



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ & ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

---



**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΜΟΛΥΒΔΟ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ  
ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΣΤΗΝ 'ΠΑΛΙΑ' ΚΑΙ 'ΝΕΑ' ΕΘΝΙΚΗ  
ΟΔΟ ΤΟΥ Ν. ΧΑΝΙΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΟΥΣΙΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ**

**ΧΑΝΙΑ 2009**



**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΑΠΟ ΜΟΛΥΒΔΟ ΣΤΗΝ  
‘ΠΑΛΙΑ’ ΚΑΙ ‘ΝΕΑ’ ΕΘΝΙΚΗ ΟΔΟ ΤΟΥ Ν. ΧΑΝΙΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΟΥΣΙΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ**

**Επιβλέπουσα :** Παπαφιλίππáκη Ανδρονίκη (MSc)  
Εργαστηριακός Συνεργάτης

**Επιτροπή Αξιολόγησης :** Δρ Γ Σταυρουλάκης  
Καθηγητής

Μαυροκεφαλίδου Ελένη  
Εργαστηριακός Συνεργάτης

**Ημερομηνία παρουσίασης: 18/5/2009**

**Αύξων Αριθμός Πτυχιáκής Εργασίας : 32**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

1) Βαρέα μέταλλα	
1.1) Εισαγωγή	6
1.1.1) Ρύπανση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα	7
1.1.2) Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων	9
1.1.3) Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος	9
1.1.4) Στην ατμόσφαιρα	10
1.1.5) Στο νερό	13
1.1.6) Στο έδαφος	15
1.1.7) Στα φυτά	17
1.1.8) Επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο	19
1.2) Ο μόλυβδος (Pb) γενικά	19
1.2.1) Φυσικές και χημικές ιδιότητες του μόλυβδου	20
1.2.2) Τοξικότητα μόλυβδου	20
1.2.3) Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του μόλυβδου στο έδαφος	21
1.2.4) Βιοδιαθεσιμότητα του μόλυβδου (Pb) στο έδαφος	21
1.2.5) Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα	22
1.2.6) Ο μόλυβδος στο νερό	22
1.2.7) Ο μόλυβδος στο έδαφος	22
1.2.8) Ο μόλυβδος στα φυτά	23
1.2.9) Επιδράσεις του μόλυβδου στον άνθρωπο	24

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

2) Περιγραφή της περιοχής	25
2.1) Γενικά για την περιοχή Χανίων	25
2.2) Κλίμα της περιοχής	26
2.3) Γεωλογία της περιοχής	27

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

3) Υλικά και μέθοδοι εργασίας	31
3.1) Δειγματοληψία και προετοιμασία εδαφικών και φυτικών δειγμάτων	31
3.2) Εργαστηριακές αναλύσεις	31
3.2.1) Μηχανική ανάλυση εδάφους	31
3.2.1.1) Μέθοδος Βουγιούκου	32
3.2.2) Εκχύλισμα κορεσμού	34
3.2.2.1) Παρασκευή πάστας κορεσμού	34
3.2.3) Προσδιορισμός pH 1:1	35
3.2.4) Οργανική ουσία	36
3.2.4.1) Μέθοδος Walkley-Black	36
3.2.5) Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο	37
3.2.5.1) Μέθοδος του ασβεστόμετρου	38
3.2.6) Αφομοιώσιμος Φώσφορος	39
3.2.6.1) Μέθοδος Olsen	40
3.2.7) Ανταλλάξιμα κατιόντα	41
3.2.7.1) Μέθοδος οξικού αμμωνίου	42
3.2.8) Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K)	45
3.2.8.1) Μέθοδος προσδιορισμού της I.A.K	45
3.2.9) Προσδιορισμός αφομοιώσιμων μορφών μετάλλων με DTPA	47
3.2.10) Προσδιορισμός ολικών μορφών βαρέων μετάλλων	48
3.2.11) Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς	49

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

4) Αποτελέσματα –συζήτηση	50
---------------------------	----

4.1) Μηχανική ανάλυση	50
4.2) Ηλεκτρική αγωγιμότητα	51
4.3) pH 1:1	52
4.4) Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο	52
4.5) Αφομοιώσιμος φώσφορος	53
4.6) Οργανική ουσία	54
4.7) I.A.K.	55
4.8) Ανταλλάξιμα κατιόντα	56
4.8.1) Ανταλλάξιμο νάτριο	56
4.8.2) Ανταλλάξιμο κάλιο	57
4.8.3) Ανταλλάξιμο ασβέστιο	57
4.8.4) Ανταλλάξιμο μαγνήσιο	58
4.9) Ολικές μορφές μόλυβδου στο έδαφος	59
4.10) Αφομοιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων	62
4.11) Ο μόλυβδος στα φυτά	64

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

5) Συμπεράσματα	66
Βιβλιογραφία	67

<b>Παράρτημα Πινάκων</b>	<b>69</b>
--------------------------	-----------

## **Ευχαριστίες**

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται στην καθηγήτριά μου κα.Ανδρονίκη Παπαφιλιππάκη για την συνεχή καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά της στην ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών της πτυχιακής μου εργασίας. Θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Γεώργιο Σταυρουλάκη για τη συνεργασία του, υπεύθυνο του εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Εδαφικών και Υδατικών Πόρων του ΤΕΙ Χανίων Παράρτημα Κρήτης. Ευχαριστώ επίσης τη συνάδελφό μου Σωτηρίου Χριστίνα για τη βοήθειά της στις εργαστηριακές αναλύσεις.

## Πρόλογος

Η εργασία που ακολουθεί έχει ως σκοπό την εκτίμηση της ρύπανσης των εδαφών και των φυτών των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων από το Μόλυβδο. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι του 2007 σε σημεία που βρίσκονται πάνω στην παλιά και στη νέα εθνική οδό, όπου παρατηρείται 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 γίνεται αναφορά στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα στο νερό, στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στα φυτά και ακολουθεί αναλυτική αναφορά για τον μόλυβδο και τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της περιοχής των Χανίων με στοιχεία μορφολογικά, γεωλογικά, μετεωρολογικά καθώς και στατιστικά.

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 το Μόλυβδο.

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.

## **ASSESSMENT OF LEAD CONTAMINATION IN THE NEW AND OLD ROADSIDE SOILS AND PLANTS FROM CHANIA CITY**

### **Abstract**

The aim of this study was to evaluate the Pb pollution in soils and plants from the "old" and "new" highway of Chania Prefecture. The sampling was carried out in the summer of 2007. The analytical part of the study was carried out in the Laboratory of Water and Soil Resources Quality Control of Technological Educational Institute of Crete.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> Βαρέα μέταλλα

### 1.1 Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν.

Έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του Fe, όπως Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Cr, κ.α. και πυκνότητα (d) μεγαλύτερη από 5 g / cm<sup>3</sup>.

Σε μικρή ποσότητα εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος.

Ο πίνακας 1 που ακολουθεί αναφέρεται σε κάθε ένα από τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία για την παραγωγή προϊόντων.

**Πίνακας 1.** Χρήσεις μετάλλων σε βιομηχανική δραστηριότητα

Μέταλλα	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα-ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί, κεραμικά, βυρσοδεψία.
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία.
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί-χαρτοπολτός.
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά.
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά.
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα.
Υδράργυρος (οργανικός)	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανα εντομοκτόνα.
Υδράργυρος (ανόργανος)	Ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί-χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα-πετρελαίου.
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί-χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού.
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής.
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, πολυμερή, επιμεταλλώσεις.

### 1.1.1 Ρύπανση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα

Το περιβάλλον εκφράζει τις κλιματολογικές συνθήκες, τη σύσταση της ατμόσφαιρας και της υδρόσφαιρας καθώς και την κατάσταση των πετρωμάτων και των εδαφών της γεώσφαιρας.

Με την εξελικτική πορεία της ανθρωπότητας σημειώνονται συνεχείς μεταβολές στο περιβάλλον, πολλές από τις οποίες είναι ωφέλιμες ενώ άλλες είναι καταστρεπτικές (π.χ. η ρύπανση του περιβάλλοντος).

Ως ρύπανση μπορεί να χαρακτηριστεί κάθε απόκλιση από τη φυσική σύσταση του νερού, του αέρα και του εδάφους που μπορεί να έχει βλαπτικές συνέπειες στη ζωή των ανθρώπων, των ζωικών ή φυτικών οργανισμών, καθώς και στα υλικά που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος. Μια από τις μορφές ρύπανσης είναι οι ανόργανες ενώσεις οι οποίες περιλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα. ([www.heavy-metals.com](http://www.heavy-metals.com)).

Τα σπουδαιότερα βαρέα μέταλλα είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το αρσενικό (As) και το θάλλιο (Tl). Ο υδράργυρος εισέρχεται στο περιβάλλον από την καύση του άνθρακα, του πετρελαίου ή ορισμένων στερεών αποβλήτων. Η ρύπανση του αέρα, του εδάφους και του νερού από κάδμιο προέρχεται κυρίως από τις βιομηχανίες επεξεργασίας χαλκού, χρωμάτων και πλαστικού.

Το θάλλιο προέρχεται από τσιμεντοβιομηχανίες, ενώ ο μόλυβδος από βιομηχανίες μπαταριών.

Οι χημικοί επιμολυντές εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα μέσω των γεωργικών εδαφών, που ως βασικό δομικό στοιχείο των αγροσυστημάτων, είναι ο τελικός αποδέκτης των διφαινυλίων, των διοξινών και των βαρέων μετάλλων. Οι διοξίνες συσσωρεύονται στα χωράφια μετά από καύση διαφόρων ουσιών ή απευθείας από απόβλητα βιομηχανιών. Βιομηχανίες εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων, πλαστικών, χρωμάτων κ.α. παράγουν χημικούς επιμολυντές μέσω κάποιων διεργασιών. Οι ουσίες αυτές εναποτίθενται απευθείας στα χωράφια ή μεταφέρονται σε αυτά από την ατμόσφαιρα μέσω του βρόχινου νερού ή με τη μεταφορά μολυσμένου χώματος με τον αέρα. Στο έδαφος οι χημικές ουσίες κινούνται προς τον υδροφόρο ορίζοντα, όπου βρίσκονται οι ρίζες των φυτών. Μέσω του ριζικού συστήματος τα φυτά προσλαμβάνουν νερό και θρεπτικά συστατικά από το έδαφος παίρνοντας παράλληλα και διοξίνες ή βαρέα μέταλλα. Έτσι, οι χημικές ουσίες περνάνε σε καλλιεργούμενα φυτά, αλλά και σε ζώα που τρέφονται με μολυσμένο χορτάρι. Με αυτό τον τρόπο οι διοξίνες και τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στα λαχανικά, τα φρούτα, το κρέας και τα γαλακτοκομικά προϊόντα. ([www.food-info.gr](http://www.food-info.gr)).

Επιπλέον, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση. Το πιο γνωστό παράδειγμα τέτοιας περιβαλλοντικής ρύπανσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία μεταξύ 1932-55.

Από το 1932 τα λύματα που περιείχαν υδράργυρο απελευθερώνονταν από τις εργασίες χημικών ουσιών Chisso στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Ο υδράργυρος συσσωρεύεται στα πλάσματα της θάλασσας και οδηγεί σε δηλητηρίαση του πληθυσμού από τον υδράργυρο. Το 1952, τα πρώτα κρούσματα της δηλητηρίασης υδραργύρου εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία, προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο. Συνολικά 500 μοιραία περιστατικά καταγράφηκαν στη δεκαετία του '50. Από τότε, η Ιαπωνία έχει τους πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους στο βιομηχανοποιημένο κόσμο και η ασθένεια είναι γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα. ([www.tanea.gr](http://www.tanea.gr)).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα όπως Cd, As, Hg, Pb, Zn, Ni και άλλα, είναι ένα σημαντικό πρόβλημα της σύγχρονης εποχής. Οφείλεται στην ανθρωπογενή διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας με συνέπεια, μεταξύ άλλων, την κινητοποίηση και την ανακατανομή τοξικών στοιχείων τα οποία μπορεί τελικά να επιβαρύνουν το έδαφος και τα νερά και να εισαχθούν στην τροφική αλυσίδα. Τα 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 βιο-γεωχημικούς κύκλους.



Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του 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, π.χ. από τη μόλυνση του πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μόλυβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στον 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. Τα βαρέα μέταλλα στον οργανισμό με την κυκλοφορία του αίματος εισέρχονται στα κύτταρα και είναι ιδιαίτερα τοξικά για τα θερμόαιμα ζώα και τον άνθρωπο προκαλώντας δηλητηριάσεις, συνήθως χρόνιες λόγω της αθροιστικής τους δράσης.(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 καρκινογένεσις.(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 βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει η αύξηση της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις (των βαρέων μετάλλων) συσσωρεύονται στα έμβια όντα αθροιστικά 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 ένα 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)

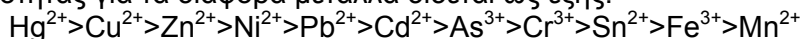
Οι προσδιορισθείσες μέσες συγκεντρώσεις για τον μόλυβδο κυμαίνονται από  $< 0,1 \text{ ng/g}$  έως  $286,5 \text{ ng/g}$ . Οι υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις του μόλυβδου παρατηρούνται στις κατηγορίες των μαλακίων και καρκινοειδών και των φυλλωδών λαχανικών, στα οποία οι υψηλότερες συγκριτικά τιμές εντοπίζονται σε μαιντανό, σπανάκι και μαρούλι, πάντοτε εντός των νομοθετικών ορίων. Σε μεμονωμένα δείγματα από φρέσκα κρεμμύδια, καρότα και πράσινες πιπεριές, οι προσδιορισθείσες τιμές μόλυβδου εντοπίστηκαν πλησίον της μέγιστης τιμής ανοχής ( $0,1 \text{ mg/kg}$ ), ενώ υπερβάσεις αυτής παρατηρήθηκαν σε μεμονωμένα δείγματα από κολοκύθια, μελιτζάνες, φρέσκα φασολάκια, αγκινάρες και ντομάτες.

Οι χαμηλότερες μέσες τιμές μόλυβδου παρατηρούνται στις κατηγορίες των γαλακτοκομικών και των φρούτων.

Από υπολογισμούς που έχουν στόχο τον προσδιορισμό των ποσοτήτων του pb 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.

### 1.1.2 τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα δίδεται ως εξής:



Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού.

Η τοξικότητα μπορεί να εκφραστεί ως νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις), επιδράσεις στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα, στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού, στην αναπαραγωγή, στην τερατογένεση και καρκινογένεση.

Ο άνθρωπος κινδυνεύει μέσω κατανάλωσης τροφής θαλάσσιας προέλευσης, πλούσιας σε βαρέα μέταλλα. (Kabata- Pendias and Pendias, 1992).

Στη θάλασσα τα βαρέα μέταλλα είτε καθιζάνουν ως δυσδιάλυτα άλατα ή σύμπλοκα, είτε προσροφώνται στην επιφάνεια του φυτοπλαγκτόν ή ενώσεων με σωματιδιακή μορφή, όπως ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και τελικά καθιζάνουν, είτε απορροφώνται από διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς.

### 1.1.3 Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά και στερεά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μεταφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως pH, σκληρότητα, φαινόμενα συνδυασμένης δράσης και παρουσία διαφόρων φυσικών οργανικών συστατικών. Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση. Επίσης η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μεταβληθεί παρουσία φυσικών οργανικών ουσιών όπως είναι τα χουμικά οξέα, τα οποία προέρχονται κυρίως από την αποικοδόμηση φυτικών οργανισμών. Τα χουμικά οξέα είναι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις με αλκυραρωματικές και αλειφατικές δομές και ομάδες αμινοξένων, καρβονυλίων, καρβοξυλίων και υδροξυλίων.

Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα στις καρβοξυλικές και υδροξυλικές τους ομάδες, μεταβάλλοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων. Για την επίδραση της συμπλοκοποίησης στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων, έχουν γίνει πολλές μελέτες χρησιμοποιώντας διάφορους συμπλοκοποιητές όπως είναι το ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), το diethylenetriaminopentaacetic acid (DTPA) και τα χουμικά και φουλβικά οξέα.

Από τη μελέτη της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στο φωτοβακτήριο *V. Fischeri* παρουσία των συμπλοκοποιητών EDTA και DTPA, βρέθηκε ότι η τοξικότητα του μόλυβδου και του ψευδαργύρου μειώθηκε αισθητά λόγω συμπλοκοποίησης των βαρέων μετάλλων, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην τοξικότητα του χαλκού, του καδμίου και του υδραργύρου. Σε παρόμοια μελέτη με τα οστρακόδερμα *Daphnia magna*, παρατηρήθηκε μείωση της τοξικότητας του χαλκού, του ψευδαργύρου και του καδμίου παρουσία των συμπλοκοποιητών EDTA και DTPA, με εξαίρεση τον υδράργυρο του οποίου η τοξικότητα παρουσίασε μικρή αύξηση. (Μήτσιος, 2004).

Τα χουμικά οξέα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς είναι ουσίες που απαντώνται στη φύση, όπου δημιουργούν σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα. Η τοξικότητα του καδμίου και του χρωμίου μελετήθηκε στο οστρακόδερμο *Daphnia pulex* παρουσία χουμικών οξέων σε συγκεντρώσεις από 0,5 έως 50 mg/L και παρατηρήθηκε μείωση της τοξικότητας του καδμίου ανάλογα με τη συγκέντρωση των χουμικών, ενώ δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στην τοξικότητα του χρωμίου. Επίσης από μελέτες τοξικότητας και βιοσυσσώρευσης του χαλκού και του καδμίου στα οστρακόδερμα *Daphnia magna*, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη χουμικών οξέων στα διαλύματα των μετάλλων είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοξικότητας μόνο στην περίπτωση του χαλκού, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση στην τοξικότητα του καδμίου. Ωστόσο, η προσθήκη των χουμικών οξέων δεν έδειξε να επηρεάζει τη βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων. Η επίδραση των χουμικών οξέων στην τοξικότητα του χαλκού έχει μελετηθεί περισσότερο από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, λόγω των ισχυρών συμπλόκων που σχηματίζει με τα χουμικά οξέα, όπου στις περισσότερες περιπτώσεις έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοξικότητάς του. Οι μηχανισμοί συμπλοκοποίησης των βαρέων μετάλλων παρουσία χουμικών οξέων και οι αλλαγές που παρατηρούνται στην τοξικότητά τους είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθούν. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα για την κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης των βαρέων μετάλλων με τα χουμικά οξέα, καθώς επίσης και για την πρόβλεψη της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα συμπλοκοποίησης. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τα μοντέλα βιοτικής σύνδεσης (Biotic Ligand Models), με τα οποία προβλέπεται η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων σε ένα υδατικό σύστημα, με βάση διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος, όπως η φάση των βαρέων μετάλλων, το pH, η σκληρότητα και η παρουσία φυσικών οργανικών ουσιών. (Μήτσιος, 2004).

#### **1.1.4 Στην ατμόσφαιρα**

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' ό τι 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 ηφαίστεια (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).

Τον τελευταίο αιώνα, η ανάπτυξη της εκβιομηχάνισης, 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 ελάττωση 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 περισσότερες σοβαρές επιπτώσεις. (William J. Makofske, Eric F. 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, Hasset and Banwart 1992, 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:

### **Πίνακας 2.** Φυσικές πηγές-κατηγορίες εκπομπών (Τσέζος Μ., 2001)

- Επιφάνεια ωκεανών. Σταγονίδια που περιέχουν διάφορα άλατα από επίδραση του ανέμου την 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 3.** Ανθρωπογενείς πηγές-κατηγορίες εκπομπών (Τσέζος Μ., 2001)

- 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 οξειδωση αερίων  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  αντίστοιχα).

Τα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του μόλυβδου, εκπέμπονται στα αέρια καύσης 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 μόλυνση του περιβάλλοντος όπου διατίθενται.

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.α.

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/μεταλλαξιγόνα), οι διοξίνες και τα φουράνια κ.α.

(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 τις βιομηχανικές πηγές, π.χ. χυτήρια). (Σαμαρά Κ. και Κωνσταντίνου 2002).

Γενικά, διακρίνουμε τρεις κατηγορίες (3 κλάσματα) αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη χημική τους σύσταση και την επικινδυνότητά τους: τα TSP (ολικά αιωρούμενα σωματίδια), τα PM<sub>10</sub> (εσπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια) και PM<sub>2,5</sub> (αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια). Τα τελευταία περιλαμβάνουν σωματίδια που μπορούν να διεισδύσουν βαθιά στο αναπνευστικό σύστημα και να αποτεθούν στους τερματικούς βρόγχους και τις πνευμονικές κυψελίδες. Η πρόσφατη περιβαλλοντική νομοθεσία (Οδηγία 1999/30/EC) καθορίζει όρια ποιότητας αέρα για τα εσπνεύσιμα σωματίδια με προθεσμία πλήρους εφαρμογής την 1/1/2005. Τα όρια αυτά περιλαμβάνουν μια 24-ωρη τιμή (50 μg/m<sup>3</sup>) που δεν επιτρέπεται να ξεπεραστεί για περισσότερες από 365 ημέρες το χρόνο και το ετήσιο όριο (40μg/m<sup>3</sup>). Με την ίδια οδηγία αναπροσαρμόζεται το όριο για τον ατμοσφαιρικό μόλυβδο (500 ng/m<sup>3</sup> ως μέση ετήσια τιμή). Επιπλέον, με την προς ψήφιση 4<sup>η</sup> θυγατρική οδηγία προτείνονται όρια και για άλλα επικίνδυνα συστατικά των PM<sub>10</sub>, όπως τα τοξικά μέταλλα (Cd), νικέλιο (Ni), αρσενικό (As), υδράργυρο (Hg) και το καρκινογόνο Β[α]Ρ. Τέλος, όρια ποιότητας αέρα για τα επικίνδυνα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων προτείνονται και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας.

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των ιχνοστοιχείων, κυρίως των βαρέων μετάλλων, συνεισφέρει στην ρύπανση όλων των συστατικών της βιόσφαιρας (νερά, έδαφος, φυτά).

Αυτή η εναπόθεση έχει υπολογιστεί 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)).

### 1.1.5 Στο νερό

Το νερό είναι πολύ σημαντικό στοιχείο για τη ζωή, είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες αποσάθρωσης πετρωμάτων και σχηματισμού ιζημάτων. Ιδιότητες νερού: 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 προσαρμοστούν 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 βαθμών Κελσίου. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, δηλαδή ότι ο ίδιος όγκος νερού έχει το μεγαλύτερο βάρος στους 3,94 βαθμούς 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>).

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.

Οι πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων 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. Οι ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων οφείλονται κυρίως στις μεταλλουργικές δραστηριότητες, στις βιομηχανίες και τα αστικά λύματα. Τα κυριότερα ιχνοστοιχεία-μέταλλα που ρυπαίνουν με την παρουσία τους τα ύδατα είναι τα ακόλουθα: As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Se, Sr & Zn.

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, 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](http://www.greenpage.gr)).

Τα βαρέα μέταλλα είναι όσα έχουν πυκνότητα τουλάχιστον πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτήν του νερού. Ιδιαίτερα επικίνδυνα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το χρώμιο. Ο μόλυβδος και ο υδράργυρος δημιουργούν ενώσεις που ονομάζονται σουλφίδια, όταν συναντούν τα πολύτιμα για τον άνθρωπο ένζυμα, δεν τα αφήνουν να δράσουν όπως πρέπει. Ο υδράργυρος και ο μόλυβδος έχουν την τάση να συσσωρεύονται στον οργανισμό και αν είναι σε ποσότητες μεγαλύτερες από αυτές που μπορεί να αποβάλλει κάθε μέρα το σώμα μας, τότε τα υπολείμματα δρουν στον εγκέφαλο αρκετά ύπουλα, αφού εμφανή συμπτώματα γίνονται αντιληπτά μετά από 15 ημέρες αφότου άρχισε η δράση τους. Τέτοια συμπτώματα είναι η απώλεια της αίσθησης της ισορροπίας, της όρασης και της ακοής. Επίσης υπάρχουν ελαφρά μέταλλα, όπως το βηρύλλιο, με τις αυξημένες ποσότητες που τα συναντάμε καθημερινά, έγιναν πλέον επικίνδυνα για την υγεία, ενώ το αρσενικό που δεν είναι καν μέταλλο, επίσης μπλοκάρει τη δράση των ενζύμων και είναι καρκινογόνο. (Brundin and Selinus, 1987).

Όσον αφορά κάποιες ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων στην υδρόσφαιρα είναι:

- 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 μόλυβδου 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 στη θάλασσα.

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 εκρών κ.λ.π.).(Ζανάκη Κ.2001).

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.(Κελεπέρτζης Α.).

#### 1.1.6 Στο έδαφος

Το επιφανειακό έδαφος είναι ένα σύμπλοκο μίγμα ανόργανων υλικών, οργανικής ύλης που αποσυντίθεται ή σχηματίζει σύμπλοκα χουμικά οξέα, νερού, αέρα και ζωντανών μικροοργανισμών. Τα εδάφη είναι ένα ανοιχτό περιβαλλοντικό τμήμα που βρίσκεται σε συνεχή ανταλλαγή με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.(Σινάνης Κ.2003).

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

**(α) 0- ορίζοντας:** ανώτατο στρώμα εδάφους με φυτά, οργανικά υπολείμματα, πεσμένα φύλλα δέντρων 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, ο 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:** βραχώδες έδαφος (bedrock) που δεν επηρεάζεται από διάβρωση.

Η σύσταση των εδαφών είναι αποτέλεσμα του μίγματος των ανόργανων και οργανικών υλικών, του μεγέθους των σωματιδίων, της οργανικής ύλης που ενσωματώθηκε με τη βιοαποικοδόμηση, του αέρα και του νερού που έχει εγκλωβισθεί στο έδαφος. Τα εδάφη συνήθως αποτελούνται από μίγματα αργίλου, λάσπης (ιλύς) και άμμου και η υφή τους χαρακτηρίζεται από τα μεγέθη των σωματιδίων των τριών αυτών υλικών. Ένα από τα πλέον παραγωγικά εδάφη είναι το παχύ άμμο-αργιλώδες χώμα (κοπρογή, loam) που αποτελείται από 40% λάσπη, 40% άμμο και 20% άργιλο. Τα κυριότερα στοιχεία στο επιφανειακό έδαφος είναι τα στοιχεία: οξυγόνο (υπό μορφή οξειδίων), πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρος, ασβέστιο, νάτριο, κάλιο και μαγνήσιο. Μερικά από τα κλασικά οξείδια του εδάφους είναι:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}_3$  και τα ορυκτά  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaO}_3(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

Τα εδάφη εκτός από τη σύσταση χαρακτηρίζονται από την υφή, το πορώδες, την υγροσκοπικότητα, την ειδική θερμότητα(ποσότητα ενέργειας για την ανύψωση της θερμοκρασίας κατά  $1^\circ\text{C}$ , συντελεστής ανάπτυξης φυτών), τη θερμική αγωγιμότητα, την απορροφητική ικανότητα, την οξύτητα και τις βιολογικές τους ιδιότητες. Η γένεση των εδαφών συντελείται με τριών ειδών διεργασίες, όπως την αποσύνθεση βράχων, την αύξηση της οργανικής ύλης με την αποσυνθετική δράση βακτηρίων και τη μετανάστευση ανόργανων αλάτων στα διάφορα τμήματα με την δράση του νερού. Τα εδάφη διαχωρίζονται κατά τους γεωλόγους σε ανεξέλικτα (παρθένα), ανόργανα, ολίγον



εξελιγμένα (ορεθινά), ασβεστόμορφα (ασβεστολιθικά), εδάφη εξελιγμένα με όξινο χούμο (ποτζόλ), σιδηρούχα εδάφη θερμού κλίματος, εδάφη λατερικά, εδάφη αλόμορφα (επίδραση άλατος), εδάφη υδρόμορφα (κορεσμός νερού) και τύρφαι (όριο εδάφους-φυτικού σχηματισμού).

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 καλλιεργημένες 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, απορροφούνται από το έδαφος και μεταφέρονται στα διάφορα εδαφικά περιβαλλοντικά διαμερίσματα με τη βροχή και τα 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 συσώρευση 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 βιοαποικοδόμησή 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 χημικών βιομηχανιών
- Τα υγρά και στερεά απόβλητα των κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων
- 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 Αθ. και Βλαχογιάννη Θ. 2008).

Οι κυριότερες πηγές των βαρέων μετάλλων 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).  
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 Αθ. και Βλαχογιάννη Θ. 2008)

### 1.1.7 Στα 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 μόλυνση 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.

Τα βαρέα μέταλλα στους φυτικούς οργανισμούς προέρχονται κυρίως από το έδαφος. Το σύστημα φυτού-έδαφος είναι ένα ανοιχτό σύστημα σε διάφορα μολυσματικά 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 γεγονός που συντελεί στη ρύπανση αυτών από τα στοιχεία Mn, Zn και Cu. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται και στην γεωργία για την παροχή των φυτών με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή 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 δέσμωσης με άλλους σημαντικούς μεταβολίτες.
- Μεγαλύτερη αγχιστεία για φωσφορικές ομάδες καθώς και των ενεργών θέσεων του ADP και ATP.
- Αντικατάσταση στις θέσεις δέσμωσης των απαραίτητων ιχνοστοιχείων.

Τα μέταλλα τα οποία σε μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικά για τα ανώτερα φυτά και τους μικροοργανισμούς είναι: ο Hg, ο Cu, ο Pb, το Co, το Cd και πιθανώς ο άργυρος(Ag), το βηρύλλιο(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 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 αντεπεξέλθει σε υψηλές συγκεντρώσεις παραπάνω του ενός μετάλλου.(Μήτσιος, 2004).

### 1.1.8 Επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα όπως το κοβάλτιο, χαλκός, μαγγάνιο, χρειάζονται σε μικρές ποσότητες αλλά γενικά η συσσώρευσή τους μπορεί να οδηγήσει λόγω της εξαιρετικής τους τοξικότητας σε πολυάριθμες σοβαρές παθήσεις. Υπάρχουν αρκετά βαρέα μέταλλα που δεν έχουν καμία γνωστή θετική επίδραση στον οργανισμό μας όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το αλουμίνιο, το κάδμιο, το αρσενικό κλπ.

Οι πηγές τους είναι εκατοντάδες και αν κανείς τις δει αναλυτικά μπορεί να θεωρήσει ότι δεν μπορεί να αγγίζει ή να τρώει σχεδόν τίποτα!

Δεν είναι βέβαια ακριβώς έτσι. Υπάρχουν πράγματι πηγές που είναι εξαιρετικά βλαβερές όπως τα μαύρα από αμάλαμα σφραγίσματα στα δόντια μας (περιέχουν υδράργυρο), οι μπαταρίες (περιέχουν υδράργυρο εννοείται κατά τη διαρροή), διάφορα εντομοκτόνα (περιέχουν υδράργυρο), ο καπνός (περιέχει νικέλιο, αλουμίνιο), ειδικά είδη ψαριών του ατλαντικού όπως ο ξιφίας και ο τόνος (μπορεί να περιέχουν υδράργυρο), τα αντισυλληπτικά χάπια (ανεβάζουν τα επίπεδα χαλκού), τα μολύβια (περιέχουν μόλυβδο), το πλαστικό (σακούλες κλπ), το επεξεργασμένο φαγητό που μπορεί να περιέχει καθένα από τα παραπάνω, διαφόρων ειδών οδοντόπαστες ή καλλυντικά ακόμη και ο αέρας που αναπνέουμε λόγω της μόλυνσης. Ανάλογα βέβαια με το μέρος στο οποίο ζούμε.

Όσο για τις παρενέργειες είναι πολύ περισσότερες και μπορεί να ποικίλλουν. Πολύ λίγες από αυτές είναι: Πονοκέφαλος, αλλεργίες, δυσλεξία, κατάθλιψη, τύφλωση, υποθυρεοειδισμός, χρόνια κόπωση, απώλεια μνήμης, μουδιάσματα, δυσλειτουργία στο συκώτι, σχιζοφρένεια, επικίνδυνη απώλεια βάρους, θυμός, καρκίνος, δυσκοιλιότητα, ηπατίτιδα, Πάρκινσον, ανοσοκαταστολή, απώλεια ισορροπίας, ψύχωση, αποσύνθεση μυϊκού ιστού, πρόωρο γήρας, ναυτία, μείωση της σεξουαλικής δραστηριότητας, δυσλειτουργία στην πέψη, ανορεξία, υψηλή χοληστερόλη, ζημιά σε νευρικά κύτταρα, ζάλη, μυοπάθεια, Σκλήρυνση Κατά Πλάκας, διαβήτης, αυτισμός, υπερκινητικότητα, ημικρανίες, πίεση, εγκεφαλικό, πόνος στα κόκαλα, αρθρίτιδα... έως και ξαφνικό θάνατο! Τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μικρό βαθμό διαλυτότητας.

Τα παραπάνω είναι μια πραγματικότητα. Έχοντας τη σωστή αντιμετώπιση όμως μπορούμε να την αντιμετωπίσουμε στο μέτρο πάντα που μας αναλογεί. Είναι από εξαιρετικά σπάνιο έως απίθανο κάποιος να μην έχει προσβληθεί περισσότερο ή λιγότερο από κάποιο τέτοιου είδους μέταλλο. Το πιο διαδεδομένο είναι ο υδράργυρος(διαρροή από τα σφραγίσματα στα δόντια) όμως υπάρχουν και πιο εξειδικευμένες περιπτώσεις τοξικών αντιδράσεων στο νικέλιο (ακόμα και στα νομίσματα).(www.multipleclerosis.gr).

### 1.2 Ο μόλυβδος(Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο με σύμβολο pb και ατομικό αριθμό 82 που ανήκει στην IVα ομάδα του περιοδικού συστήματος. Ο μόλυβδος απαντάται στον στερεό φλοιό της Γης σε αναλογία της τάξης του  $2 \cdot 10^{-4} \%$ . Η δημιουργία του μόλυβδου αποδίδεται τόσο στην πραγματοποίηση πυρηνικών αντιδράσεων ραδιενεργού ενσωμάτωσης νετρονίων όσο και στη ραδιενεργό διάσπαση βαρύτερων ασταθών ατόμων. Παρόλο που η διάδοση του μόλυβδου στο στερεό φλοιό της Γης δεν είναι πολύ μεγάλη, υφίστανται σημαντικά αποθέματά του εμπορικώς εκμεταλλεύσιμα σε διάφορες περιοχές του πλανήτη μας. Ο μόλυβδος πολύ σπάνια απαντάται ως αυτοφυής. Το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο γαληνίτης. Δευτερεύουσας σημασίας ορυκτά του είναι ο κροκοίτης, ο αγγλεσίτης, ο κερουσίτης κ.α. ο μόλυβδος εξάγεται κυρίως από τον γαληνίτη ο οποίος σε καθαρή κατάσταση έχει ειδικό βάρος 7,6 και περιέχει Pb σε αναλογία 86,6 %.(Γ.Α.Μέγας, 1964)

Είναι πολύ τοξικό μέταλλο. Τα φυσικά νερά συνήθως περιέχουν μέχρι 5 μg/l μόλυβδο. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών, στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Μεγάλες ποσότητες μόλυβδου υπάρχουν στην ατμόσφαιρα από τον τετρααιθυλιούχο μόλυβδο που προστίθεται στη βενζίνη σαν αντικροτικό. Στις περισσότερες χώρες έχει εγκαταλειφθεί και χρησιμοποιείται αμόλυβδη βενζίνη. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπαταριών, κραμάτων, χρωστικών, αντισκωρικών. σε σμάλτα κεραμικών, συσσωρευτών (μπαταριών), ηλεκτροδίων

συγκόλλησης, κραμάτων για σφαίρες και σκάγια, πλαστικά (ως σταθεροποιητής), ηλεκτρικών καλωδίων, χρωμάτων, βερνικιών κ.λπ.

Το επίπεδο του μόλυβδου στο έδαφος συνήθως δεν ξεπερνά τα 50 ppm, ωστόσο η συχνή χρήση του μόλυβδου από τον άνθρωπο έχει προκαλέσει την αυξημένη παρουσία του στο περιβάλλον. Διεθνώς έχουν καταγραφεί και συγκεντρώσεις μόλυβδου άνω των 11.000 ppm.

Κατά τη διαδικασία καύσης ο παραγόμενος μόλυβδος έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Αντιμόνιο: λιγότερο από 0,40%

Κασσίτερο: λιγότερο από 2,00%

Βισμούθιο: λιγότερο από 0,04%

Αρσενικό: λιγότερο από 1,00%

Σίδηρο: λιγότερο από 3,00%

Κάδμιο: λιγότερο από 0,40%

Η πυκνότητά του είναι 11,34 g/cm<sup>3</sup>, το σημείο βρασμού του είναι 1.740°C και το σημείο τήξης του 327,5°C.

Τέλος παρουσιάζει μεγάλη αντοχή έναντι των οξέων και λόγω της υψηλής του πυκνότητας, χρησιμοποιείται στη θωράκιση κατά των ακτινών Χ. ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com))

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μη ρυπασμένα εδάφη σε συγκεντρώσεις <20 mg Pb kg<sup>-1</sup> 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: PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub> και PbO.PbSO<sub>4</sub> (Μήτσιος, 2004).

### 1.2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του μόλυβδου

Ο μόλυβδος είναι κυανόλευκο μέταλλο, η πρόσφατη τομή του οποίου παρουσιάζει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι τόσο μαλακός που μπορεί να χαραχθεί με το νύχι ή να κοπεί με το μαχαίρι. Είναι ελατός εν ψυχρώ, αλλά παρουσιάζει περιορισμένη συνεκτικότητα. Είναι το βαρύτερο από τα εν χρήσει μέταλλα, απαντώντας υπό μια μόνο κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Χαρακτηρίζεται από μικρή σχετικά ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο μόλυβδος παρουσιάζει εν γένει ικανοποιητική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Κατά την παραμονή του στον ατμοσφαιρικό αέρα μαυρίζει ως αποτέλεσμα του σχηματισμού στην επιφάνεια του ενός στρώματος από βασικό ανθρακικό μόλυβδο, το οποίο, όμως, προστατεύει το μέταλλο από την περαιτέρω προσβολή. Ο μόλυβδος δεν προσβάλλεται από το χημικώς καθαρό νερό. Αν όμως το νερό περιέχει εν διαλύσει διοξείδιο του άνθρακα, ο μόλυβδος διαλυτοποιείται, σχηματίζοντας ένα άλας λίγο διαλυτό στο νερό και τοξικό. Η διαλυτοποίηση είναι δυνατό να αποφευχθεί, αν υπάρχουν στο νερό θειικά ανιόντα. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει τη χρήση του μόλυβδου για την κατασκευή σωληνώσεων μεταφοράς υδάτων. (Γ.Α.Μέγας, 1964)

### 1.2.2 Τοξικότητα μόλυβδου

Οι υψηλές συγκεντρώσεις μόλυβδου 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).

Ο μόλυβδος ανήκει στην κατηγορία των χημικών στοιχείων με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία έχουν χημική συμπεριφορά μετάλλου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μικρές ποσότητες, ακόμη και η ίδια η ύπαρξή τους και η πιθανότητα απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον θα πρέπει να κρούουν τον κώδωνα του κινδύνου καθώς τα στοιχεία αυτά είναι ιδιαίτερα τοξικά.

Κανένα από τα στοιχεία αυτά δεν συναντάται ούτε και είναι απαραίτητο για τους ζωντανούς οργανισμούς, ενώ επιπλέον είναι ιδιαίτερα τοξικά για τον άνθρωπο ή τα ζώα ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Η τοξικότητα μόλυβδου από τα τρόφιμα είναι πολύ σπάνια και σχεδόν πάντα προκαλείται εξαιτίας της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

### **1.2.3 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του μόλυβδου στο έδαφος**

Ο μόλυβδος έχει την τάση να συγκεντρώνεται σε ορυκτά τα οποία περιέχουν πυρίτιο και παρουσιάζει αυξημένη τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο, γι' αυτό και βρίσκεται στα ορυκτά με δεσμούς στο θείο. Επίσης παρουσιάζεται στα ιζηματογενή πετρώματα, στα ορυκτά της αργίλου καθώς και στην οργανική ουσία. Όλα τα προαναφερθέντα αποτελούν τις κυριότερες γεωχημικές προελεύσεις του μόλυβδου οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούν μια κατηγορία των πηγών ρύπανσης. Μια άλλη κατηγορία είναι η ατμοσφαιρική απόθεση καθώς και οι γεωργικές δραστηριότητες και συγκεκριμένα η χρήση αρσενικού μόλυβδου ως φυτοφάρμακο για ψεκασμό οπωροφόρων δέντρων. Τέλος, η προσθήκη μόλυβδου από την ιλύς του βιολογικού καθαρισμού που προκύπτει απ' τη δέσμευση με τη μορφή συμπλοκών των μεταλλικών ρυπαντών με την οργανική ύλη, είναι μια άλλη πηγή αυξημένης σημαντικότητας.

Ο μόλυβδος συσσωρεύεται κυρίως στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών σε εδαφικά δείγματα από επιλεγμένες περιοχές της Φιλανδίας όπως μελετήθηκε και το γεγονός αυτό συνδέεται με την ύπαρξη οργανικής ουσίας η οποία και δεσμεύει το μέταλλο δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα. Με βάση τις παραπάνω αναφορές ο μόλυβδος εμφανίζεται σχεδόν ακίνητος, οπότε και δεν είναι δυνατό να μεταφερθεί στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής με έκπλυση.

Σε ρυπασμένα εδάφη προσδιορίστηκαν οι ενώσεις  $PbCl_2$  και  $PbO$ . Επιπλέον υποστηρίχθηκε ότι μέσα σε μία ώρα οι ενώσεις του μόλυβδου που είναι υδατοδιαλυτές μετατρέπονται σε μορφές λιγότερο διαλυτές (εκχυλίσιμες με διάλυμα EDTA).

Οι σημαντικότεροι εδαφικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κινητικότητα ή τη συγκράτηση του μόλυβδου από τη στερεή φάση του εδάφους, είναι η τιμή του pH και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.). Η επίδραση της οργανικής ουσίας στη συγκράτηση του μόλυβδου είναι σημαντικότερη σε σχέση με την καταβύθιση του ως ανθρακικό άλας ή την προσρόφηση του από τα ένυδρα οξείδια.

Απ' την άλλη, έχει παρατηρηθεί η εκλεκτική προσρόφηση του μόλυβδου από τα οξείδια του σιδήρου, σε σχέση με το χούμο, τον καολινίτη και το μοντμοριλλονίτη και είναι γνωστό ότι στα εδάφη τα οποία βρίσκονται δίπλα σε δρόμους το 0,7% του ποσοστού του μόλυβδου είναι σε ανταλλάξιμη μορφή, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό, είναι δεσμευμένο από την οργανική ουσία του εδάφους, ενώ μικρό μόνο ποσοστό του μόλυβδου βρέθηκε να είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου (Μήτσιος, 2004).

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).

### **1.2.4 Βιοδιαθεσιμότητα του μόλυβδου (Pb) στο έδαφος**

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

Η πρόσληψη του μόλυβδου από τα φυτά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μόλυβδου και με την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός πρόσληψης του μόλυβδου 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 μόλυβδου που αποτίθεται στα φύλλα είναι δυνατό να απομακρύνεται με ξέπλυμα αυτών με νερό, ένα μέρος όμως του μόλυβδου συγκρατείται στα κύτταρα των φύλλων.

Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι τετραακυλιωμένες ενώσεις του μόλυβδου εύκολα μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτές ενώσεις οι οποίες μπορούν να προσληφθούν

από τα φυτά, καθώς και ότι ποσοστό ίσο με 3% του μόλυβδου που βρίσκεται στις ρίζες μετακινείται προς το βλαστό.

Τέλος, υποστηρίχθηκε ότι ο μόλυβδος 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 μόλυβδου, μπορούν να δεσμεύσουν και να αδρανοποιήσουν μεγάλες ποσότητες μόλυβδου. (Μήτσιος, 2004).

### **1.2.5 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα**

Υπολογίζεται ότι ποσοστό 90% του μόλυβδου 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 αν ο δρόμος είναι πολυσύχναστος εξαρτάται 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)).

Τις πηγές ρύπανσης μόλυβδου 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  $PbBr_2$ ,  $PbBrCl$ ,  $Pb(OH)Br$  και  $(PbO)_2PbBr_2$ . Η εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μόλυβδου είναι δυνατό επίσης να παρατηρηθεί. Ωστόσο όμως, τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξείδια, ανθρακικά και θειούχα άλατα του μόλυβδου. Οι διαδικασίες μεθλίωσης του μόλυβδου οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά, είτε βιολογικά, είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης γιατί εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις μόλυβδου, 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 μόλυβδου, 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 μόλυβδου στην ατμόσφαιρα (Alloway, 1995).

### **1.2.6 Ο μόλυβδος στο νερό**

Ο μόλυβδος στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που ποικίλλουν ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή που βρίσκεται η πηγή, η ρύπανση της οποίας μπορεί να προέρχεται από το έδαφος, τα βιομηχανικά απόβλητα ή και την ατμόσφαιρα. Επίσης λόγω του ότι ο μόλυβδος ευρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό στερεά μορφή ως σκόνη ή σωματίδια, όταν βρέξει η βροχή μεταφέρει στη γη αυτά τα σωματίδια του μόλυβδου τα οποία με τη σειρά τους μολύνουν το έδαφος και το νερό. Ρύπανση του νερού μπορεί να γίνει και με τη διάβρωση του εδάφους στους ποταμούς. Ο μόλυβδος αφού ρυπάνει το έδαφος και την ατμόσφαιρα καταλήγει στη θάλασσα. Υπολογίζεται ότι 3,105 τόνοι μόλυβδου καταλήγουν στη θάλασσα από την ατμόσφαιρα και άλλοι 1.105 τόνοι από τα ποτάμια. Αυτό μπορεί να έχει κακή επίδραση στα ψάρια και στο φυτοπλαγκτόν και οπωσδήποτε και στην υγεία μας. Τα βιομηχανικά απόβλητα επίσης μπορούν να μολύνουν το νερό. (άρθρο, 2004).

### **1.2.7 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 : PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub> και PbO.PbSO<sub>4</sub> (Μήτσιος, 2004).

Μολύνεται από την καύση της βενζίνης, με τις βροχοπτώσεις, από μεταλλεία, χυτήρια και εργοστάσια επεξεργασίας μόλυβδου και επίσης από τη χρήση βαφών εάν αυτές περιέχουν μόλυβδο. (Από το 1977 στην Αμερική απαγορεύτηκε 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 μόλυβδου ειδικά για τα παιδιά και οι συγκεντρώσεις μόλυβδου στο αίμα έχουν συσχετισθεί με τις συγκεντρώσεις μόλυβδου στο έδαφος (Alloway, 1995).

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

Οι μέσες συγκεντρώσεις μόλυβδου σε διάφορες κατηγορίες εδαφών κυμαίνονται από 22 έως 28 ppm (DW). Μόνο τα Histosols παρουσιάζουν υψηλές τιμές Pb της τάξεως των 44 ppm (Πίνακας 1.2.1).

**Πίνακας 1.2.1** 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 επιφάνειά του .

### 1.2.8 Ο μόλυβδος στα φυτά

Ο μόλυβδος, ο οποίος απορροφάτε από τα φυτά που αναπτύσσονται σε ρυπασμένα περιβάλλοντα, προέρχεται κυρίως από τις χημικές βιομηχανίες, τα καυσαέρια 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 μόλυβδου από το εδαφικό διάλυμα, ενώ η μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι περιορισμένη (Adriano, 1986).

Οι Niyazona 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.

### 1.2.9 Επιδράσεις του μόλυβδου στον άνθρωπο



Ο μόλυβδος εισέρχεται στον οργανισμό είτε από το στόμα είτε μέσω της αναπνοής είτε από το δέρμα. Είναι πολύ επικίνδυνο ιδίως για τα μικρά παιδιά που η συνήθειά τους να βάζουν τα χέρια στο στόμα τους συντελεί μεγάλη λήψη δόσης μόλυβδου, από το έδαφος και τη σκόνη.

Η τροφή μας συνήθως μολύνεται από το περιβάλλον, γιατί ο μόλυβδος που περιέχεται στις βενζινοκίνητες μηχανές, εναποτίθεται στις καλλιέργειες, στα χορταρικά, στα φρούτα που βρίσκονται κυρίως κοντά σε αυτοκινητόδρομους ή κοντά σε μεταλλεία, χυτήρια και εργοστάσια επεξεργασίας μολύβδου. Ο μόλυβδος εναποτίθεται στις ελιές που βρίσκονται πάνω σε πεζοδρόμια. Μπορεί όμως, να εισέλθει στην τροφή μας από δοχεία συσκευασίας (οι όξινες τροφές, κονσέρβες χυμών και φρούτων και τενεκεδάκια κυρίως). Επίσης αν χρησιμοποιούμε κεραμικά σκεύη τα οποία έχουν παρασκευαστεί από πηλό που περιέχει μόλυβδο.

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%).

Ο καπνός των τσιγάρων περιέχει, επίσης, μικρή ποσότητα μόλυβδου. Απ' ότι είναι γνωστό, ο μόλυβδος 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 μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει διάφορα ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως:

- Διάσπαση της βιοσύνθεσης της αιμογλοβίνης και αναιμία
- Αύξηση στην πίεση του αίματος
- Βλάβη στα νεφρά
- Αποβολές και ανεπαισθητες 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.

Ο μόλυβδος 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. Παρά ταύτα, η τοξικότητα μολύβδου από τα τρόφιμα είναι πολύ σπάνια και σχεδόν πάντα προκαλείται εξαιτίας της περιβαλλοντικής ρύπανσης.(www.lenntech.com). Φυσικά τα συμπτώματα εξαρτώνται από την ποσότητα του μόλυβδου που υπάρχει στο αίμα και η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 mg/dl.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### Περιγραφή της περιοχής

#### 2.1 Γενικά

Η Κρήτη είναι το μεγαλύτερο νησί της Ελλάδας με έκταση 8258 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 Δίκη που πλησιάζουν τα 2500μ ύψος). Η μορφολογία του νησιού χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποικιλομορφία με ευδιάκριτες μορφολογικές ζώνες : τις ορεινές με υψόμετρο από 400μ και πάνω, τις ημιορεινές μεταξύ 400μ και 200μ και τις χαμηλές πεδινές με υψόμετρο μικρότερο των 200μ και μέχρι τη 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).

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 της Κίσσαμου , των Χανίων και της Σούδας που είναι και ο καλύτερα προστατευμένος από τους ανέμους. Ο νομός Χανίων καταλαμβάνει μια έκταση 2376 τετραγωνικών χιλιομέτρων, έχει ακτογραμμή πάνω από 250 χλμ. και πληθυσμό περίπου 150387 κατοίκους. Διαιρείται σε πέντε επαρχίες : Αποκορώνου, Κίσσαμου, Κυδωνιάς, Σελίνου και Σφακιών.

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 2453 μέτρα. Ανάμεσα στα μεγάλα και τα μικρότερα βουνά δημιουργούνται πολλές μικρές εύφορες πεδιάδες και κοιλάδες, καλά αρδευόμενες από τα πολλά μικρά ποτάμια και ρυάκια που κυλούν ανάμεσά τους, πολλά από τα οποία έχουν νερό ακόμα και το καλοκαίρι.

Πρωτεύουσα του Νομού είναι τα Χανιά που βρίσκεται βόρεια με συντεταγμένες 35<sup>ο</sup> 30'5227" Ν και 24<sup>ο</sup> 01'1341" Ε στο κέντρο της πόλης (Αγορά).

Ο δήμος Χανίων έχει πληθυσμό 55838 κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2001( Ε.Σ.Υ.Ε.) και έκταση 12564 στρέμματα.

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

**Πίνακας 2.1. Στατιστικά στοιχεία**

Επιβατικά	57179
Επιβατικά οχήματα Ιδιωτικής χρήσης	56822
Επιβατικά οχήματα Δημόσιας χρήσης	357
Φορτηγά	25728
Φορτηγά Ιδιωτικής χρήσης	25265
Φορτηγά Δημόσιας χρήσης	463
Λεωφορεία	305
Μοτοσικλέτες	25475
Επιβατικές Μοτοσικλέτες	25251
Φορτηγές Μοτοσικλέτες Ιδιωτικής Χρήσης	137
Φορτηγές Μοτοσικλέτες Δημόσιας Χρήσης	87

Τα Χανιά έχουν τα περισσότερα νερά στην Κρήτη (65%), για αυτό και υπάρχει πλούσια βλάστηση φυτών και καρποφόρων δέντρων(εσπεριδοειδή, ελιές, αμπέλια κ.α.), καθώς και υποτροπικών φυτών.

## 2.2 Κλίμα της περιοχής

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 δεν παρατηρείται ποτέ παγετός και η θερμοκρασία σπάνια πέφτει κάτω από 0<sup>0</sup> C. Οι θερμοκρασιακές αποκλίσεις είναι ήπιες. Τέλος η ορεινή ζώνη της Κρήτης εμφανίζει μεγαλύτερες θερμοκρασιακές αποκλίσεις, μέση ετήσια θερμοκρασία 2-3<sup>0</sup> 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<sup>0</sup> C χαμηλότερη (Καλύβας Δ.2003).

**Πίνακας 2.2** Μετεωρολογικών παραμέτρων(Καλύβας Δ.2003)

Μήνας	Μέση Θερμ	Μέση Ελάχ Θερμ	Μέση Μεγ Θερμ	Μέσος Αριθμός Ημερών με Υετό	Μέσος Αριθμός Ημερών με Καταιγί δα	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 τα ορεινά του νομού η θερμοκρασία 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(Καλύβας Δ.2003)

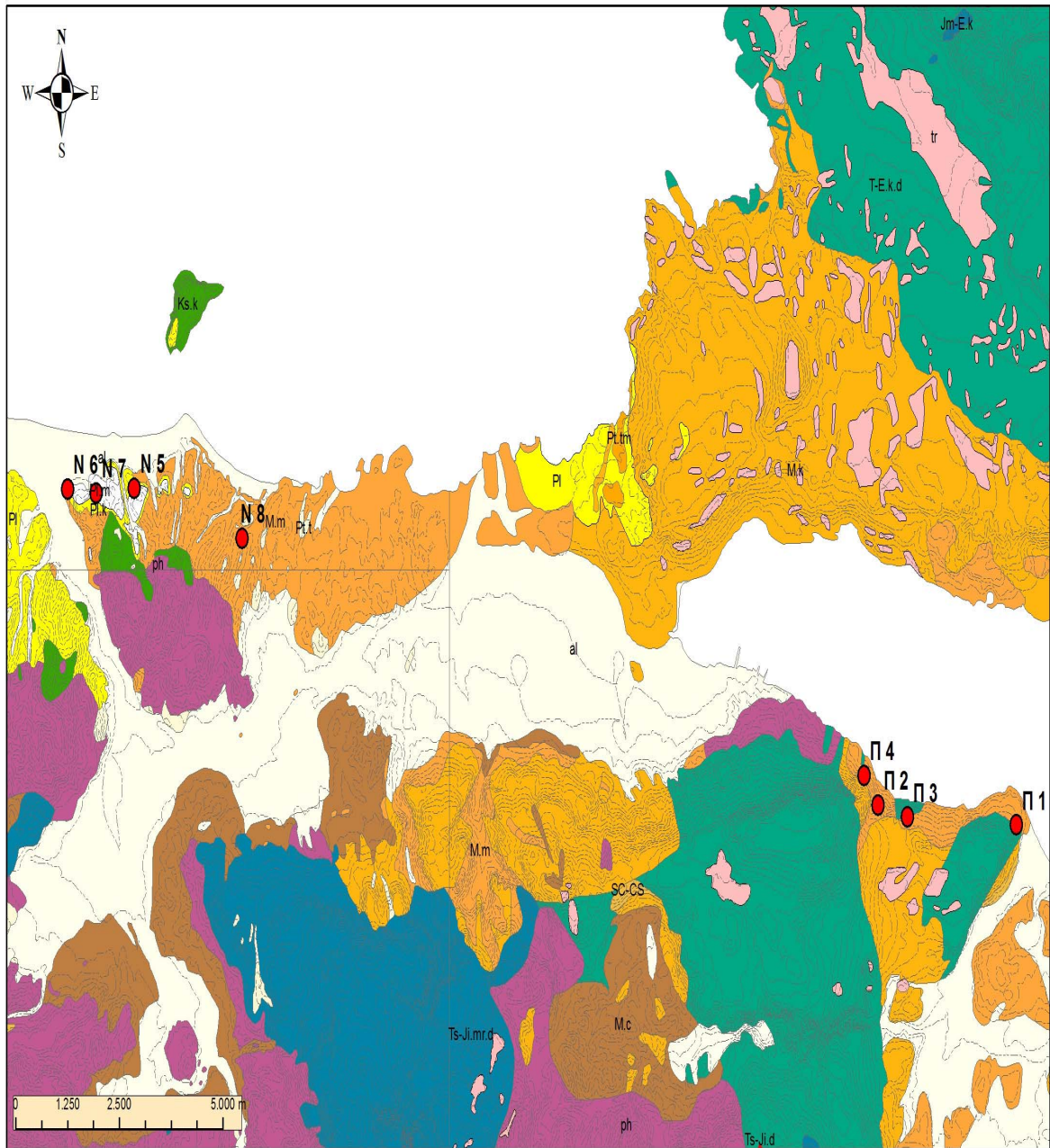
Μήνας	Μέγιστη Θερμ Μήνα	Ελάχιστη Θερμ Μήνα	Μέση Μηνιαία Βροχόπτωση	Ελάχιστη Μηνιαία Βροχόπτωση	Μέγιστη Μηνιαία Βροχόπτωση	Μέση Μηνιαία Ταχύτητα Ανέμου
			mm	Mm	mm	m/sec
Ιανουάριος	26.0 °C	.0 °C	141.7 mm	n/a	n/a	4.0 m/sec
Φεβρουάριος	26.0 °C	.0 °C	112.4 mm	n/a	n/a	4.3 m/sec
Μάρτιος	32.4 °C	.4 °C	80.7 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).

### 2.3 Γεωλογία της περιοχής

Όπως φαίνεται και από το γεωλογικό χάρτη, το κύριο μητρικό υλικό της περιοχής μελέτης, βρίσκεται στα κόκκινα σημεία όπου με Ν συμβολίζεται η νέα εθνική οδός και με Π η παλιά. Η νέα εθνική οδός που βρίσκεται δυτικά του χάρτη, περιλαμβάνει μειοκαινικές αποθέσεις με επικράτηση των μαργών, όπως και πλειοκαινικές αποθέσεις με επικράτηση των μαργών, σε κάποια σημεία. Ενώ Νοτιοανατολικά της περιοχής μελέτης που είναι η παλιά εθνική οδός, έχουμε μειοκαινικές αποθέσεις μάργας όπως και πλακώδεις ασβεστόλιθους σε κάποια σημεία. Σε ένα μικρό τμήμα στα δυτικά της περιοχής μελέτης εμφανίζονται αλλουβιακές αποθέσεις (τεταρτογενείς αποθέσεις) που περιλαμβάνουν: σύγχρονες αποθέσεις εσωτερικών λεκανών και παράκτιες αποθέσεις στις κοίτες και τις εκβολές των χειμάρρων. Αργιλοαμμώδη χαλαρά εν γένει υλικά αποτελούμενα από αργίλους, άμμους και κροκαλολατύπες. Επίσης εμφανίζονται και ποτάμιες αναβαθμίδες (τεταρτογενείς αποθέσεις) που περιλαμβάνουν: χειμαρρώδεις αποθέσεις λατύπων, κροκάλων, άμμων και αργίλων σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.

## ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ



Χάρτης 2.1 Γεωλογικός χάρτης των δύο εθνικών οδών του Νομού Χανίων

## ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΥ ΧΑΡΤΗ

### ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ

- sf** Παράσιτες αποθέσεις. Άμμοι, χαλίκια και κροκίτες πεπαικτοί συσπλιγμένα. Παρούσα beach rock.
- #** Αλληλακάστα αποθέσεις. Σύγχρονες αποθέσεις επιμεταμύων λευκών και παύσιμες αποθέσεις στις κοίτες και τις εκβολές των χειμάρων. Αργιλοαμμώδη χαλικάρι εν γένει υδατοαποπυκνωμένα από άργιλλες, άμμοις και κροκίδια.
- h** Τυκτά ασπιδοθήσεων.
- sc-cs** Ψευδοκίτρινα και κίτρινα κρημνίσματα.
- v** Αποθέσεις εμβροχίτη κυρίως εντός των κρημνιστών γυαλιών.
  
- π1** Ψευδοκίτρινο αδαίρετο (κροκαλοκαταστογή, άμμοι, μάργες, γάμψιτες, άργιλλοι, βασικάστια ασβεστολίθια)
- π2** Παύσιμες αναδεδιμένες. Χυματώδεις αποθέσεις λατύνων, κροκίτων, αμμών και αργίλων σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.
- π2m** Θαλάσσιες αναδεδιμένες. Κροκαλοπήγη, γάμψιτες μάργες και άμμοι σε διάφορα υψόμετρα και διαφορετικού βαθμού διαγένεσης.

### ΝΕΟΓΕΝΕΣ

- h<sub>g</sub>** Νεογένη αδαίρετο αποτελούμενο από μάργες, γάμψιτες και μαργαλιώδεις ασβεστολίθες παχυστρωματώδεις έως άπυρνες.
- π** Πλακοκινεές αποθέσεις  
Πλακοκινεές αποθέσεις αποτελούμενες από μαργαλιώδεις γάμψιτες, μάργες, μαργαλιώδεις ασβεστολίθες, κροκαλοπήγη και πυρροβόλια γύψου (g). Κατά θέσει παρατηρείται επικύρτωση των μαργών (m), των μαργαλιών ασβεστολίθων (k) και των κροκαλοπηγιών (c).
- m** μάργες  μαργαλιώδεις ασβεστολίθες  κροκαλοπήγη
- π** Μεσοκινεές αποθέσεις  
Μεσοκινεές αποθέσεις αποτελούμενες από μαργαλιώδεις γάμψιτες, μάργες, μαργαλιώδεις ασβεστολίθες, κροκαλοπήγη και πυρροβόλια γύψου (g). Κατά θέσει παρατηρείται επικύρτωση των μαργών (m), των μαργαλιών ασβεστολίθων (k) και των κροκαλοπηγιών (c).
- m** μάργες  μαργαλιώδεις ασβεστολίθες  κροκαλοπήγη
- m<sub>tr</sub>** Λατινοκροκαλοπήγη Τσιτολίαν (Μεσόκινεο)  
Αθροισκάς κυρίως λατύνων προερχόμενες μόνο από τους σχηματισμούς των ζωνών Τριτογενή και Πρώτο, πολύ καλά συσπλιγμένες με ασβεστοκί σπινθηροειδή υαλά.

### ΑΔΙΠΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

- h<sub>g</sub>** **ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΥΜΜΑ ΖΩΝΗΣ ΠΙΝΔΟΥ**  
Φιλίγγες, αποτελούμενες από γάμψιτες, ασβεστολιθώδεις γάμψιτες και υαλάδες. (Κ.Παλιόκασσο - Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>** **h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια φιλαιώδεις, κυρίως μεμεικτοί με καθύλας και ενστρούσιες πυρροβόλια και λεπτές ενστρούσιες αργιλοειδείς σχιστολίθες. Κατά θέσει παραύχον λατινοπήγη (Κ.Κ.Λιβ). Στα ανώτερα τμήματα συναντάται στρώματα μετάβασης προς το φιλίγγη. Στην ανατολική Κρήτη, ο Ηύκασσο ασβεστολίθια
- h<sub>g</sub>** Ίσι φιλίγγες. Εναλλαγές λεπτών στρωμάτων από ερυθρές μάργες, κροκαλολίθες, μαργαλιώδεις ασβεστολίθες και αργιλομαργαλιώδεις σχιστολίθες. (Κρητικό)
- h<sub>g</sub>** Πολύχρωμα κροκατολίθια-ασβεστολίθια. Εναλλαγές κροκίτων, τρώσκων, κροκίτων, ερυθρών και μαύρων κροκατολίθων με συχνές ενστρούσιες ασβεστολίθες που κατά θέσει περιέχουν καθύλας κροκατολίθων. (Ιορτανικό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΥΜΜΑ ΖΩΝΗΣ ΤΡΙΠΟΛΗΣ

- h<sub>g</sub>** Φιλίγγες. Εναλλαγές αργιλοειδών σχιστολίθων και γάμψιτων με μερικές ενστρούσιες πεύριες ασβεστολιθώδεις πυρροβόλιας και πυρροβόλιες ασθροκινεές, κυρίως ολιγοκίθων. (Ηύκασσο - Ολιγόκασσο)
- h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια, ημεκτιέ, μεσοπαχυστρωματώδεις κατά θέσει δολομειώματα (d). (Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια, τρώσκωρα μεσοπαχυστρωματώδεις, έντονα τετανωμένα, κατά θέσει δολομειώματα (d). (Παλιόκασσο - Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια, ημεκτιέ, άπυρνα έως παχυστρωματώδεις, έντονα τετανωμένα, κατά θέσει δολομειώματα (d). (Κρητικό - Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια, μεσοπαχυστρωματώδεις έως άπυρνα, κατά θέσει λατινοπήγη, έντονα τετανωμένα, που συχνά μεταπίπτουν σε δολομειώματα (d). (Κρητικό)
- h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια και δολομειώματα έντονα τετανωμένα. (Ιορτανικό)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια και δολομειώματα (d), με διαχωρισμότα. (Τρακιό - Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια και δολομειώματα (d), έντονα τετανωμένα, ολιγοκίθων. (Τρακιό - Ιορτανικό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΥΜΜΑ ΦΥΛΙΤΩΝ - ΧΑΛΑΖΙΤΩΝ

- π** Φιλίγγες, χαλίκιτες, σχιστολίθια. Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται από φιλίγγες, μετόγμψιτες, χαλίκιτες και σχιστολίθες χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Σαχρό μέρος στο σύστημα των φιλίγγων - χαλίκιτων περιβάλλονται μόνον λεπτοστρωματώδεις και κατασπαρμασμένα κροκαλοκίθια ασβεστολίθια (m), χαλίκιτιες φιλίγγες (st), δολομειώματα (d), εναλλαγές φιλίγγων, σχιστολίθων, μαργών (rh/wh/m), γύψου (g), μαρμαρίων (m), κροκίτων (k), βασικά ορυζογυρί (b). Κατά θέσει παρατηρείται εναλλαγές φιλίγγων, χαλίκιτων και μαργών (rh/m). (Πέλοπο - Α. Τρακιό)

### ΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΚΑΛΥΜΜΑ ΟΜΑΔΩΤ - ΤΡΙΠΙΛΙΩΤ

- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Αθροισκάς Τριτογενών. Περιλαμβάνει ανακροκαλοκινεές ασβεστολίθες έως μάργωρα, δολομειώματα, δολομειώδεις ασβεστολίθες, μερικές και αθροισκάς κροκαλοκαταστογή. Στα κατώτερα μέρη του περιλαμβάνει λεπτοκινεές ασβεστολίθες. (Α.Τρακιό - Λύδαι)

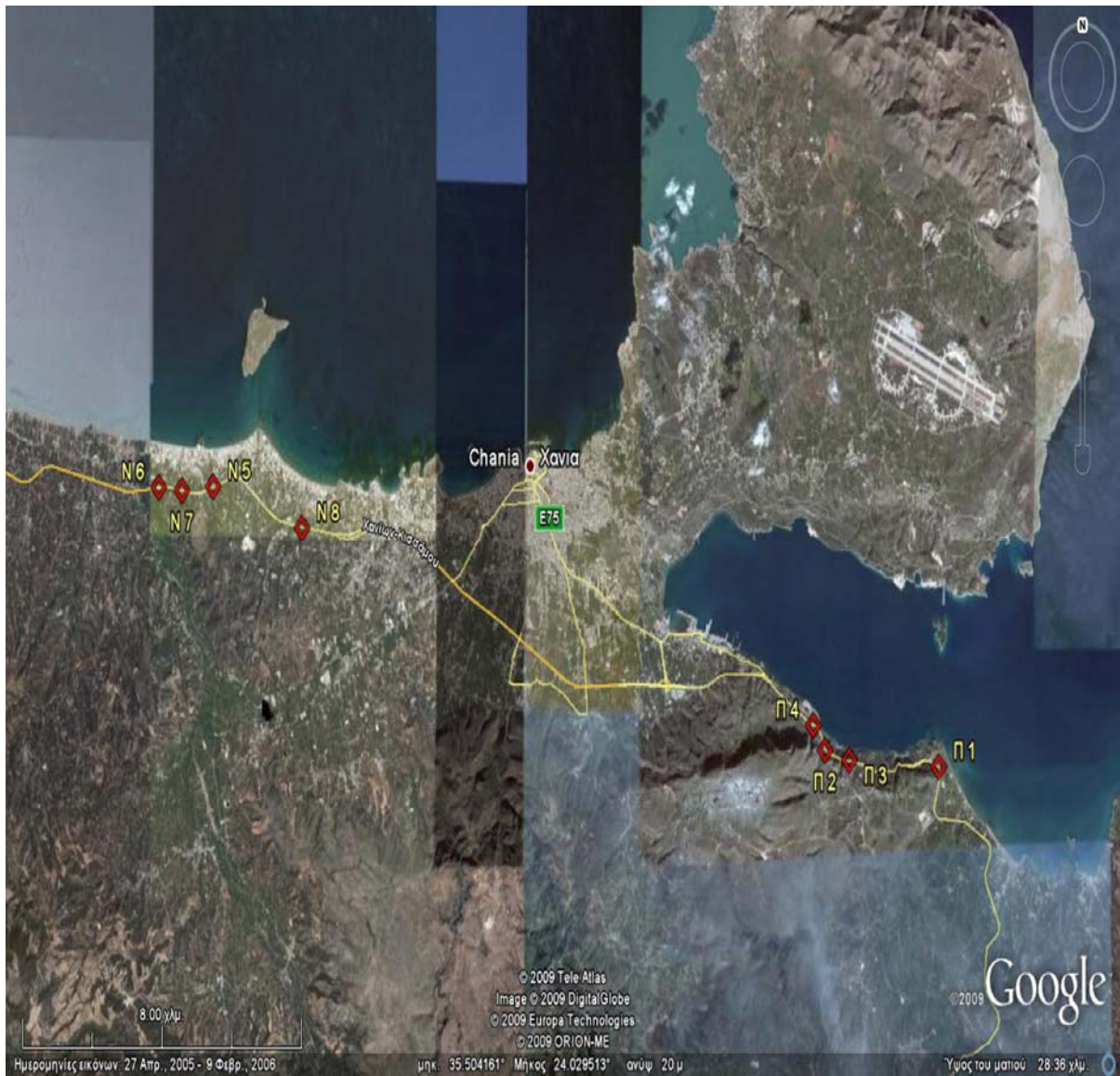
### ΑΤΤΟΧΘΟΝΗ ΣΕΙΡΑ - ΙΟΝΙΟΣ ΖΩΝΗ

- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Πλακοκινεές ασβεστολίθια (Pittakalk), ανακροκαλοκινεές, κατά θέσει μάργωρα, με ενστρούσιες πυρροβόλιας. Κατά θέσει στην μεσοκινεή ορίζεται περιβάλλονται κροκαλοκαταστογή και φιλίγγες ενστρούσιες. Στα ανώτερα τμήματα συναντάται ασβεστοφιλίγγες (rh). (Μ. Ιορτανικό - Ηύκασσο)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Σχιστολίθια, ασθροκινεές, χαλίκιτιες, αργιλοειδείς. Τρώσκωρα των πλακοκινεών ασβεστολίθων. (Λύδαι - Δαγγέροι)
- h<sub>g</sub>h<sub>g</sub>** Ασβεστολίθια και δολομειώματα, άπυρνα έως παχυστρωματώδεις, έντονα ανακροκαλοκινεές, με λεπτές φιλίγγες άπυρνες και οριζόντες συνεκτιών λατινοπήγη. Στα κατώτερα τμήματα ενστρούσιες δολομειώματα. (Α. Τρακιό - Κ. Ιορτανικό)

- h** Γύψος. Συναντάται εντός των μαργών αποθέσεων, εντός των φιλίγγων κλιμακωτός και στη βάση της Ιονίας ζώνης.

- Όμο γεωλογικών σχηματισμών
- - - - - Πλάκο ή κλιμακωτό γεωλογικό όμο
- Τόσοίριτες - Όμο παραύχης μελέτης
- - - - - Ρήγμα ορατό ή κλιμακωτό
- ..... Τετανωτή επαθή

## ΔΟΡΥΦΟΡΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ



**Χάρτης 2.2** Δορυφορικός χάρτης των δύο εθνικών οδών του Νομού Χανίων

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>** **ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

### **3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στη νέα και στην παλιά εθνική οδό του Νομού Χανίων, οι οποίες είναι των Χανίων – Κίσσαμου και των Χανίων – Ρεθύμνου αντίστοιχα.

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 8, με το εδαφικό δείγμα να αντιπροσωπεύει δύο διαφορετικά βάθη (0cm-5cm ,5cm-20cm). Τα σημεία στις εθνικές οδούς που αντιστοιχούν στα εδαφικά και φυτικά δείγματα είναι:

Π.Ε.Ο. :E1,Φ1

Π.Ε.Ο.: E2,Φ2

Π.Ε.Ο. : E3,Φ3

Π.Ε.Ο. :E4,Φ4

N.E.O. :E5,Φ5

N.E.O.: E6,Φ6

N.E.O.:E7,Φ7

N.E.O.:E8,Φ8

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

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

Τα εδαφικά δείγματα απλωθήκανε 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 λειοτριβήση τους σε γουδί από πορσελάνη και κοσκίνισμα με τη βοήθεια κόσκινου με άνοιγμα οπών 2mm,αφού οι εργαστηριακές αναλύσεις γίνονται στη λεπτή γη .

Το έδαφος που διέρχεται από το κόσκινο ,συλλέγεται και φυλάσσεται σε πλαστικές σακούλες.

Τα φυτικά δείγματα(φύλλα πικροδάφνης) τοποθετήθηκαν μέσα σε χάρτινες σακούλες και στο φούρνο ξήρανσης για τρεις ημέρες στους 60°C προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ξήρανση τους .Στη συνέχεια ακολούθησε 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 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

#### **3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ**

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 (Σινάκης Κ. 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
Άργιλος	<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 λόγω 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.

### 3.2.1.1 Μέθοδος Βουγιούκου

Κατά την μέθοδο αυτή, το εδαφικό δείγμα, διασπείρεται σε μια στήλη νερού και η πυκνότητα του αιωρήματος μετράται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα .

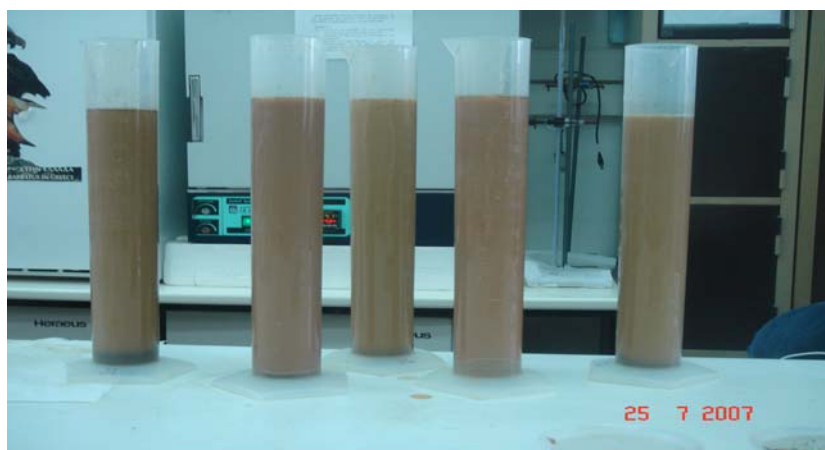
Τα όργανα και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε για την διεξαγωγή του πειράματος είναι:

- Αναδευτήρας μηχανικής ανάλυσης (mixer)
- Κύλινδρος καθιζήσεως βουγιούκου
- Υδρόμετρο βουγιούκου
- Υδραργυρικό θερμόμετρο
- Χρονόμετρο
- Διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0,1 N(Calgon) και
- 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. Αφαιρούμε το πυκνόμετρο και αναδεύουμε τον κύλινδρο.

Αφού αναδεύσουμε καλά ,αφήνουμε τον κύλινδρο ψηλά 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 θερμοκρασία.

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. (Βουγουκος G.H.1951).

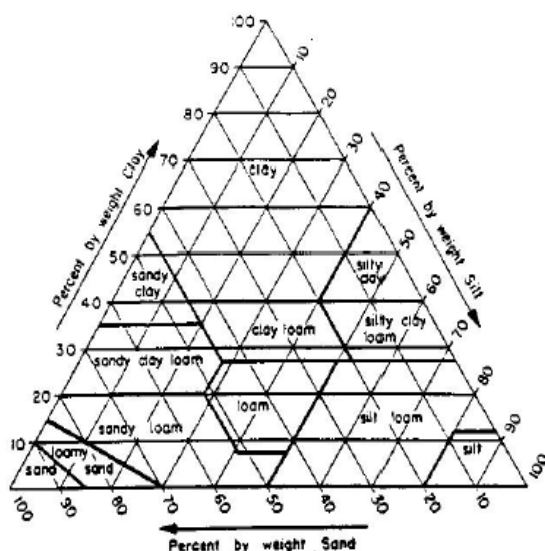


**Εικόνα 3.1.**Κύλινδροι βουγιούκου που περιέχουν τα δείγματά μας

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.  $\text{άμμος} = 100\% - (\text{ιλύς} + \text{άργιλος})$
6.  $\text{διόρθωση ένδειξης θερμοκρασίας} (2 \text{ ώρες}) = (\text{θερμοκρασία αιωρήματος} - 20^{\circ}\text{C}) * 0,3$
7.  $\text{διόρθωση ένδειξης υδρόμετρου} = \text{πυκνότητα} + \text{διορθωμένη ένδειξη θερμοκρασίας} - \text{πυκνότητα τυφλού}$
8.  $\text{άργιλος} = \text{διορθωμένη ένδειξη υδρόμετρου} * 2$
9.  $\text{ιλύς} = 100 - \text{άμμο} - \text{άργίλο}$

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.

### 3.2.2. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΚΟΡΕΣΜΟΥ ( ΠΑΣΤΑ ΚΟΡΕΣΜΟΥ)

Ως εκχύλισμα κορεσμού(πάστα) χαρακτηρίζεται το εκχύλισμα, δηλαδή η υγρή φάση, που παραλαμβάνεται με διήθηση του δείγματος μετά την προσθήκη νερού στο έδαφος υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ώστε να σχηματιστεί η πάστα του εδάφους.

Από το εκχύλισμα κορεσμού προσδιορίζεται η αγωγιμότητα και το pH του εδάφους.

Ως αγωγιμότητα ορίζεται η συγκέντρωση υδατοδιαλυτών ιόντων στο εδαφικό διάλυμα και προσδιορίζεται ηλεκτρομετρικά με τη γέφυρα Wheatson. Εκφράζεται σε mhos ή σε mhos ή σε mhos 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 ποιότητά τους και τις συγκεντρώσεις τους, στο κορεσμένο με νερό έδαφος, τα χαρακτηρίζουν αλατούχα ή μη αλατούχα (Μαλεφάκης Γ. 1998).

#### 3.2.2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΣΤΑΣ ΚΟΡΕΣΜΟΥ.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- αναλυτικός ζυγός
- πλαστικά ποτήρια
- σπάτουλες
- ογκομετρικοί κύλινδροι 50ml
- διηθητικό χαρτί
- χωνί Buchner
- αντλία κενού και
- απιονισμένο νερό
- πεχάμετρο
- 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 αφηθεί 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 το pH και την αγωγιμότητα, βυθίζοντας τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια μέσα στο εκχύλισμα.



**Εικόνα 3.3** Αντλία κενού και χωνί Buchner

### 3.2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH 1:1

Ως pH ορίζεται η συγκέντρωση των ιόντων  $H^+$  ( $pH = -\log[H^+]$ ) στο εδαφικό διάλυμα. Η έννοιά του στα εδάφη έχει μεγάλη και ιδιαίτερη αξία γιατί από την τιμή του εξαρτάται η δυνατότητα της απορρόφησης των θρεπτικών μεταλλοστοιχείων 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 συνεχίζεται για 1 ώρα και στην συνέχεια με το πεχάμετρο παίρνουμε την ένδειξη του pH.



**Εικόνα 3.4** Πεχάμετρο

### 3.2.4 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

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 Κ. 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 πρῶιμο.
- 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 ΜΕΘΟΔΟΣ 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 οξείδωση 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
- Προχοϊδα των 25ml
- Ογκομετρικούς κυλίνδρους των 50 και 100ml
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνητάκια
- Σιφώνια των 10 ml
- Απαγωγός
- Διχρωμικό κάλιο( $K_2Cr_2O_7$  1N)

Το διχρωμικό κάλιο παρασκευάζεται σε 250 ml φιάλη διαλύοντας 12,26 gr potassium dichromate και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου της φιάλης.

- Πυκνό θειικό οξύ( $H_2SO_4$ )

- Πυκνό φωσφορικό οξύ( $H_3PO_4$ )
- Δείκτης διφαινυλαμίνης
- Θειικός σίδηρος(  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.5N)

Ο θειικός σίδηρος παρασκευάζεται σε 1000 ml φιάλη διαλύοντας 139 gr Ferrous sulfate Heptahydrate, 12 ml  $H_2SO_4$  και συμπληρώνοντας την φιάλη μέχρι τελικού όγκου της με απιονισμένο νερό.

Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζουμε 1g (η ποσότητα του δείγματος μπορεί να μειωθεί στα 0,5g 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 διφαινυλαμίνη για να χρωματιστεί το δείγμα μας μαύρο. Τέλος ακολουθεί η ογκομέτρηση του δείγματος με τον θειικό σίδηρο, μέχρι το τελικό χρώμα να γίνει πετρώλ. Παράλληλα ετοιμάζουμε και ένα τυφλό δείγμα με όλα τα αντιδραστήρια εκτός του εδάφους.

Η μαθηματική σχέση που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της οργανικής ουσίας στο έδαφος είναι:

**Οργανική ουσία σε g % 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 ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

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 το 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 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΜΕΤΡΟΥ

Για τον προσδιορισμό του  $CaCO_3$  χρησιμοποιείται η μέθοδος του Bernard (Duchaufour, 1960).

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
- θερμόμετρο
- HCL 6N

Το HCL παρασκευάζεται σε 250 ml φιάλη προσθέτοντας 125 ml από το αντιδραστήριο Hydrochloric Acid Fuming 37% και 125 ml απιονισμένο νερό.

#### Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά σε κωνική φιάλη τοποθετούμε 0,5 – 10g 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 στην 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.

Η μαθηματική σχέση που χρησιμοποιείται είναι :

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

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 °C και πίεση 760 mm Hg

0.42 σε θερμοκρασία 15 °C και πίεση 760 mm Hg

0.41 σε θερμοκρασία 20 °C και πίεση 760 mm Hg

0.40 σε θερμοκρασία 30 °C και πίεση 760 mm Hg



**Εικόνα 3.5** Αναλυτικός ζυγός

### **3.2.6 ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ**

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 προσιπή 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 οξείδια 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 ΜΕΘΟΔΟΣ OLSEN**

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



Στο έδαφος τα  $\text{HCO}_3^-$  ιόντα, που υπάρχουν στο εκχυλιστικό διάλυμα, αντικαθιστούν στη στερεή φάση τα φωσφορικά ανιόντα τα οποία μεταφέρονται στο εδαφικό διάλυμα ώστε να μπορούν να μετρηθούν.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Σωλήνες φυγόκεντρου
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 50ml
- Ηθμό  $42^\circ$
- Φυγόκεντρο
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φασματοφωτόμετρο
- Σιφώνια 1 και 10ml
- Μικρά χωνιά
- Όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$  0.5M)
- Ενεργός άνθρακας
- Μολυβδαινικό αμμώνιο( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Σε φιάλη των 25ml μεταφέρουμε 1,2 gr μολυβδαινικού αμμωνίου και συμπληρώνουμε με χλιαρό απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου της φιάλης.

- Αντιμονουλοτριγικό κάλιο( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Σε φιάλη των 25ml μεταφέρουμε 0,0137125 gr αντιμονουλοτριγικό κάλιο και συμπληρώνουμε μέχρι τελικό όγκο την φιάλη με χλιαρό απιονισμένο νερό

- Πυκνό θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Σε φιάλη των 250ml προσθέτουμε 13,9ml πυκνό θειικό οξύ και λίγο απιονισμένο νερό

- Murphy-Riley

Προσθέτουμε στην φιάλη των 250ml ,που περιέχει το πυκνό θειικό οξύ, τα 25ml του μολυβδαινικού αμμωνίου, τα 25ml του αντιμονουλοτριγικού καλίου και συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό.

- Διάλυμα ασκορβικού οξέος ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )

Σε ογκομετρική φιάλη των 250ml προσθέτουμε 1gr ασκορβικού οξέος και συμπληρώνουμε την φιάλη με το διάλυμα Murphy-Riley

- Διαλύματα  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  των 100ppm και 5ppm.

Πειραματική διαδικασία :Στο σωλήνα φυγόκεντρου μεταφέρουμε 2 gr εδάφους, 0.2 gr ενεργού άνθρακα, 40ml οξικού ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{NaHCO}_3$ ) 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 ξεχωριστά.

Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου: Για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τα δείγματα μας, πρέπει να βαθμονομήσουμε το όργανο. 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.

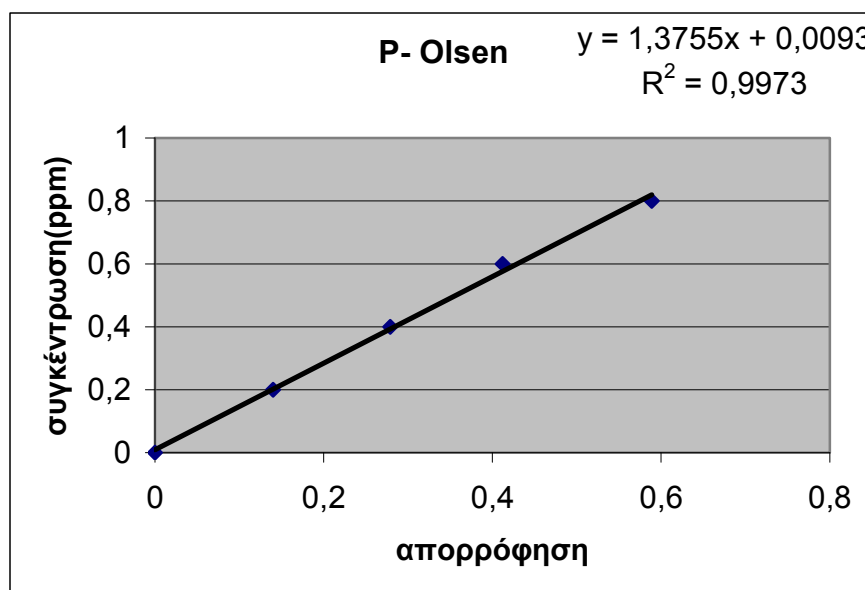
Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται προσθέτοντας στις έξη ογκομετρικές φιάλες των 50ml, ποσότητες 0,2,4,6,8,10 αντίστοιχα, από το πρότυπο διάλυμα των 5 ppm. Στη συνέχεια σε κάθε μια προσθέτουμε 10ml  $\text{NaHCO}_3$  , 10 ml ασκορβικού οξέος και συμπληρώνουμε με νερό απιονισμένο.

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

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ P ΣΕ ppm	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΟΡΓΑΝΟΥ
0	0
0,2	0,140
0,4	0,279
0,6	0,412
0,8	0,589

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

Βάζουμε τα δείγματά μας στο φασματοφωτόμετρο, καταγράφουμε τις τιμές απορρόφησης και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.1  $Y=1.3755x+0.0093$  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.

### 3.2.7 ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ

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 Κ. 2003).

#### 3.2.7.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΟΞΙΚΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ

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 τα οποία θα γίνουν οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του κάθε ανταλλάξιμου κατιόντος με την βοήθεια του Φλογοφωτόμετρου και του Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα.

Τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Σωλήνες φυγόκεντρου
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Φυγόκεντρος
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
- Φλογοφωτόμετρο
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί 40°
- Απιονισμένο νερό και
- Διάλυμα οξικού αμμωνίου.

Η παρασκευή του οξικού αμμωνίου γίνεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml ,προσθέτοντας 77,08gr  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  και συμπληρώνοντας την φιάλη με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου.

Πειραματική διαδικασία: Στους σωλήνες φυγόκεντρου μεταφέρουμε 5 gr εδάφους, 33ml οξικού αμμωνίου και στη συνέχεια τοποθετούμε τους σωλήνες, που περιέχουν το 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° και χωνιού σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml και συμπληρώνουμε με νερό. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται τρεις φορές.

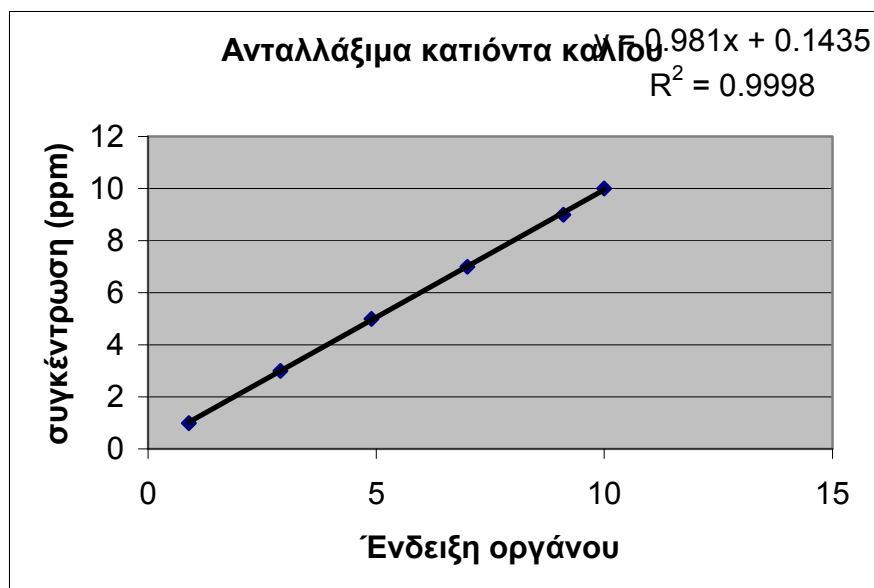
Από το εκχύλισμα που συλλέγουμε μετράμε με την βοήθεια του Φλογοφωτόμετρου το  $\text{K}^+$  και το  $\text{Na}^+$ , ενώ με το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα το  $\text{Ca}^{2+}$  και το  $\text{Mg}^{2+}$ .

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(standards) ώστε να χαράξουμε την καμπύλη αναφοράς η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Οι συγκεντρώσεις σε  $\text{K}^+$  των πρότυπων διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση του οργάνου είναι, 1.3.5.7.9 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

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ K ΣΕ ppm(standards)	ΕΝΔΕΙΞΗ ΟΡΓΑΝΟΥ
1	0,9
3	2,9
5	4,9
7	7
9	9,1
10	10

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 K



**Διάγραμμα 3.2** Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου

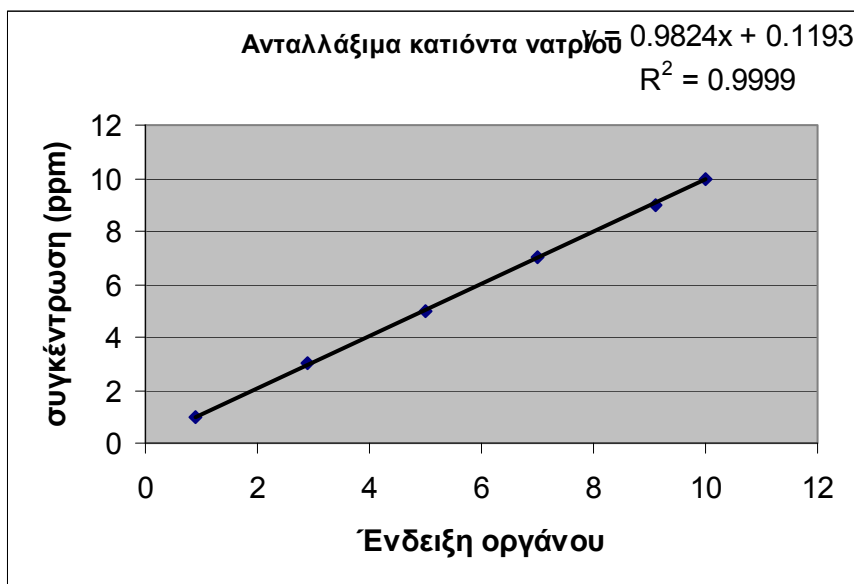
Βάζοντας τα δείγματα μας στο φλογοφωτόμετρο, καταγράφουμε τις ενδείξεις του οργάνου και από την εξίσωση που προκύπτει στο διάγραμμα 3.2  $Y = 0,981x + 0,1435$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του K στα διαλύματα μας , αντικαθιστώντας όπου X την ένδειξη οργάνου που δίνει το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά. Τέλος πολλαπλασιάζουμε το αποτέλεσμα με την αραιώση και μετατρέπουμε τα ppm σε mg/100gr.

Αφού μετρήσαμε τις συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου K ακολουθεί και η μέτρηση της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου Na. Η διαδικασία είναι η ίδια με του ανταλλάξιμου καλίου, δηλαδή βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα όπου οι συγκεντρώσεις τους σε ανταλλάξιμο Na είναι 1.3.5.7.9 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

<b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ΣΕ ppm(standards)</b>	<b>ΕΝΔΕΙΞΗ ΟΡΓΑΝΟΥ</b>
1	0.9
3	2,9
5	5.0
7	7.0
9	9.1
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 ανταλλάξιμου 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  $Y=0.9824x+0.1193$  υπολογίζουμε την συγκέντρωση του Na στα διαλύματα 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(standards) 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 αραίωση που τους έχει γίνει και μετατρέπουμε τα ppm σε mg/100gr.



**Εικόνα 3.6** Φλογοφωτόμετρο

### 3.2.8 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (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 Κ. 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 περιεκτικότητα τους σε οργανική ουσία και από το pH τους.

#### 3.2.8.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ I.A.K

Η μέθοδος 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 χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Ογκομετρικός κύλινδρος των 50ml
- Σωλήνες φυγόκεντρου
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος
- Μικρά χωνιά
- Ηθμός 40°
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Απιονισμένο νερό
- Αιθανόλη
- Οξικό αμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )

Η Παρασκευή του γίνεται σε ογκομετρική φιάλη 1000ml διαλύοντας σε αυτή 77.08gr από το αντιδραστήριο Ammonium Acetate και συμπληρώνοντας την φιάλη μέχρι τελικού όγκου.

- Οξικό νάτριο ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Η Παρασκευή του γίνεται σε ογκομετρική φιάλη 1000ml διαλύοντας σε αυτή 136gr από το αντιδραστήριο Sodium Acetate Trihydrate και συμπληρώνοντας την φιάλη μέχρι τελικού όγκου.

Πειραματική διαδικασία

**1° 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 χωρίς να χάσουμε εδαφικό δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.

**2° 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 χωρίς να χάσουμε εδαφικό δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές.

**3° 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 φυγοκέντρωσή 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 3.7** Φυγόκεντρος

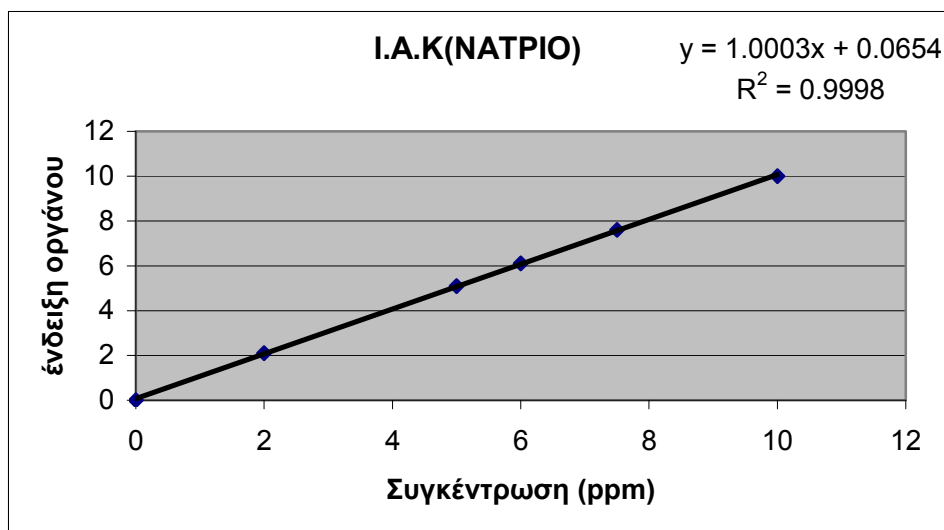
Τα εκχυλίσματα που συλλέξαμε τα μετράμε στο φλογοφωτόμετρο και μετράμε τις συγκεντρώσεις του Na σε κάθε ένα από αυτά.

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(standards) 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,0.2.5.6.7,5. και10ppm. 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

<b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Na ΣΕ ppm(standards)</b>	<b>ΕΝΔΕΙΞΗ ΟΡΓΑΝΟΥ</b>
0	0
2	2.1
5	5.1
6	6.1
7.5	7.6
10	10

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  $Y=1.0003x+0.0654$  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.

### 3.2.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ 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
- Ηθμό 42°
- Ηλεκτρικός παλινδρομικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρο
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα DTPA 0,05M

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml προσθέτουμε 1,47gr από το αντιδραστήριο Calcium Chloride, 1,97gr από το Diethylenetriaminerentaacetic acid minimum 98% και 12,7 ml από το Tricthanolaminc minimum 98% και στη συνέχεια συμπληρώνουμε την φιάλη μέχρι τελικού όγκου.

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 μέχρι τελικού όγκου.

Τις αφομοιώσιμες μορφές του Pb και του Cd που βρίσκονται στο εκχύλισμα τις μετράμε με το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα.

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(standards) 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, πολλαπλασιάζονται με το αποτέλεσμα που προκύπτει από την διαίρεση : ml φιάλης / gr εδάφους (25ml / 10gr =2,5)



**Εικόνα 3.8** Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης

### **3.2.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

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
- Ηθμός 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.

Προσοχή: ο επιθυμητός βρασμός των δειγμάτων θα πρέπει να είναι ήπιος, δηλαδή, να μην έχουμε ούτε έντονο βρασμό αλλά ούτε και καθόλου.

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° 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 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ**

Υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Ογκομετρικές φιάλες των 25ml
- Μικρά χωνιά
- Ηθμοί 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° 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 συγκέντρωσης που προκύπτουν για τα δύο αυτά μέταλλα, πολλαπλασιάζοντας με το 50. (Jones et Al, 1990).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Μηχανική ανάλυση

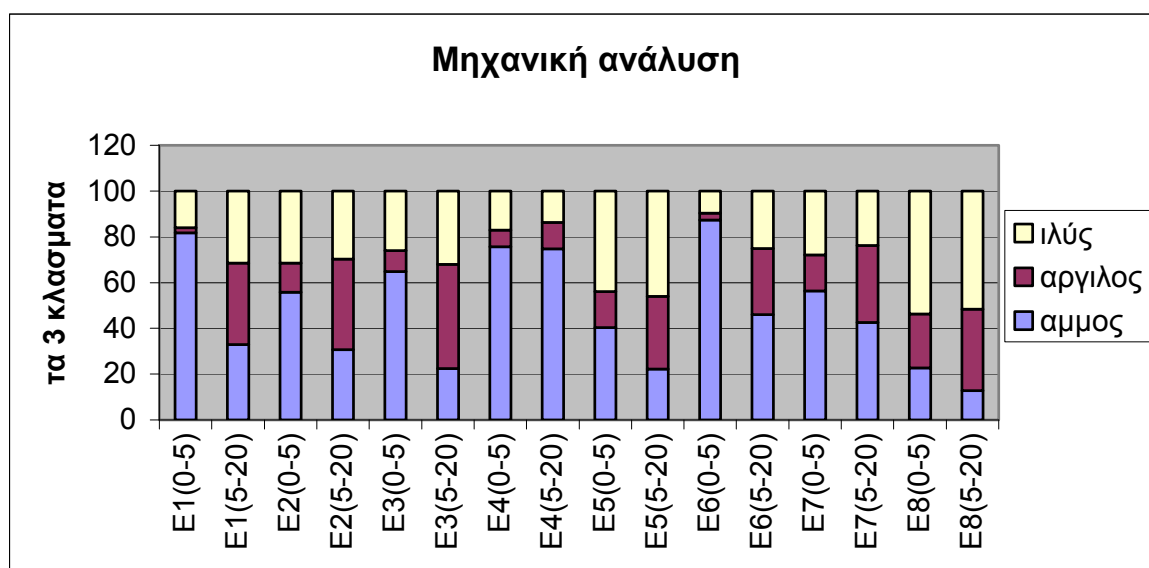
Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μηχανική ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων.

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

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΟΥΓΙΟΥΚΟΥ)			
	ΑΜΜΟΣ %	ΑΡΓΙΛΟΣ %	ΙΛΥΣ %	ΤΥΠΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ
E1(0-5)	81.7	2.3	16	ΠΗΛΟΑΜΜΩΔΕΣ
E1(5-20)	33	35.48	31.52	ΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ
E2(0-5)	55.7	12.9	31.4	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ
E2(5-20)	30.7	39.54	29.76	ΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ
E3(0-5)	64.8	9.2	26	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ
E3(5-20)	22.46	45.42	32.12	ΑΡΓΙΛΩΔΕΣ
E4(0-5)	75.7	7.2	17.1	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ
E4(5-20)	74.76	11.54	13.7	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ
E5(0-5)	40.28	15.72	44	ΠΗΛΩΔΕΣ
E5(5-20)	22.22	31.72	46.06	ΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ
E6(0-5)	87.4	2.9	9.7	ΑΜΜΩΔΕΣ
E6(5-20)	46	28.9	25.1	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ
E7(0-5)	56.34	15.78	27.88	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΕΣ
E7(5-20)	42.58	33.6	23.82	ΑΡΓΙΛΟΠΗΛΩΔΕΣ
E8(0-5)	22.64	23.6	53.76	ΙΛΥΟΠΗΛΩΔΕΣ
E8(5-20)	12.7	35.6	51.7	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 τον πίνακα 4.1, τα εδάφη μας κατατάσσονται στις ομάδες εδαφών μέσης και ελαφριάς σύστασης. Επίσης κάποια κατατάσσονται στη βαριά σύσταση. (Τσαπικούνης Φ. 2004).

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



**Διάγραμμα 4.1** Μηχανικής ανάλυσης

Από το διάγραμμα της μηχανικής ανάλυσης προκύπτει ότι το κλάσμα που υπερτερεί την πλειοψηφία των εδαφικών δειγμάτων είναι η άμμος με μέγιστη τιμή 87,4% στο δείγμα Ε6(0-5) και με ελάχιστη τιμή 12,7% στο δείγμα Ε8(5-20).

Με εξαίρεση των δειγμάτων Ε3(5-20), Ε5(0-5), Ε5(5-20), Ε8(0-5) και Ε8(5-20) στα οποία το κλάσμα με το μεγαλύτερο ποσοστό είναι η ιλύς με 32,12%, 44%, 46,06%, 53,76% και 51,7% αντίστοιχα.

Επίσης εξαιρούνται και τα δείγματα Ε1(5-20) και Ε2(5-20) στα οποία το κλάσμα με το μεγαλύτερο ποσοστό είναι η άργιλος με 35,48% και 39,54% 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 των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων.

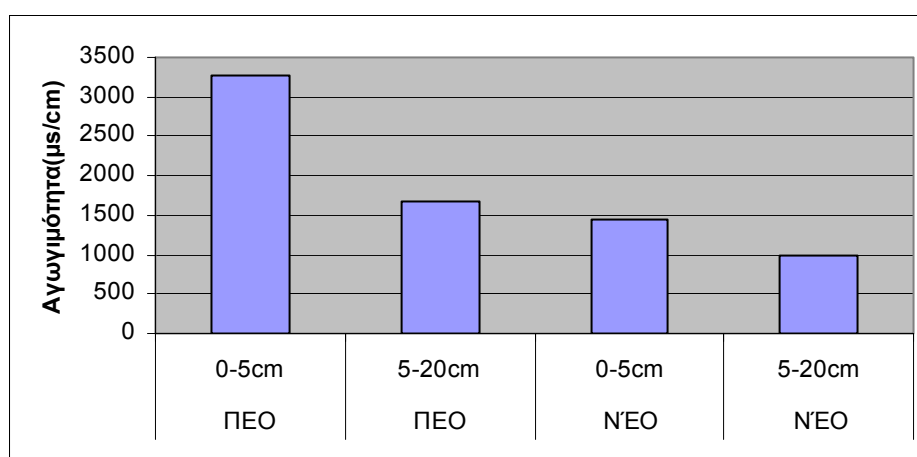
**Πίνακας 4.2** Στατιστικές παράμετροι αγωγιμότητας  
**Αγωγιμότητα(μs/cm)**

Βάθη		Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	1661-5460	3262.75
ΠΕΟ	5-20cm	604-2660	1666.75
ΝΕΟ	0-5cm	1108-1763	1454.25
ΝΕΟ	5-20cm	657-1916	980.25

Από τον πίνακα των μέσων όρων της αγωγιμότητας συμπεραίνουμε ότι στο επιφανειακό έδαφος για την Π.Ε.Ο. η αγωγιμότητα χαρακτηρίζεται πολύ υψηλή και στη Ν.Ε.Ο. ικανοποιητική. ενώ στο βάθος 5-20cm χαρακτηρίζεται ως υψηλή για την Π.Ε.Ο. και ικανοποιητική για τη Ν.Ε.Ο. (Φάνης Α. Τσαπικούνης 2004).

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

Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι μέσες τιμές της αγωγιμότητας για τα δύο βάθη των εδαφικών δειγμάτων των εθνικών οδών του νομού Χανίων.



**Διάγραμμα 4.2** Κατανομή μέσου όρου αγωγιμότητας

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.) αλλά και στο έδαφος 5-20cm για την Π.Ε.Ο. 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. (Φάνης Α. Τσαπικούνης 2004).

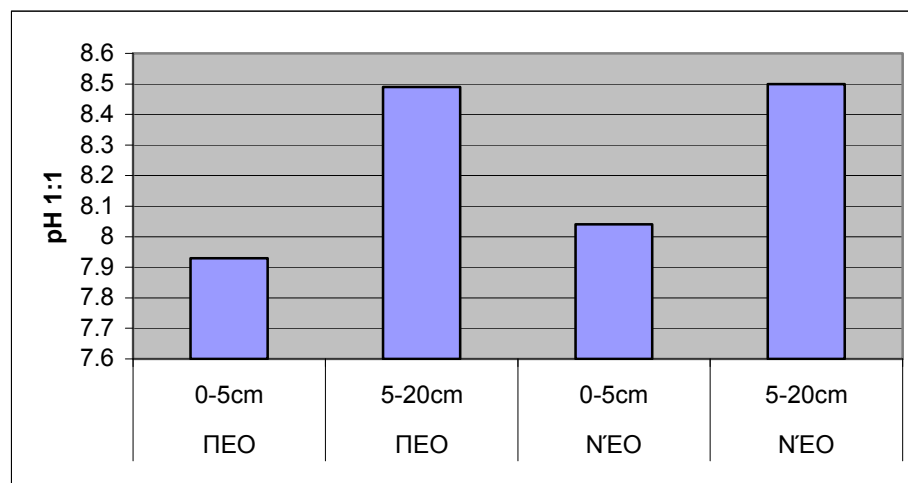
### 4.3 pH 1:1

Ο παρακάτω πίνακας 4.3 δείχνει τους μέσους όρους και τα εύρη τιμών του pH 1:1 που προκύπτουν από τα εδάφη των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων.

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

pH 1:1			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	7.83-8.11	7.93
ΠΕΟ	5-20cm	8.28-8.68	8.49
ΝΕΟ	0-5cm	7.81-8.16	8.04
ΝΕΟ	5-20cm	8.32-8.64	8.5

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 5-20cm ισχυρώς αλκαλικά.



**Διάγραμμα 4.3** Κατανομή μέσου όρου pH 1:1

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 (όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.6) και η μεγαλύτερη τιμή του στο βάθος 5-20cm 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. (Τσαπικούνης Φ. 2004).

### 4.4 Ελεύθερο Ανθρακικό Ασβέστιο

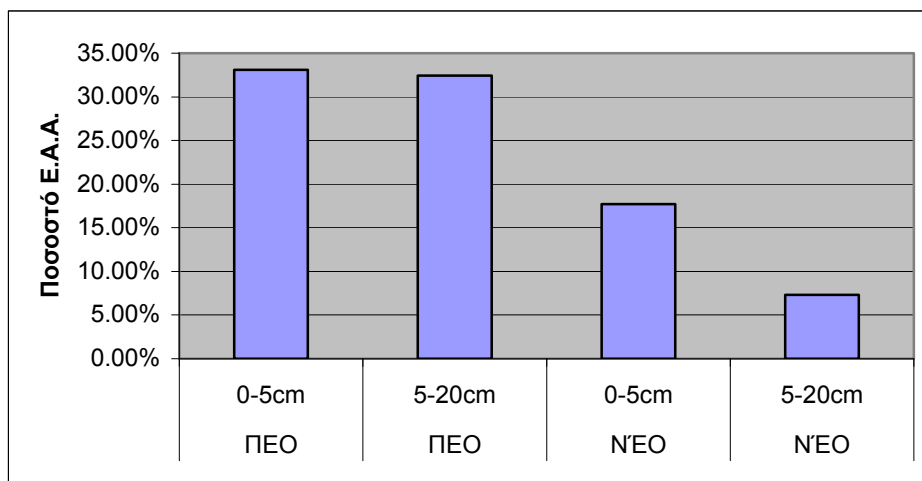
Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τους μέσους όρους και τα εύρη τιμών του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου για τα δύο βάθη στα εδάφη των εθνικών οδών του νομού Χανίων.

**Πίνακας 4.4** Στατιστικές παράμετροι ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου

Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο (Ε.Α.Α.)			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	11.48-54.94%	33.11%
ΠΕΟ	5-20cm	2.46-75.44%	32.42%
ΝΕΟ	0-5cm	1.33-48.79%	17.73%
ΝΕΟ	5-20cm	0.45-14.35%	7.34%

Από τον πίνακα των στατιστικών παραμέτρων παρατηρούμε ότι τα ποσοστά του μέσου όρου του ανθρακικού ασβεστίου είναι μεγαλύτερα του 10%, χαρακτηρίζοντας με αυτό τον τρόπο τα εδάφη ασβεστούχα εκτός από το έδαφος 5-20cm της Ν.Ε.Ο.( Τσαπικούνης Φ. 2004).

Από τις τιμές που αναγράφονται στον πίνακα προκύπτει το διάγραμμα 4.4



**Διάγραμμα 4.4** Κατανομή μέσου όρου ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου της Π.Ε.Ο. και στα δύο βάθη είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τα δύο βάθη της Ν.Ε.Ο. δηλαδή παρατηρείται μείωση του ποσοστού με την αύξηση του βάθους στη Ν.Ε.Ο.

#### 4.5 Αφομοιώσιμος φώσφορος

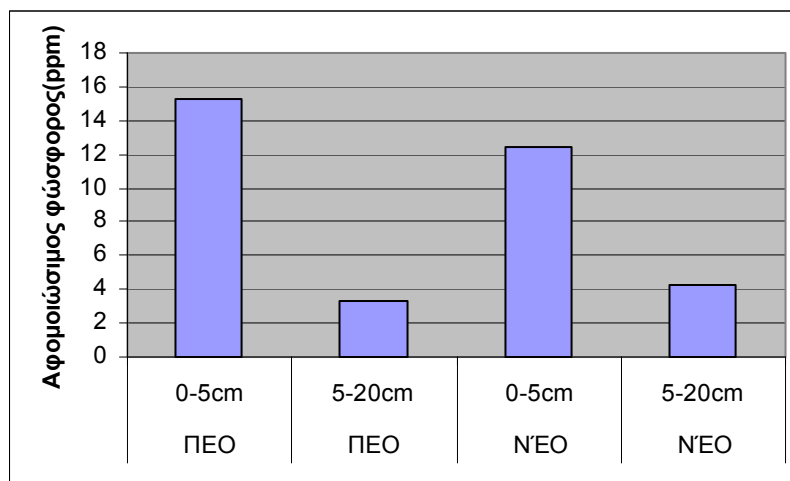
Στον Πίνακα 4.5 απεικονίζονται οι στατιστικές παράμετροι του αφομοιώσιμου φωσφόρου στα δύο διαφορετικά βάθη των εδαφών των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων.

**Πίνακας 4.5** Στατιστικές παράμετροι αφομοιώσιμου φωσφόρου

Αφομοιώσιμος φώσφορος(ppm)			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	10.49-20.68	15.27
ΠΕΟ	5-20cm	3.06-3.47	3.26
ΝΕΟ	0-5cm	5.95-28.38	12.42
ΝΕΟ	5-20cm	2.65-7.87	4.22

Στον Πίνακα 4.5 βλέπουμε ότι οι μέσοι όροι του αφομοιώσιμου φωσφόρου κυμαίνονται από 3,26 – 15,27 ppm. Με βάση αυτές τις τιμές και σύμφωνα με τους Έλληνες ερευνητές, εδάφη με συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου φωσφόρου μικρότερες από 10ppm χαρακτηρίζονται ως φτωχά και αυτά με συγκεντρώσεις από 10- 15ppm χαρακτηρίζονται ως μέτρια επίπεδα επάρκειας.(Τσαπικούνης Φ.2004).

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



**Διάγραμμα 4.5** κατανομή μέσου όρου αφομοιώσιμου φωσφόρου

Στο διάγραμμα 4.5 βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του αφομοιώσιμου φωσφόρου εντοπίζεται στο επιφανειακό δείγμα εδάφους (0-5) που πιθανόν να οφείλεται σε πρόσφατη λίπανσή του. Ένας άλλος λόγος της μεγάλης συγκέντρωσής του στο επιφανειακό έδαφος είναι και η ύπαρξη της οργανικής ουσίας η οποία αυξάνει την διαλυτότητα του φωσφόρου. (Τσαπικούνης Φ.2004).

#### 4.6 Οργανική ουσία

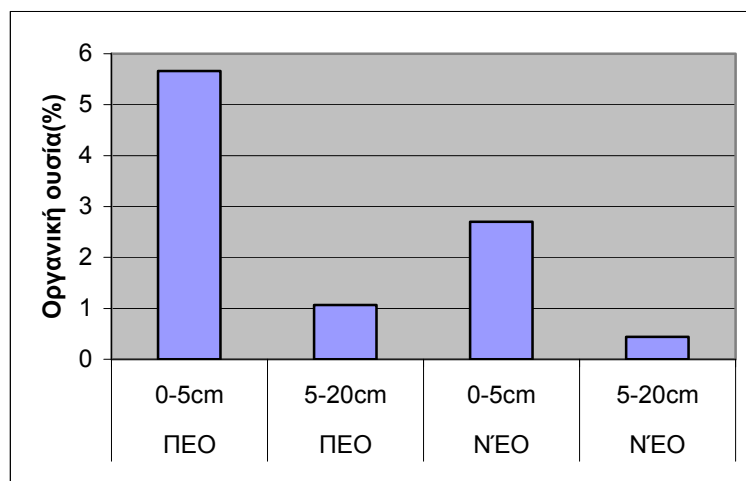
Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τα εύρη τιμών και τους μέσους όρους της οργανικής ουσίας που βρέθηκαν στα εδάφη των εθνικών οδών του νομού Χανίων που εκπροσωπούν τα δύο βάθη.

**Πίνακας 4.6** Στατιστικές παράμετροι οργανικής ουσίας

Οργανική ουσία(%)			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	2.75-7.79	5.66
ΠΕΟ	5-20cm	0.75-1.46	1.07
Ν'ΕΟ	0-5cm	1.03-4.54	2.7
Ν'ΕΟ	5-20cm	0.17-0.60	0.44

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα χαρακτηρίζουμε το επιφανειακό έδαφος της Π.Ε.Ο. ως υψηλό σε οργανική ουσία γιατί η τιμή βρίσκεται μεταξύ 4-8% ενώ το επιφανειακό έδαφος της Ν.Ε.Ο. χαρακτηρίζεται ως επαρκή σε οργανική ουσία αφού η τιμή βρίσκεται στο 2-3% ενώ το έδαφος 5-20cm και για τις δύο εθνικές οδούς χαρακτηρίζεται ως χαμηλό σε οργανική ουσία. (Σινάνης Κ.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

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 ανοργανοποίησή της. (Σινάνης Κ.2003).

#### 4.7 I.A.K

Τα αποτελέσματα των μέσων όρων και τα εύρη τιμών της I.A.K. με δείκτη κατιόν το νάτριο για τα εδάφη των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί.

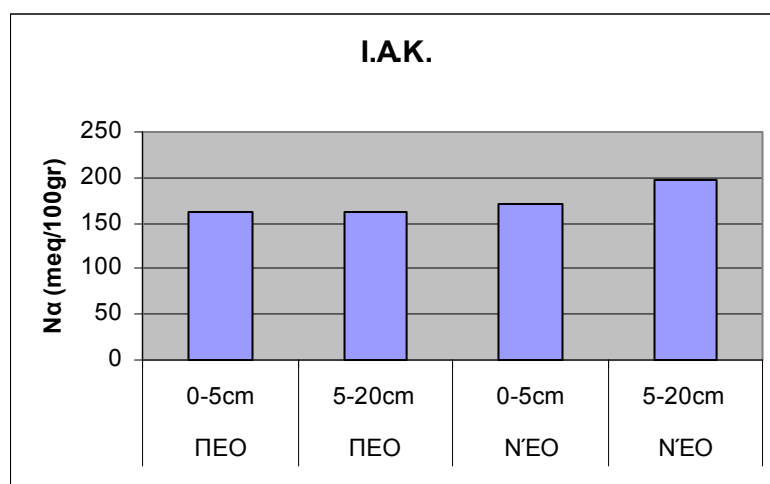
**Πίνακας 4.7** Στατιστικές παράμετροι I.A.K.(Νατρίου)

I.A.K. Na(meq/100gr)			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	102-240.8	162.7
ΠΕΟ	5-20cm	40.4-258	162.1
Ν'ΕΟ	0-5cm	98-250	170.5
Ν'ΕΟ	5-20cm	156-232	198

Από τα αποτελέσματα των μέσων όρων του πίνακα για τα δύο 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 30meq/100gr (Τσαπικούνης Φ.2004).

Το 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)

Η συγκέντρωση, σύμφωνα με το διάγραμμα, της I.A.K. παρουσιάζει την μικρότερη τιμή της στο επιφανειακό έδαφος και όσο αυξάνεται το βάθος δειγματοληψίας η τιμή αυτή αυξάνεται ελαφρώς.

#### 4.8 Ανταλλάξιμα κατιόντα

##### 4.8.1 Ανταλλάξιμο Νάτριο

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι στατιστικοί παράμετροι του ανταλλάξιμου κατιόντος Νατρίου για τα εδάφη των εθνικών οδών του νομού Χανίων.

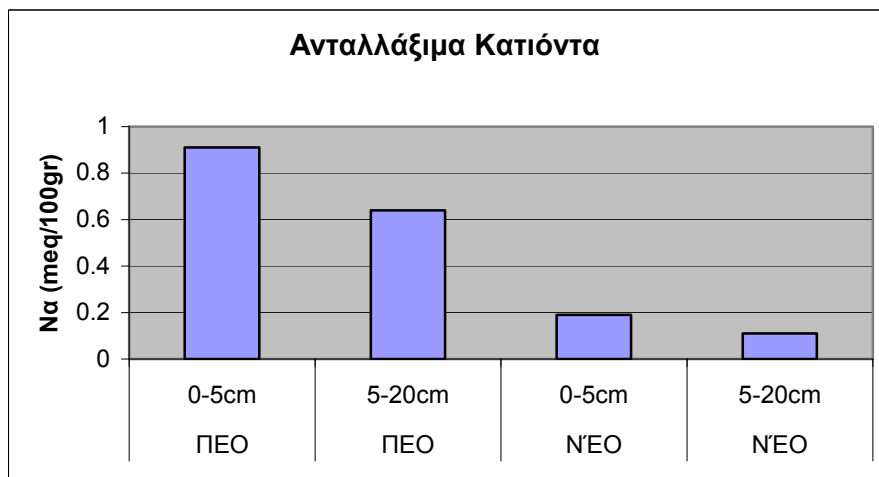
**Πίνακας 4.8** Στατιστικές παράμετροι A.K. Νατρίου

<b>(A.K)Ανταλλάξιμα Κατιόντα Na(meq/100gr)</b>			
	<b>Βάθη</b>	<b>Εύρος τιμών</b>	<b>Μέσος όρος</b>
ΠΕΟ	0-5cm	0.12-2.1	0.91
ΠΕΟ	5-20cm	0.05-1.97	0.64
Ν'ΕΟ	0-5cm	0.13-0.26	0.19
Ν'ΕΟ	5-20cm	0.09-0.14	0.11

Η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Νατρίου θεωρείται καλή όταν κυμαίνεται από ίχνη έως 0,2 meq/100gr (Τσαπικούνης Φ.2004).

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου Νατρίου και στα δύο βάθη της Π.Ε.Ο. είναι μεγαλύτερες από αυτή την τιμή επάρκειας του νατρίου. Ενώ στα δύο βάθη της Ν.Ε.Ο. οι τιμές θεωρούνται καλές.

Το διάγραμμα κατανομής του ανταλλάξιμου νατρίου που ακολουθεί μας δείχνει τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.



**Διάγραμμα 4.8** Κατανομή μέσου όρου A.K. Νατρίου

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 είσοδός του στο έδαφος γίνεται κυρίως με το νερό άρδευσης. Οι μεγάλες τιμές του ίσως να οφείλονται στην κακής ποιότητας νερού (Τσαπικούνης Φ.2004).

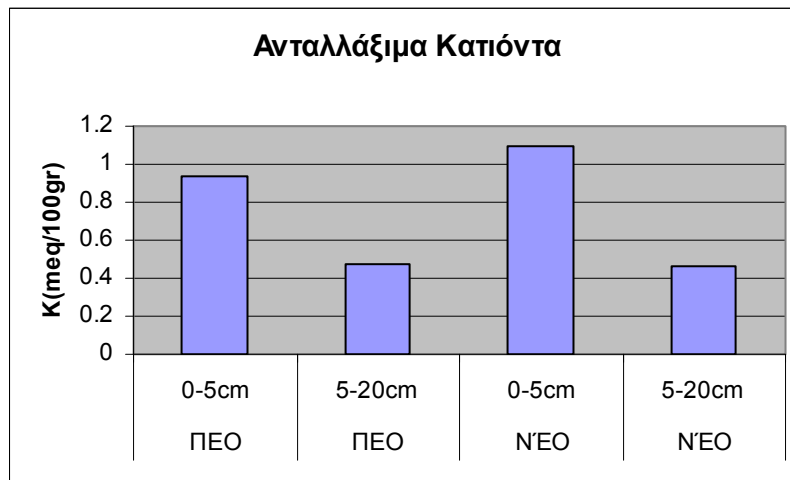
#### 4.8.2 Ανταλλάξιμο Κάλιο

Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι και τα εύρη τιμών του ανταλλάξιμου Καλίου για τα εδαφικά δείγματα των εθνικών οδών του νομού Χανίων.

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

<b>(Α.Κ)Ανταλλάξιμα Κατιόντα Κ(meq/100gr)</b>			
<b>Βάθη</b>		<b>Εύρος τιμών</b>	<b>Μέσος όρος</b>
<b>ΠΕΟ</b>	<b>0-5cm</b>	0.45-1.49	0.94
<b>ΠΕΟ</b>	<b>5-20cm</b>	0.29-0.76	0.47
<b>Ν'ΕΟ</b>	<b>0-5cm</b>	0.69-1.75	1.1
<b>Ν'ΕΟ</b>	<b>5-20cm</b>	0.26-0.75	0.46

Σύμφωνα με τις τιμές που αναγράφονται στον πίνακα και βάση βιβλιογραφικών αναφορών(Τσαπικούνης Φ.2004) τα εδάφη αυτά χαρακτηρίζονται σαν επαρκώς εφοδιασμένα σε κάλιο. Η τιμή του επιφανειακού εδάφους είναι μεγαλύτερη από το κρίσιμο όριο των 0,5meq/100gr, ενώ για το βάθος 5-20cm είναι μέσα στο επιθυμητό όριο.



**Διάγραμμα 4.9** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ. Καλίου

Το διάγραμμα μας δείχνει τους μέσους όρους συγκέντρωσης του Καλίου στα δύο βάθη. Βλέπουμε ότι αυξημένη τιμή έχει το επιφανειακό έδαφος ενώ στο επόμενο βάθος 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.(Τσαπικούνης Φ.2004).

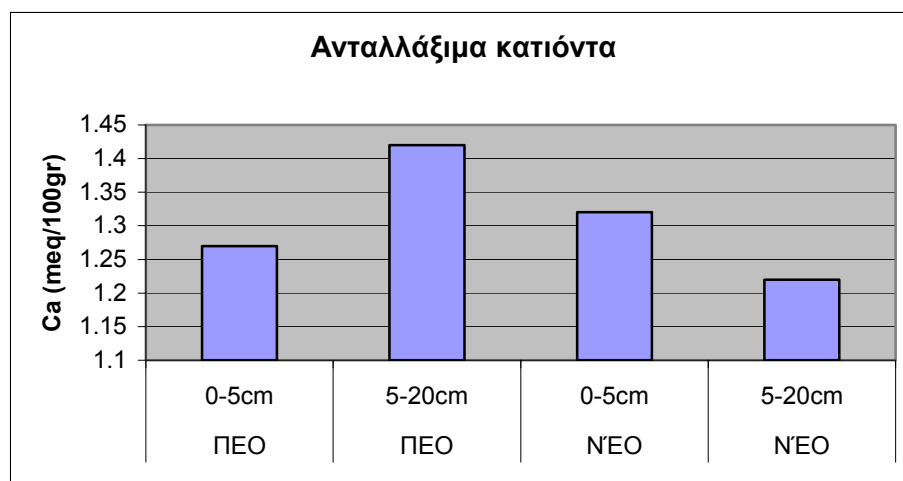
#### 4.8.3 Ανταλλάξιμο Ασβέστιο

Στον παρακάτω πίνακα θα δούμε τους μέσους όρους και τα εύρη τιμών του ασβεστίου που μετρήθηκαν στα εδάφη των εθνικών οδών.

**Πίνακας 4.10** Στατιστικές παράμετροι Α.Κ. Ασβεστίου

<b>(Α.Κ)Ανταλλάξιμα Κατιόντα Ca(meq/100gr)</b>			
	<b>Βάθη</b>	<b>Εύρος τιμών</b>	<b>Μέσος όρος</b>
ΠΕΟ	0-5cm	0.87-1.645	1.27
ΠΕΟ	5-20cm	1.032-1.645	1.42
Ν'ΕΟ	0-5cm	0.91-1.596	1.32
Ν'ΕΟ	5-20cm	0.53-1.621	1.22

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



**Διάγραμμα 4.10** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ. Ασβεστίου

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου με την αύξηση του εδαφικού βάθους για την Π.Ε.Ο. Η μικρότερη συγκέντρωση στο επιφανειακό έδαφος πιθανόν να οφείλεται στην έκπλυσή του με αποτέλεσμα την μετακίνηση του ασβεστίου στα βαθύτερα στρώματα.(Τσαπικούνης Φ.2004).

#### 4.8.4 Ανταλλάξιμο Μαγνήσιο

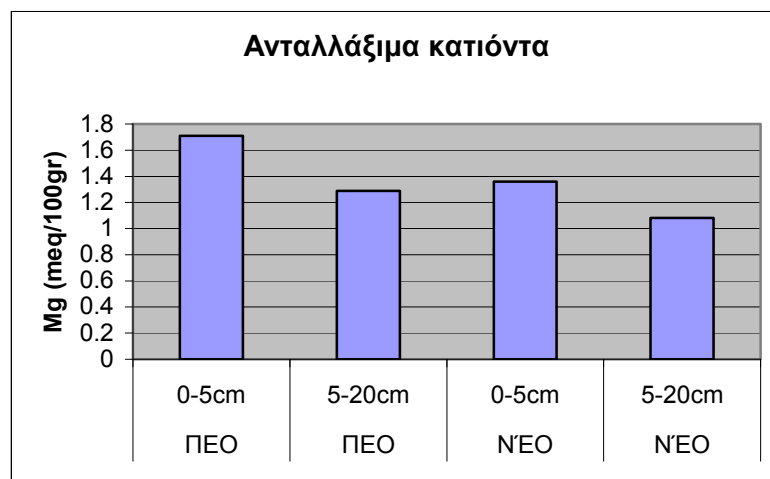
Ο πίνακας 4.11 που ακολουθεί μας παρουσιάζει τα αποτελέσματα του μέσου όρου και τα εύρη τιμών του ανταλλάξιμου μαγνησίου που μετρήθηκαν στα εδάφη των εθνικών οδών.

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

<b>(Α.Κ)Ανταλλάξιμα Κατιόντα Mg(meq/100gr)</b>			
	<b>Βάθη</b>	<b>Εύρος τιμών</b>	<b>Μέσος όρος</b>
ΠΕΟ	0-5cm	0.77-2.9	1.71
ΠΕΟ	5-20cm	0.45-2.32	1.29
Ν'ΕΟ	0-5cm	1.07-1.83	1.36
Ν'ΕΟ	5-20cm	0.77-1.52	1.08

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

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



**Διάγραμμα 4.11** Κατανομή μέσου όρου Α.Κ. Μαγνησίου

Στην διαγραμματική παρουσίαση του μαγνησίου παρατηρούμε ότι στα βάθη που τα ποσοστά της οργανικής ουσίας 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. (Τσαπικούνης Φ.2004).

#### 4.9 Ολικές μορφές μόλυβδου στο έδαφος

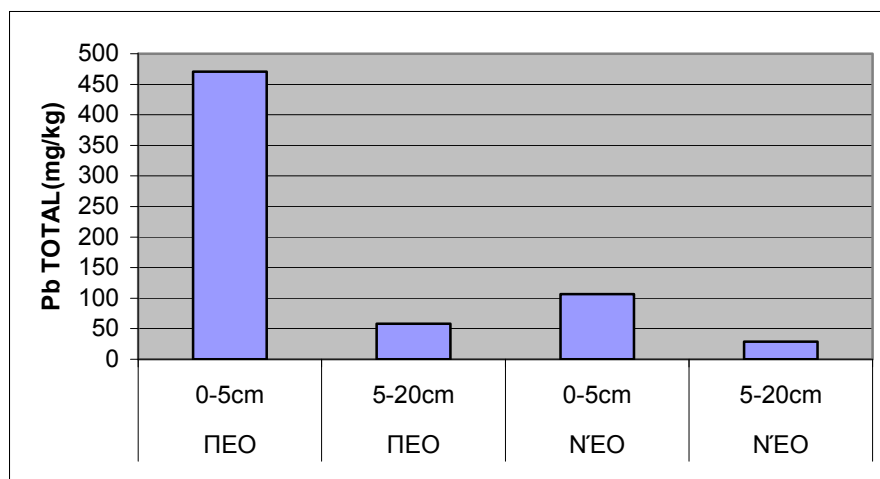
Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται το εύρος τιμών και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των ολικών μορφών του Pb των μελετηθέντων εδαφικών δειγμάτων.

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

Ολικές μορφές Pb(Total)mg/kg εδάφους			
	Βάθη	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
ΠΕΟ	0-5cm	132.2-926.5	470.97
ΠΕΟ	5-20cm	42.5-81.8	58
ΝΕΟ	0-5cm	32.8-191.85	106.67
ΝΕΟ	5-20cm	18.15-55.55	28.85

Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb και στα δύο βάθη είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με τις αναφερόμενες συγκεντρώσεις των Ελληνικών μη ρυπασμένων εδαφών όπως φαίνεται στον πίνακα. Για τα μη ρυπασμένα εδάφη οι τιμές για τον Pb κυμαίνονται από 4mg/kg έως 19,2mg/kg (Voutsas et al.1996).

Όπως παρατηρείται οι μέσες τιμές του μόλυβδου μειώνονται με το βάθος (Διάγραμμα 4.12).



**Διάγραμμα 4.12** Κατανομή μέσων τιμών των ολικών συγκεντρώσεων μόλυβδου

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης 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 των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων είναι αδιατάρακτα. Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb 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 oliva & Fernandez Espinosa 2007).

Στην παλιά εθνική οδό (Π.Ε.Ο) η συγκέντρωση του μόλυβδου στο επιφανειακό έδαφος είναι μεγαλύτερη από ότι στη νέα εθνική οδό (Ν.Ε.Ο) λόγω της χρήσης βενζίνης με Pb. Ο Pb βρίσκεται υπό μορφή αιωρούμενων σωματιδίων που καθιζάνουν στο έδαφος. Είναι δυσμετακίνητο μέταλλο όταν βρίσκεται στο έδαφος στο οποίο παραμένει πολύ καιρό γι' αυτό είναι δύσκολο να μετακινηθεί στα κατώτερα εδαφικά στρώματα.

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

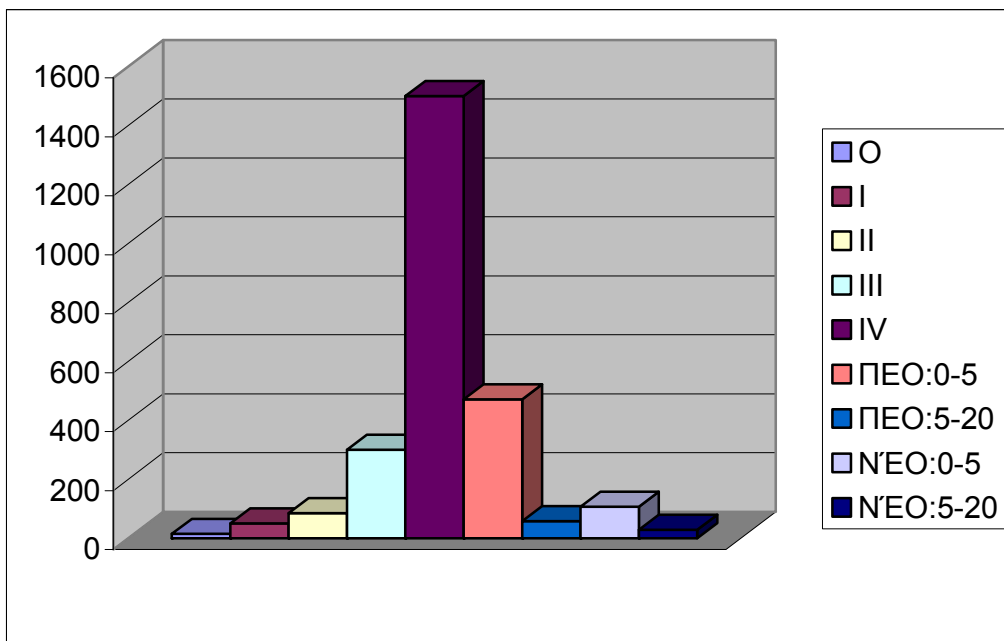
Στον πίνακα 4.13 που ακολουθεί φαίνονται τα επίπεδα ρύπανσης των βαρέων μετάλλων σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους.

**Πίνακας 4.13** 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

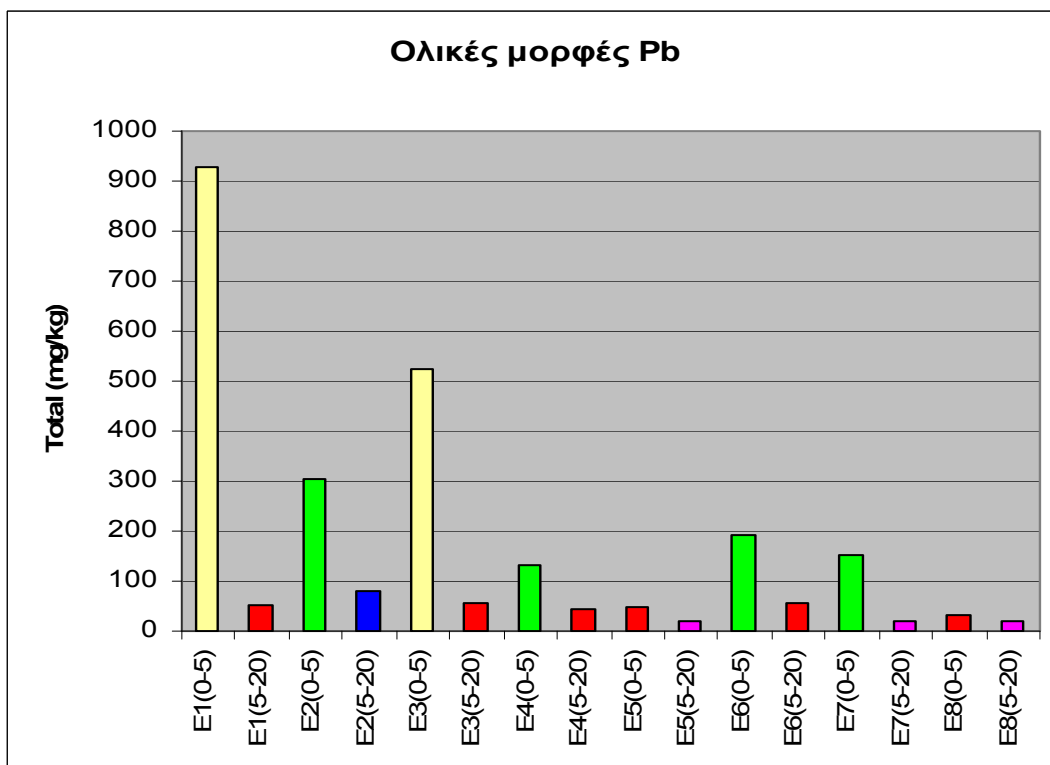
0= φυσική (μη ρυπασμένο έδαφος), I =ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα, II =ασθενής ρύπανση, III =μέση ρύπανση βαρέων μετάλλων, IV =ρύπανση με βαρέα μέταλλα, V =υψηλή ρύπανση βαρέων μετάλλων.

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



**Διάγραμμα 4.13** Μέσες τιμές ολικών συγκεντρώσεων του Pb σε σύγκριση με τα επίπεδα ρύπανσης του Πολωνικού σχήματος ταξινόμησης.

Το διάγραμμα 4.14 που ακολουθεί απεικονίζει την κατανομή του μελετηθέντος μετάλλου ανά σημείο δειγματοληψίας για τα δύο βάθη και έχουν άμεση σχέση με την χωρική κατανομή της ρύπανσης των εδαφών των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων. Επίσης οι ολικές συγκεντρώσεις του μελετηθέντος μετάλλου συγκρίνονται με τα επίπεδα ρύπανσης του Πολωνικού σχήματος ταξινόμησης.



**Διάγραμμα 4.14** Κατανομή ολικών μορφών μόλυβδου ανά σημείο δειγματοληψίας

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 μοβ ράβδους θεωρούνται 'μη ρυπασμένα εδάφη'. Οι κόκκινες ράβδοι ανήκουν στο επίπεδο 'ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων', η μπλε ράβδος ανήκει στο επίπεδο της 'ασθενούς ρύπανσης βαρέων μετάλλων', οι πράσινες ράβδοι ανήκουν στο επίπεδο της 'μέσης ρύπανσης βαρέων μετάλλων' και τέλος οι κίτρινες ράβδοι στο επίπεδο 'ρύπανση με βαρέα μέταλλα'.

Με βάση το διάγραμμα 4.14 ταξινομούμε τα σημεία της παλιάς και της νέας εθνικής οδού που παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση μόλυβδου ως προς αυτά που παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση ως εξής:

Π.Ε.Ο.: E1(0-5),E3(0-5)

Π.Ε.Ο.: E2(0-5), E4(0-5)

Ν.Ε.Ο.: E6(0-5), E7(0-5)

Π.Ε.Ο.: E2(5-20)

Ν.Ε.Ο.: E6(5-20)

Π.Ε.Ο.: E3(5-20), E1(5-20)

Ν.Ε.Ο.: E5(0-5)

Π.Ε.Ο.:E4(5-20)

Ν.Ε.Ο.: E8(0-5)

Ν.Ε.Ο.: E8(5-20), E7(5-20),E5(5-20)

Παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μόλυβδου στα δύο βάθη, με βάση το διάγραμμα 4.14 παρουσιάζονται στην παλιά εθνική οδό στα επιφανειακά εδάφη λόγω της υψηλής κυκλοφοριακής κίνησης, είτε λόγω των παλιότερων οχημάτων που χρησιμοποιούσαν μολυβδούχα καύσιμα, ενώ οι μικρότερες συγκεντρώσεις του μόλυβδου παρουσιάζονται στη νέα εθνική οδό στα βαθύτερα στρώματα. Παρόλο την υψηλή κυκλοφορία των οχημάτων στη νέα εθνική οδό οι μικρές συγκεντρώσεις του μόλυβδου πιθανόν να οφείλονται στην πρόσφατη κατασκευή του δρόμου, είτε στα οχήματα που καίνε αμόλυβδα καύσιμα.

#### 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 κινητικότητά 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 4.14 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 δύο βάθη.

**Πίνακας 4.14** Συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου μόλυβδου και % βιοδιαθεσιμότητα

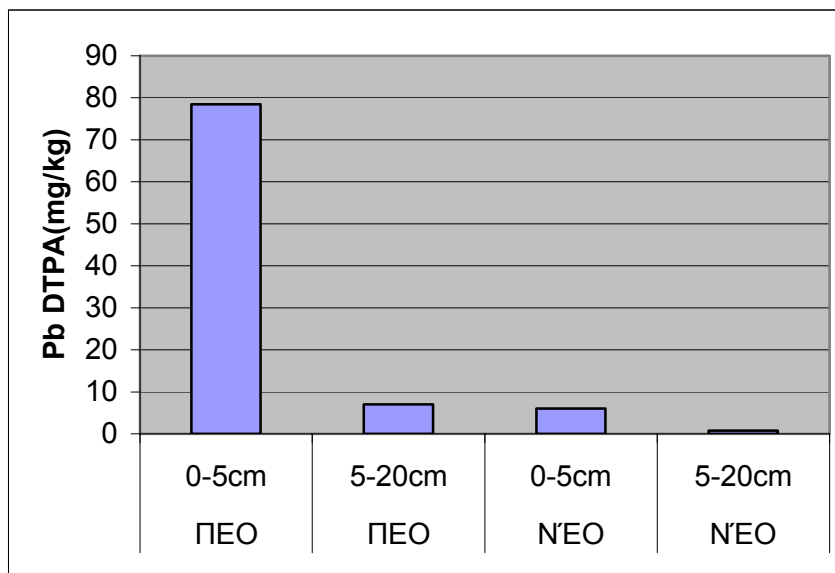
Αφομοιώσιμες μορφές Pb(DTPA)mg/kg				
Βάθη		Εύρος τιμών	Μέσος όρος	% βιοδιαθεσιμότητα
ΠΕΟ	0-5cm	23.7675-137.25	78.46	16.66
	5-20cm	2.725-10.03		
Ν'ΕΟ	0-5cm	1.9425-10.34	6.04	5.66
	5-20cm	0.1325-1.805		

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

Από τον πίνακα 5.14 βλέπουμε ότι η Π.Ε.Ο. και στα δύο βάθη παρουσιάζει ποσοστό διαθεσιμότητας μόλυβδου μεγαλύτερο από 10%.

Στη Ν.Ε.Ο. και στα δύο βάθη ο διαθέσιμος μόλυβδος είναι μικρότερος δείχνοντας έτσι μια χαμηλή διαθεσιμότητά του.

Από το διάγραμμα 5.15 βλέπουμε την κατανομή του μέσου όρου του αφομοιώσιμου μόλυβδου στα δύο βάθη των εδαφικών δειγμάτων των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων που προκύπτει από τη χρήση της στατιστικής.



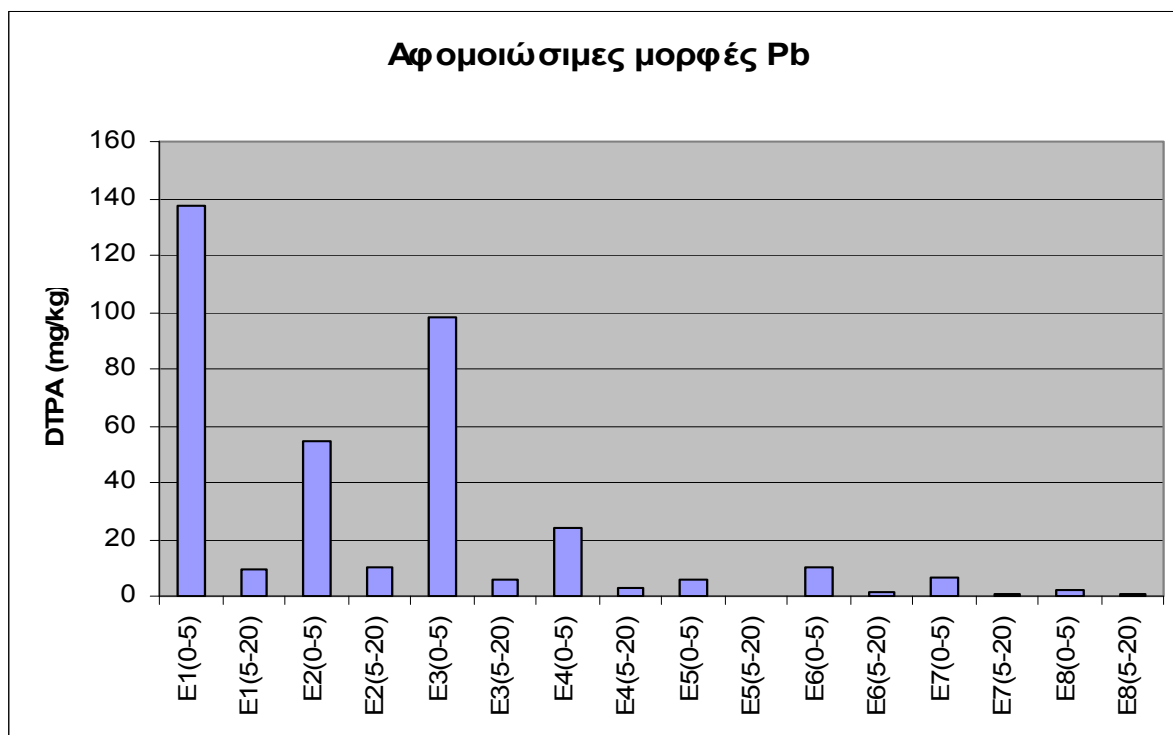
**Διάγραμμα 4.15** Κατανομή μέσου όρου αφομοιώσιμου μόλυβδου

Η κατανομή του αφομοιώσιμου μόλυβδου, σύμφωνα με το διάγραμμα, παρουσιάζει μείωση με την αύξηση του εδαφικού βάθους. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του pH. Ενώ η μείωση των τιμών του pH αυξάνει τη βιολογική διαθεσιμότητα και την κινητικότητα των μετάλλων (Adriano, 1986; Parafilippaki et al, 2008).

Το βασικό εδαφικό pH που οφείλεται στην παρουσία  $\text{CaCO}_3$  επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων διότι οι αυξημένες τιμές pH συνήθως αυξάνουν την ικανότητα προσρόφησης των εδαφών (Paradopoulos and Rowell, 1988). Επίσης η περιεκτικότητα και η ποιότητα της οργανικής ουσίας επηρεάζουν την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Moller, 2005). Η οργανική ουσία σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα, τα οποία διαφέρουν όσο αφορά τη σταθερότητά τους. Κατά την αποδόμηση της οργανικής ουσίας, οι οργανικές μορφές των μετάλλων γίνονται διαθέσιμες για τα φυτά. (Leita et al., 1999).

Στο διάγραμμα 4.16 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αφομοιώσιμων μορφών του μόλυβδου ανά σημείο δειγματοληψίας για τα δύο βάθη.





**Διάγραμμα 4.16** Κατανομή αφομοιώσιμων μορφών μόλυβδου

Παρατηρούμε, από το διάγραμμα του αφομοιώσιμου μόλυβδου ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μετάλλου παρουσιάζονται στα σημεία E1,E2,E3,E4 που βρίσκονται στην παλιά εθνική οδό και κυρίως στο επιφανειακό έδαφος και οι μικρότερες στα σημεία E5,E6,E7,E8 που βρίσκονται στη νέα εθνική οδό και ιδιαίτερα στο στρώμα των 5-20cm.

Οι υψηλότερες αφομοιώσιμες συγκεντρώσεις του μόλυβδου πιθανόν να οφείλονται στις υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω της μεγάλης κυκλοφορίας οχημάτων και στο υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας.

Ενώ αντίθετα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις συμβαδίζουν με τις χαμηλές συγκεντρώσεις των ολικών μορφών στο μέταλλο αυτό. Η χαμηλή ύπαρξή του εμφανίζεται λόγω της πρόσφατης κατασκευής του δρόμου και του μικρού ποσοστού οργανικής ουσίας.

#### 4.11 Ο μόλυβδος στα φυτά

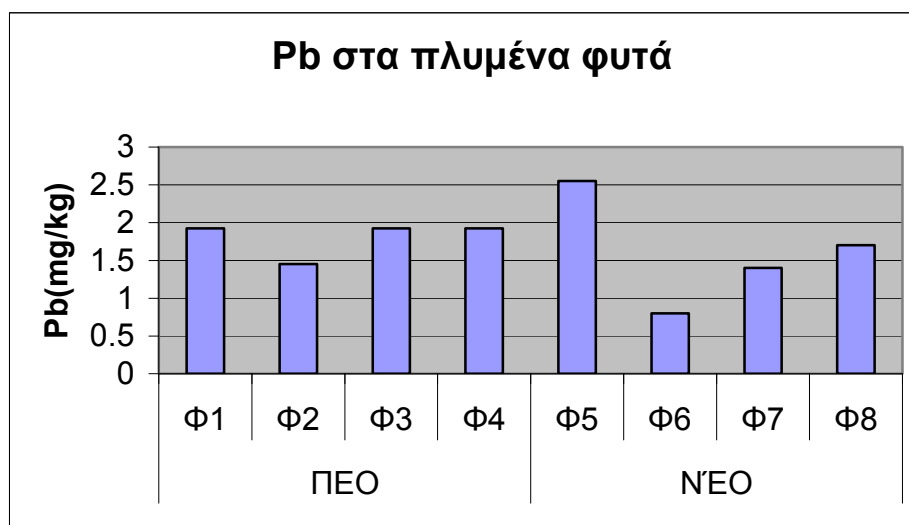
Στον πίνακα 4.15 που ακολουθεί φαίνονται το εύρος τιμών και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων του Pb των μελετηθέντων φυτικών δειγμάτων(φύλλων πικροδάφνης) στις δύο εθνικές οδούς.

**Πίνακας 4.15** Στατιστικές παράμετροι των βαρέων μετάλλων στα φυτικά δείγματα

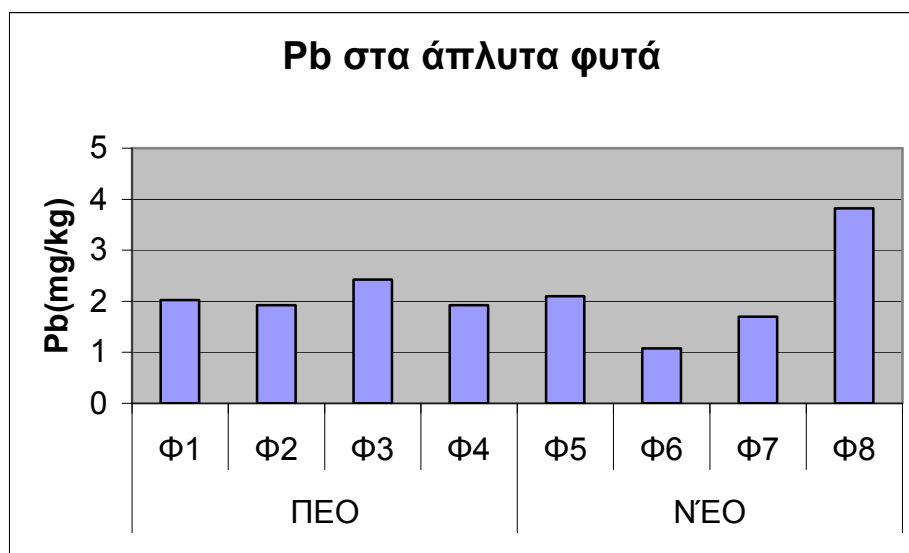
Pb(mg/kg)	Εύρος τιμών	Μέσος όρος
Π.Ε.Ο:Πλυμένα	1,45-1,925	1,806
Π.Ε.Ο:Άπλυτα	1,925-2,425	2,075
Ν.Ε.Ο:Πλυμένα	0,8-2,55	1,612
Ν.Ε.Ο:Άπλυτα	1,075-3,825	2,175

Οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου στα φύλλα πικροδάφνης για την παλιά εθνική οδό (Π.Ε.Ο) κυμαίνονται από 1,45mg/kg έως 1,925mg/kg με μέση τιμή 1,806mg/kg για τα πλυμένα φύλλα και από 1,925mg/kg έως 2,425mg/kg με μέση τιμή 2,075mg/kg για τα άπλυτα. Και για τη νέα εθνική οδό(Ν.Ε.Ο) κυμαίνονται από 0,8-2,55mg/kg με μέση τιμή 1,612mg/kg για τα πλυμένα φύλλα και από 1,075-3,825mg/kg με μέση τιμή 2,175mg/kg για τα άπλυτα. Επομένως οι πικροδάφνες της περιοχής μελέτης δεν είναι επιβαρυμένες με μόλυβδο για τις μη ρυπασμένες περιοχές σύμφωνα με το Chronopoulos et.al (1997).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του μελετηθέντος μετάλλου σε κάθε σημείο δειγματοληψίας για τα πλυμένα και άπλυτα φύλλα.



Διάγραμμα 4.17 Συγκέντρωση μόλυβδου στα πλυμένα φυτικά δείγματα



Διάγραμμα 4.18 Συγκέντρωση μόλυβδου στα άπλυτα φυτικά δείγματα

Οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου στα άπλυτα φύλλα είναι ελαφρώς υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις στα πλυμένα, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 4.17 και 4.18. αυτό οφείλεται στο ότι ο μόλυβδος με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων που είχε επικαθήσει στα φύλλα με το πλύσιμο έφυγε. Τα φύλλα που πήραμε από την Π.Ε.Ο έχουν ελάχιστη διαφορά με αυτά από τη Ν.Ε.Ο ως προς τη συγκέντρωση του μόλυβδου, που σημαίνει ότι δεν υπάρχει μόλυβδος στην ατμόσφαιρα στις δύο εθνικές οδούς παρόλο που στην παλιά εθνική οδό κινούνταν οχήματα με μολυβδόχα καύσιμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### Συμπεράσματα

Η υφή των μελετηθέντων εδαφών των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων είναι κυρίως αμμοπηλώδες και αργιλλοπηλώδες. Τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως μέσης, ελαφριάς και ελάχιστα από αυτά, βαριάς σύστασης. Τα εδάφη έχουν μέσο ως ισχυρό αλκαλικό pH, με αποτέλεσμα να δεσμεύουν τον φώσφορο και τα μέταλλα, ενώ παράλληλα είναι εδάφη με χαμηλά έως μέσα ποσοστά σε οργανική ουσία.

Επίσης τα εδάφη των δύο εθνικών οδών του νομού 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. Οι τιμές του ανταλλάξιμου ασβεστίου είναι χαμηλές, γεγονός που δείχνει ότι τα εδάφη παρουσιάζουν έλλειψη ασβεστίου, ενώ οι τιμές του ανταλλάξιμου καλίου θεωρούνται επαρκείς. Οι τιμές του ανταλλάξιμου μαγνησίου, στα εδάφη των δύο εθνικών οδών κρίνονται ως μη ικανοποιητικές, αφού παρουσιάζουν ελλείψεις.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μελετηθέντων επιφανειακών εδαφών χαρακτηρίζεται ως πολύ υψηλή κυρίως λόγω της παρουσίας των αλάτων στα εδάφη αυτά και ικανοποιητική για τα εδάφη των 5-20cm, ενώ ο φώσφορος βρίσκεται σε μέτρια επίπεδα επάρκειας για τα επιφανειακά εδάφη και είναι φτωχός για τα εδάφη των 5-20cm.

Οι ολικές μορφές του Pb στα εδάφη των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων είναι αρκετά υψηλές κυρίως λόγω της κίνησης των τροχοφόρων οχημάτων, όμως οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις τους είναι σχετικά χαμηλές.

Στην Π.Ε.Ο. οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb στο επιφανειακό έδαφος είναι πολύ υψηλότερες από το έδαφος των 5-20cm. Αυτό οφείλεται στα μολυβδούχα καύσιμα που χρησιμοποιούσαν τα οχήματα και επειδή ο μόλυβδος που υπάρχει στην ατμόσφαιρα υπό μορφή αιωρούμενων σωματιδίων όταν κάσει στο έδαφος είναι δυσμετακίνητο μέταλλο είναι και δύσκολο να μετακινηθεί στα κατώτερα εδαφικά στρώματα και παραμένει πολύ καιρό στο επιφανειακό έδαφος. Ενώ στη Ν.Ε.Ο οι ολικές συγκεντρώσεις του μόλυβδου στο επιφανειακό στρώμα είναι μεν μεγαλύτερες από ότι στο έδαφος των 5-20cm γιατί όπως είπαμε παραπάνω ο μόλυβδος είναι δυσμετακίνητος αλλά όχι όσο στην Π.Ε.Ο, διότι η βενζίνη που καίνε πλέον τα οχήματα είναι αμόλυβδη.

Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb, (σύμφωνα με το πολωνικό σχήμα ταξινόμησης) έδειξαν ότι τα εδάφη των δύο εθνικών οδών μπορούν να θεωρηθούν ως εδάφη μέσης ρύπανσης με pb. Οι ολικές συγκεντρώσεις του Pb παρουσιάζουν μείωση της τιμής τους με την αύξηση του βάθους του εδάφους. Οι υψηλότερες ολικές συγκεντρώσεις του Pb που βρέθηκαν στην παλιά εθνική οδό είναι στα σημεία E1,E2,E3,E4 του επιφανειακού εδάφους.

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

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις και η βιοδιαθεσιμότητα μειώνονται ελαφρώς με το βάθος λόγω της μείωσης της οργανικής ουσίας και της αύξησης του ποσοστού του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου και του pH. Οι υψηλότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις του Pb στο επιφανειακό (0-5cm) και στο υποεπιφανειακό έδαφος (5-20cm) βρέθηκαν στο σημείο E1 της παλιάς εθνικής οδού.

Τα φυτά της πικροδάφνης των δύο εθνικών οδών του νομού Χανίων δεν θεωρούνται ρυπασμένα με μόλυβδο γιατί οι τιμές είναι πολύ μικρές και μέσα στα επιτρεπτά όρια. Υπάρχει βέβαια μια μικρή διαφορά στη συγκέντρωση μόλυβδου στα πλυμένα και στα άπλυτα φύλλα, λόγω του ότι στα άπλυτα έχει επικαθήσει ο μόλυβδος ενώ σε αυτά με το πλύσιμο έχει φύγει. Το μεγαλύτερο ποσοστό υπάρχει στην Π.Ε.Ο, λόγω των οχημάτων που κινούνταν με μολυβδούχα καύσιμα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Άρθρο (2004)** έτος 51<sup>ο</sup> αριθμός φύλλου 16216. συχνές δηλητηριάσεις μόλυβδου στα παιδιά.  
**Βαλαβανίδης Αθ και Βλαχογιάννη Θ.(2008)** Περιβαλλοντική Χημεία και Οικοτοξικολογία.  
Διαχείριση Οικοσυστημάτων Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου  
**Γενική Γραμματεία Εθνικής Στατιστικής Ελλάδος(Ε.Σ.Υ.Ε)**
- Καλύβας Δ. (2003):** Αξιολόγηση Εδαφών – Τοποκλιματικές Συνθήκες και Κρασί.  
**Κελεπέρτζης Α.** Εισαγωγή στην Γεωλογία Περιβάλλοντος. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 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
- Μέγας Γ.Α.(1964)** Ζητήματα ελληνικής λαογραφίας
- 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.
- Σαμαρά Κ. και Κωνσταντίνου (2002).**Εργαστήριο Ελέγχου ρύπανσης περιβάλλοντος. Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Τσέζος Μ. (2001).** Εργαστηριακές ασκήσεις. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Σινάνης Κ.(2003)** Εδαφολογία. Ηράκλειο ΤΕΙ Κρήτης.
- Σινάνης Κ.(2003)** Εργαστηριακές ασκήσεις Εδαφολογίας. Ηράκλειο ΤΕΙ Κρήτης
- Ζανάκη Κ.(2001)** Έλεγχος ποιότητας νερού. Εκδόσεις ΊΩΝ.
- Τσαπικούνης Φάνης Α.(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.
- Bouyoucos G.H. (1951)** A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal*, 43, 434–438
- 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
- 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
- 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 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.
- Leita L., M. De Nobili, C.Mondini, G. Muhlbachova, L. Marchiol, C. Bragato and, 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.
- 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., Fernandez 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
- 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
- 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. *Environnemental Pollution*, 47, 293-304

Διευθύνσεις από internet

[www.aqualex.org](http://www.aqualex.org)  
[www.myltiplesclerosis.gr](http://www.myltiplesclerosis.gr)  
[www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)  
[www.heavy-metals.com](http://www.heavy-metals.com)  
[www.food-info.gr](http://www.food-info.gr)  
[www.tanea.gr](http://www.tanea.gr)  
[www.noesi.gr](http://www.noesi.gr)  
[www.ecocity.gr](http://www.ecocity.gr)  
[www.greenpage.gr](http://www.greenpage.gr)  
[www.chania-info.gr](http://www.chania-info.gr)  
[www.phileleftheros.com](http://www.phileleftheros.com)  
[www.utopia.duth.gr](http://www.utopia.duth.gr)