7), τα στοιχεία Fe, Cr και Pb εμφάνισαν σταθερή μείωση μετά την 40^η ημέρα (εικ. 7 & 8), το Mn αυξήθηκε μέχρι την 20^η ημέρα και μετά μειώθηκε (εικ. 7), ο Zn κυμάνθηκε σε επίπεδα 150-250 ppm (εικ. 7) και το Ni σε 30-45ppm (εικ. 8).

Το οργανικό υλικό LK (λάσπη βιολογικού καθαρισμού) εμφάνισε υψηλές τιμές στο Ca από 4-7 %, ενώ το Mg αυξήθηκε μέχρι την 60^η ημέρα και στη συνέχεια ελαττώθηκε (εικ. 6). Ο P παρουσίασε τιμές περίπου στα 2% , ενώ το K κυμάνθηκε στα 0,2-0,6 % (εικ. 6) σε όλες τις δειγματοληψίες. Όλα τα ιχνοστοιχεία εμφάνισαν υψηλές αυξομειώσεις για το συγκεκριμένο οργανικό υλικό κατά τη διάρκεια του πειράματος (εικ. 7 & 8), ενώ το Mn και ο Zn παρουσίασαν σχετικά σταθερή πορεία (εικ. 7).

Τόσο τα μακροστοιχεία, όσο και τα ιχνοστοιχεία εμφάνισαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές στο επίπεδο 0,001 όσον αφορά τα οργανικά υλικά του πειράματος (πίν. 9 και 10).

Σχετικά με τις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών, όσον αφορά τα μακροστοιχεία, το Ca δεν επηρεάζεται σημαντικά μετά από την 20^η ημέρα και ο P μέχρι και την 90^η ημέρα από τις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών (πίν. 1, εικ. 9). Τα επίπεδα Mg δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές κατά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες, ενώ διαφέρουν στο επίπεδο 0,001 για τις επόμενες και του K διαφοροποιούνται στο επίπεδο 0,001 σύμφωνα με τον πίνακα 1(εικ. 9). Από τα ιχνοστοιχεία, ο Fe δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά μετά την δειγματοληψία της 60^{ης} ημέρας (εικ. 10), ενώ στις προηγούμενες παρουσιάζει διαφορές στο επίπεδο 0,001 (πίν. 10). Ο Cu και ο Zn δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές στις τοποθετήσεις (πίν. 10) και σύμφωνα με την εικόνα 10, παρατηρείται σταθερή η πορεία τους σε όλες τις δειγματοληψίες. Τόσο το Mn όσο και το Ni, παρουσιάζουν την ίδια πορεία σε όλες τις δειγματοληψίες, ενώ διαφοροποίηση υπάρχει κατά το διάστημα από την 20^η έως την 60^η ημέρα (εικ. 10 & 11). Το Cr δεν διαφέρει σημαντικά κατά τις τοποθετήσεις της 10^{ης} και 20^{ης} ημέρας δειγματοληψίας, ενώ ο Pb δεν διαφέρει κατά την 20^η και 40^η ημέρα (πίν. 10). Τα επίπεδα του Cr μειώνονται στην Ε.Τ. και αυξάνονται στην Β.Τ. κατά την 20^η ημέρα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στον Pb την 10^η ημέρα (εικ. 11).

Σχετικά με την αλληλεπίδραση οργανικού υλικού και τοποθετήσεων, παρουσιάζονται στατιστικώς σημαντικές διαφορές στο επίπεδο 0,001 για το K σε όλες τις ημέρες των δειγματοληψιών και για το Mg μετά την 20^η ημέρα δειγματοληψίας, ενώ στις προηγούμενες δεν υπάρχουν διαφορές. Ο P δεν εμφανίζει καμία αλληλεπίδραση κατά τις 20 πρώτες ημέρες και την 60^η ημέρα των δειγματοληψιών, ενώ κατά την 40^η, 90^η και 120^η ημέρα εμφανίζονται διαφορές στο επίπεδο 0,05, 0,001 και 0,01 αντίστοιχα. Για το Ca παρουσιάζεται μεγαλύτερη διαφοροποίηση, όπως φαίνεται στον πίνακα 9. Από τα ιχνοστοιχεία, ο Cu δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντικές διαφορές σε καμία δειγματοληψία καθώς επίσης και ο Fe μετά από την 60^η ημέρα, ενώ στις προηγούμενες εμφανίζει διαφορές στο επίπεδο 0,001. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν διαφορές στα επίπεδα 0,001, 0,01 και 0,05, καθώς επίσης και μη στατιστικώς σημαντικές διαφορές στις ημέρες των δειγματοληψιών, σύμφωνα με τον πίνακα 10.

Μελετώντας τις εικόνες 9-11, οι οποίες αφορούν τις τοποθετήσεις των οργανικών υλικών στους σωλήνες του πειράματος, παρατηρείται μία απότομη πτώση της συγκέντρωσης του Mg κατά την Ε.Τ. και την Β.Τ. μετά την 60^η ημέρα των δειγματοληψιών (εικ. 9). Στον P παρουσιάζεται μία αύξηση κατά το πρώτο

δεκαήμερο, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα η συγκέντρωσή του. Μείωση παρατηρείται και στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων Fe και Mn κατά την Ε.Τ. (εικ. 7), όπως επίσης και στα στοιχεία Cr και Pb στις δύο τοποθετήσεις (εικ. 8) μετά την 40^η ημέρα της δειγματοληψίας. Η μείωση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην απορρόφηση των στοιχείων αυτών από το έδαφος. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Jordão, *et al* (2003), οι οποίοι χρησιμοποίησαν οργανικά υλικά (στερεά αστικά λήμματα, κοπριά βοοειδών και υπολείμματα λαχανικών με κλαδοκάθαρα) σε καλλιέργειες λαχανικών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, με σκοπό να περιγράψουν τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στα εδάφιμα λαχανικά, στα οργανικά υλικά και το έδαφος, παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων Mn, Zn, Cu, Cd και Pb στο έδαφος. Στα οργανικά υλικά, αντίθετα, εμφανίστηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Zn, Pb, Cd, Cu και Ni. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα λαχανικά που εξετάστηκαν, εξαρτήθηκαν από το είδος αυτών, ενώ αξιοσημείωτη είναι η υψηλή συγκέντρωση Pb που σημειώθηκε στο λάχανο και το πράσο.

Σε σταθερά επίπεδα, τόσο κατά την επιφανειακή τοποθέτηση, όσο και κατά την τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος του οργανικού υλικού, παρέμεινε το Ca (εικ. 9) και τα ιχνοστοιχεία Cu, Zn και Ni, σύμφωνα με τις εικόνες 7 και 8. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι τα οργανικά υλικά συγκράτησαν τα στοιχεία αυτά και δεν διέρρευσαν στο έδαφος.

Για το K (εικ. 9), στην επιφανειακή τοποθέτηση παρουσιάστηκε μια συνεχώς φθίνουσα καμπύλη, η οποία αποδεικνύει τη μείωση της συγκέντρωσης του K, λόγω της μη συγκράτησης του από τα οργανικά υλικά. Αντίθετα, η καμπύλη διαφοροποιείται κατά την τοποθέτηση σε στρώμα σε βάθος, εμφανίζοντας ελάττωση της συγκέντρωσης του K μέχρι την 60^η ημέρα, ενώ στη συνέχεια εμφανίζει μικρή αύξηση.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα αρχικά οργανικά υλικά (διαγράμματα 1-4) με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα οργανικά υλικά της πρώτης ημέρας δειγματοληψίας (εικόνες 6-8), παρατηρούνται διακυμάνσεις τόσο στα μακροστοιχεία, όσο και στα ιχνοστοιχεία. Πιο συγκεκριμένα, στο οργανικό υλικό EF παρουσιάστηκε μείωση στη συγκέντρωση του Ca, καθώς και στα ιχνοστοιχεία Fe, Cu, Cr και Ni, στα στοιχεία Mg, K, P, Mn, Zn δεν παρατηρήθηκε καμία διακύμανση, ενώ ο Pb αυξήθηκε ελάχιστα. Το οργανικό υλικό TP δεν παρουσίασε διαφορές στα στοιχεία Ca, Mg, P και Zn, αυξήθηκε σε K, Cu, Mn και Pb, ενώ μειώθηκε στον Fe, το

Cr και το Ni. Το οργανικό υλικό FK αυξήθηκε στα στοιχεία P και Pb, μειώθηκε σε Ca, Fe, Mn, Zn, Cr και Ni, ενώ παρέμεινε σταθερό για τον Cu. Το οργανικό υλικό TK παρουσίασε σταθερές τιμές στα στοιχεία Mg, Fe και Cu, μειώθηκε μόνο στο Ca, ενώ αυξήθηκε στα στοιχεία K, P, Mn, Zn, Cr, Ni και Pb. Τέλος, το οργανικό υλικό LK παρουσίασε μειωμένες συγκεντρώσεις στα μακροστοιχεία Ca και K και στα ιχνοστοιχεία Fe, Mn, Cu και Zn. Αντίθετα, αυξημένες συγκεντρώσεις υπήρξαν για τα στοιχεία P, Cr, Ni και Pb, ενώ σταθερό παρέμεινε το Mg. Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι μεγαλύτερες διακυμάνσεις εμφανίστηκαν στα μακροστοιχεία Ca και K, ενώ από τα ιχνοστοιχεία κυρίως ο Fe, καθώς επίσης και ο Cu, ο Zn, το Ni και ο Pb, παρουσίασαν μεγάλες διαφοροποιήσεις.

Η απότομη μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης κάποιων στοιχείων είναι επίσης πιθανό να οφείλεται στην ποσότητα του νερού που προστέθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος και πριν τη διεξαγωγή κάθε δειγματοληψίας, όμως δεν υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία για κάτι τέτοιο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alloway, B.J. (ed), 1990. Heavy metals in soils, Glasgow, *Blackie*, 1-339.
- Anissian, L., Stark, A., Dahlstrand, H., Granberg, B., Good, V., Bucht, E., 2002. Cobalt ions influence proliferation and function of human osteoblast-like cells, *Acta Orthopaedica Scandinavica*, vol. 73, no. 3, pp. 369-374(6), [Taylor and Francis Ltd.](#)
- Bernstam, L., Nriagu, J., 2000. Molecular aspects of arsenic stress. *J. Tox. Environ. Health B*, 3, 293-322.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 1999. The Nature and Properties of Soils. 12th Edition, Prentice Hall, ISBN 0-13-852444-0.
- Björkhem-Bergman, Linda, Torndal, Ulla-Britta, Eken, Servet, Nyström, Christina, Capitanio, A., Huusfeldt, Larsen, E., Björnstedt, M., Eriksson, L. C., 2005. Selenium prevents tumor development in a rat model for chemical carcinogenesis. *Carcinogenesis*, vol. 26, no. 1, pp. 125-131(7), [Oxford University Press.](#)
- Bucher, J., Hailey, J., Roycroft, J., Haseman, J., Sills, R., Grumbein, S., Mellick, P., Chou, B., 1999. Inhalation toxicity and carcinogenicity studies of cobalt sulfate, *Toxicological Sciences*, vol. 49, no. 1, pp. 56-67(12), [Oxford University Press.](#)
- Burzyński, M., Kłobus, G., 2004. Changes of photosynthetic parameters in cucumber leaves under Cu, Cd, and Pb stress, *Photosynthetica*, vol. 42, no. 4, pp. 481-486(6) [Kluwer Academic Publishers.](#)
- Chen, C.J., Hsueh, Y.M., Lai, M.S., Shyu, M.P., Chen, S.Y., Wu, M.M., Kuo, T.L., Tai, T.Y., 1995. Increased prevalence of hypertension and long term arsenic exposure. *Hypertension*, 25, 53-60.
- Chen, J.C., Wang, C.J., 1990. Ecological correlation between arsenic level in well water and age-adjusted mortality from malignant neoplasms. *Cancer Res.*, 50, 5470-5474.
- Clyne, N., Hofman-Bang, C., Haga, Y., Hatori, N., Marklund, S.L., Pehrsson, S.K., Wibom, R., 2001. Chronic cobalt exposure affects antioxidants and ATP production in rat myocardium, *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, vol. 61, no. 8, pp. 609-614(6), [Taylor and Francis Ltd.](#)
- Craft Elena, Abu-Qare Aquel, Flaherty Meghan, Garofolo Melissa, Rincavage Heather, Abou-Donia Mohamed., 2004. Depleted and natural uranium: Chemistry

- and toxicological effects. [*Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*](#), vol. 7, no. 4, pp. 297-317(21), [Taylor and Francis Ltd.](#)
- Cross, D.P., Ramachandran, G., Wattenberg, E.V., 2001. Mixtures of nickel and cobalt chlorides induce synergistic cytotoxic effects: implications for inhalation exposure modeling, [*Annals of Occupational Hygiene*](#), vol. 45, no. 5, pp. 409-418(10) [Oxford University Press](#).
- Ercal, N., Gurer-Orhan H., Aykin-Burns N., 2001. Toxic metals and oxidative stress Part 1: Mechanisms involved in metal oxidative damage, *Current topics in Medicinal Chemistry*, vol. 1, no. 6, pp. 529-539(12).
- Fergusson, J.E., 1990. The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press. ISBN 8-08-040275-5.
- Friberg, L., Piscator M., Nordberg G.F., Kjellstrom T., 1971. Cadmium in the environment, CRC Press.
- Gaskell, M., Mitchell, J., Smith, R., Koike, S.T., Fouche, C. 2000. Soil Fertility management for organic crops. University of California. Division of Agriculture and Natural Resources. Publication 7249.
- Gee, C., Ramsey, M.H., and Thornton I., 2001. Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites, *Appl. Geochem.*, 16, 1193-1199.
- Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L., Nelson, W.L., 1999. Soil Fertility and Fertilizers – An Introduction to Nutrient Management. 6th edition. Prentice Hall, New Jersey. ISBN 0-13-626806-4.
- Ivanov, V.B., Bystrova, E.I., Seregin, I.V., 2003. Comparative Impacts of Heavy Metals on Root Growth as Related to Their Specificity and Selectivity, [*Russian Journal of Plant Physiology*](#), vol. 50, no. 3, pp. 398-406(9), [Kluwer Academic Publishers](#).
- Jordão C., Cecon P., Pereira J., 2003. Evaluation of metal concentrations in edible vegetables grown in compost amended soil, [*International Journal of Environmental Studies*](#), vol. 60, no. 6, pp. 547-562(16), [Taylor and Francis Ltd.](#)
- Kambata-Pendias, A. and Pendias, H., 1984. Trace elements in soils and plants, *Boca Raton, FL*, CRC Press, 1-380.
- Kitchin, K.T., 2001. Recent advances in arsenic carcinogenesis: Modes of action, animal model systems and methylated arsenic metabolites. *Tox. Appl. Pharmacol.*, 172, 249-261.

- Lacour, M., Zunder, T., Restle, A., Schwarzer, G., 2004. No evidence for an impact of selenium supplementation on environment associated health disorders – a systematic review. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 207, no. 1, pp. 1-13(13), [Urban & Fischer](#).
- Lai, M.S., Hsueh, Y.M., Chen, C.J., Shyu, M.P., Chen S.Y., Kuo, T.L., Wu, M.M., Tai, T.Y., 1994. Ingested inorganic arsenic and prevalence of diabetes mellitus. *Am. J. Epidemiol.*, 139, 484-492.
- Lars, J., 2003. Hazards of heavy metal contamination . *British Medical Bulletin*, vol. 68, no. 1, pp. 167-182(16), [Oxford University Press](#).
- Lindsay, W.L., 1972. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils, in Mortvedt, J.J., Giordano P.M. and Lindsay W.L. (eds.) *Micronutrients in Agriculture* (Madison, Wis.: Soil Sci. Soc. Amer.).
- Liu, J., Reid, R.J., Smith, F.A., 2000. The mechanism of cobalt toxicity in mung beans, *Physiologia Plantarum*, vol. 110, no. 1, pp. 104-110(7), [Blackwell Publishing](#).
- Moles, N.R, Smyth, D., Maher, C.E., Beattie, E.H., Kelly, M., 2004. Dispersion of cerussite-rich tailings and plant uptake of heavy metals at historical lead mines near Newtownards, Northern Ireland, *Applied Earth Science*, vol. 113, no. 1, pp. 21-30(10), [Maney Publishing](#).
- Nannipieri, P., Ascher, J., Ceccherini, M.T., Landi, L., Pietramellara, G., Renella, G., 2003. Microbial diversity and soil functions. *European Journal of Soil Science*, vol. 54, no. 4, pp. 655-670(16), [Blackwell Publishing](#).
- Parveen, G., 2004. Influence of cadmium on penetration of the root-knot nematode, *Meloidogyne incognita* and plant growth parameters of tomato, *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, vol. 37, no. 2, pp. 103-109(7), [Taylor and Francis Ltd](#).
- Seregin, I.V., Kozhevnikova, A.D., Kazyumina, E.M., Ivanov, V.B., 2003. Nickel Toxicity and Distribution in Maize Roots, *Russian Journal of Plant Physiology*, vol. 50, no. 5, pp. 711-717(7), [Kluwer Academic Publishers](#).
- Schoof, R.A., Butcher, M.K., Sellstone, C., Wayne-Ball, R., Fricke, J.R., Keller, V., *et al*, 1995. An assessment of lead absorption from soil affected by smelter emissions, *Environ. Geochem. Health*, 17, 189-199.
- Shevchenko, A., I., Budzanivska, T., Shevchenko, V., Polischuk, D., Spaar., 2004. Plant virus infection development as affected by heavy metal stress, *Archives of*

[Phytopathology and Plant Protection](#), vol. 37, no. 2, pp. 139-146(8) , [Taylor and Francis Ltd.](#)

Shukla, U.C., Singh, J., Joshi, P.C., Kakkar, P., 2003. Effect of Bioaccumulation of Cadmium on Biomass Productivity, Essential Trace Elements, Chlorophyll Biosynthesis, and Macromolecules of Wheat Seedlings, [Biological Trace Element Research](#), vol. 92, no. 3, pp. 257-274(18), [Humana Press](#).

Singh, Vijay K., Mishra, Kamla P., Rani, Reena, Yadav, Virendra S., Awasthi, Sudhir K., Garg, Satyendra K., 2003. Immunomodulation by Lead. [Immunologic Research](#), vol. 28, no. 2, pp. 151-166(16), [Humana Press](#).

Zeng, X., Jin, T., Jiang, X., Kong, Q., Ye, T., Nordberg, G.F., 2004. Effects on the prostate of environmental cadmium exposure – A cross-sectional population study in China, [BioMetals](#), vol. 17, no. 5, pp. 559-566(8), [Kluwer Academic Publishers](#).

Zhu, G., Wang, H., Shi, Y., Weng, S., Jin, T., Kong, Q., Nordberg, G.F., 2004. Environmental cadmium exposure and forearm bone density, [BioMetals](#), vol. 17, no.5, pp. 499-503(5), [Kluwer Academic Publishers](#).

Θεριός, Ι., 1996. Ανόργανη θρέψη και λιπάσματα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Εκδόσεις Δεδούση, ISBN 960-7411-01-3

Καράταγλης, Σ., 1999. Φυσιολογία Φυτών. Εκδόσεις Art of Text, ISBN 960-312-009-X

Κοκολάκη, Κυριακή, 1993. Μετρήσεις στοιχείων σε φύλλα και καρπούς τομάτας για τη διαπίστωση της θρεπτικής κατάστασης. Πτυχιακή διατριβή, ΣΤΕΓ, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου (αρ. πρωτ. 1469).

Παπαγεωργίου, Μελπομένη, 1998. "Πέντε ιχνοστοιχεία που έχουμε ανάγκη", Περιοδικό Vita, τεύχος 10, σελ. 48.

Παπαδάκη, Αναστασία, 2003. Επίδραση εδαφοβελτιωτικών στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα φυτικά μέρη του ραπανιού (*Raphanus sativus*). Πτυχιακή διατριβή, ΣΤΕΓ, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου (αρ. πρωτ. 1492).

Ρουμπελάκη – Αγγελάκη, Καλλιόπη, 2003. Φυσιολογία Φυτών – από το μόριο στο περιβάλλον. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης , ISBN 960-524-168-4.

Σινάνης, Κ., 1997. Σημειώσεις Εδαφολογίας. ΣΤΕΓ, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.

Τσικαλάς, Π., 2003. Θρέψη φυτών – Γονιμότητα εδαφών. ΣΤΕΓ, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.