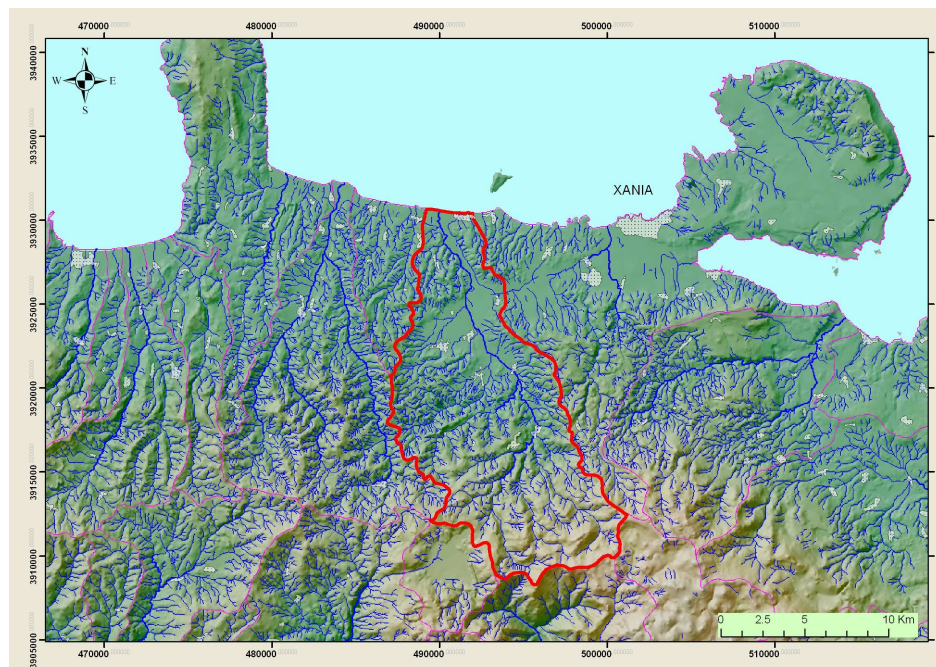




## ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΕΔΑΦΩΝ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΚΕΡΙΤΗ -Ν.ΧΑΝΙΩΝ



**ΧΡΥΣΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΑΝΙΑ 2007**



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



## **ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΕΔΑΦΩΝ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΚΕΡΙΤΗ -Ν.ΧΑΝΙΩΝ**

**ΧΡΥΣΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Επιβλέπουσα: ΠΑΠΑΦΙΛΙΠΠΑΚΗ ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ

Επιτροπή Αξιολόγησης:

Δρ. Σταυρουλάκης Γιώργος  
Καθηγητής

Δρ Κώππη Μελίνα  
Εργαστηριακός Συνεργάτης

Παπαφιλιππάκη Ανδρονίκη (MSc)  
Εργαστηριακός Συνεργάτης

Αύξων Αριθμός Πτυχιακής Εργασίας: 17

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ

### 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1 Γενικά.....	7
1.2 Ατμόσφαιρα.....	9
1.3 Υδάτινοι πόροι.....	11
1.4 Φυτά.....	14
1.5 Έδαφος.....	15

### 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

#### 2.1 ΧΑΛΚΟΣ

2.1.1 Γενικά.....	18
2.1.2 Ο χαλκός στην ατμόσφαιρα.....	18
2.1.3 Ο χαλκός στο έδαφος.....	18
2.1.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με χαλκό και η χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος.....	19
2.1.3.2 Προσρόφηση του χαλκού.....	20

#### 2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

2.2.1 Γενικά.....	21
2.2.2 Ο ψευδάργυρος στην ατμόσφαιρα.....	21
2.2.3 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος.....	21
2.2.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με ψευδάργυρο και η χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος.....	22
2.2.3.2 Κινητικότητα του ψευδαργύρου στο έδαφος.....	22
2.2.3.3 Προσρόφηση του ψευδαργύρου στο έδαφος.....	23

#### 2.3 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

2.3.1 Γενικά.....	23
2.3.2 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα.....	24
2.3.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος.....	24
2.3.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και η χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος.....	25

#### 2.4 ΚΑΔΜΙΟ

2.4.1 Γενικά.....	25
2.4.2 Το κάδμιο στην ατμόσφαιρα.....	26
2.4.3 Το κάδμιο στο έδαφος.....	26
2.4.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με κάδμιο και η χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος.....	27

#### 2.5 ΧΡΩΜΙΟ

2.5.1 Γενικά.....	28
2.5.2 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα.....	28
2.5.3 Τα χρώμιο στο έδαφος.....	28
2.5.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με χρώμιο και η χημική συμπεριφορά του χρωμίου στο έδαφος.....	28

### **3. ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

3.1 Γενικά.....	29
3.2 Διαθεσιμότητα του Cu στο έδαφος.....	30
3.3 Διαθεσιμότητα του Zn στο έδαφος.....	30
3.4 Διαθεσιμότητα του Pb στο έδαφος.....	31
3.5 Διαθεσιμότητα του Cd στο έδαφος.....	31
3.6 Διαθεσιμότητα του Cr στο έδαφος.....	32

## **II. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ**

1.1 Γενικά.....	34
1.2 Προσδιορισμός της περιοχής .....	34
1.3 Εξέλιξη της περιοχής .....	37
1.4 Γεωλογία της περιοχής .....	38
1.5 Κλίμα της περιοχής .....	43

## **III. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

1.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία των εδαφικών δειγμάτων.....	46
1.2 Εργαστηριακές αναλύσεις.....	47
1.2.1 Μηχανική ανάλυση τη μέθοδο Βουγιούκου.....	47
1.2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα - Ενεργότητα ιόντων υδρογόνου – pH ....	48
1.2.3 Οργανική ουσία .....	49
1.2.4 Ανταλλάξιμα κατιόντα.....	50
1.2.5 Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος.....	50
1.2.6 Ολικές μορφές βαρέων μετάλλων.....	52
1.2.7 Αφομιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων.....	52
1.2.8 Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο .....	52

## **IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

1.1 Κοκκομετρική σύσταση.....	54
1.2 Ανθρακικό ασβέστιο.....	55
1.3 Οργανική ουσία .....	56
1.4 pH.....	58
1.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	59
1.6 Ανταλλάξιμα κατιόντα.....	60
1.7 Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος.....	61
1.8 Βαρέα μέταλλα .....	63

## **V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....**

75

## **VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....**

76

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με στήριξαν και με βοήθησαν ώστε να υλοποιηθεί αυτή η εργασία. Κυρίως ευχαριστώ την επιβλέπουσα της εργασίας μου και υποψήφια Διδάκτορα κ. Παπαφιλίππáκη Ανδρονίκη (MSc), για το ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια της, καθώς και την καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής αυτής.

Ευχαριστώ τον Δρ Σταυρουλάκη Γεώργιο, Καθηγητή, και την Δρ. Κώττη Μελίνα, Εργαστηριακό Συνεργάτη, για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις τους.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου, Καρπουτζάκη Μαρία και Παταρέσκο Νικόλαο, για την ηθική και πρακτική στήριξή τους στα πλαίσια της εκπόνησης αυτής της πτυχιακής.

Τέλος ευχαριστώ τον Παπαδάκη Νικόλαο Γεωπόνο, την Δρ Κουλούρη Παναγιώτα, Ερευνήτρια, και την κ. Μαϊδανού Μαρία (MSc) για την πολύτιμη συμβολή τους, η σημαντικότητα της οποίας καθόρισε σε μεγάλο βαθμό το αποτέλεσμα αυτής της εργασίας.

## **Abstract**

The main purpose of this project is to determine the pollution caused by heavy metals in the soils of Keritis hydrological basin, which located in Chania prefecture. The main sources of pollution in the region coming from agricultural, animal farming activities, from municipal and hotel sewages, litter and from industrial activities (olive mills, wineries and other agricultural factories). This specific hydrological basin has a tremendous aquiferous importance, since it is the basic life stimulator in the whole area. It is noteworthy to mention that we determined some physicochemical identities of the regional soil samples, that were representative of the Keritis basin. The results, which were obtained after analysis and calculations, indicated that the area is not polluted by heavy metals. This conclusion was derived, after taking into consideration the heavy metals concentration limits that are published in bibliography.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ

## 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 1.1 Γενικά

Το περιβάλλον αποτελεί το φυσικό και βιολογικό πλαίσιο του ανθρώπου από το οποίο εξαρτάται άμεσα με πολλούς και πολύπλοκους τρόπους. Η σχέση μεταξύ του ανθρώπου και του περιβάλλοντος είναι τόσο στενή που η διάκριση μεταξύ τους γίνεται πολλές φορές ασαφής. Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς επεμβάσεις, πολλές από τις οποίες είναι ωφέλιμες, ενώ άλλες είναι καταστρεπτικές, όπως π.χ. η ρύπανση του περιβάλλοντος.

Ως ρύπανση του περιβάλλοντος αναφέρεται η άμεση ή έμμεση εκπομπή ουσιών, θορύβου ή άλλης μορφής ενέργειας σε ποσότητες, συγκέντρωση ή διάρκεια, που μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην υγεία του ανθρώπου, υλικές ζημιές, δυσμενή επίδραση σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και γενικότερα στα οικοσυστήματα (Κουϊμτζής & Μάτης, 1993). Γενικά, η ρύπανση αποτελεί την «ενέργεια» που μπορεί να καταστήσει το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επωφελείς χρήσεις για τις οποίες προορίζεται. Ο όρος «ρύπανση του περιβάλλοντος» χρησιμοποιείται συνήθως για την περίπτωση της ατμόσφαιρας, των υδάτινων πόρων (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) και του εδάφους.

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. Ο όρος «βαρέα μέταλλα» περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

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.

Η τοξικότητα των μετάλλων στα φυσικά νερά αποδίδεται στο συνδυασμό της διαλυτότητας, βιοδιαθεσιμότητας καθώς και στον τρόπο και την κινητική της πρόσληψης τους από κάθε οργανισμό (βιοσυσσώρευση). Ο έλεγχος των εκπομπών των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι αναγκαίος. Κάτι τέτοιο είναι απαραίτητο να γίνει στην πηγή εκπομπής, δηλαδή πολύ πριν οι ρύποι «εισβάλλουν» στο οικοσύστημα. Η παρακολούθηση της πορείας των μεταλλικών στοιχείων μετά την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς μετακινούνται από τον έναν κρίκο του τροφικού πλέγματος στον άλλο και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς με τελική κατάληξη τον άνθρωπο, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή του τροφικού πλέγματος. Έτσι, ο κίνδυνος πολλαπλασιάζεται και ο άνθρωπος τελικά τείνει να δεχτεί την τοξικότητα από πολλές πηγές και σε αυξημένες συγκεντρώσεις (Λουκίδου, 2003).

Τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων, δηλαδή των στοιχείων που υπάρχουν στα φυσικά συστήματα σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις. Σημειώνεται, ότι αρκετά από αυτά, π.χ. ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το

κοβάλτιο θεωρούνται απολύτως απαραίτητα σε μικρές ποσότητες για τη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών.

Τα βαρέα μέταλλα (Cd, V, Ni, Cu, Pd, Zn, Cr κ.α) μεταφέρονται στην τροφή του ανθρώπου από το έδαφος, μέσω των φυτών και των ζώων. Διακινούνται στον οργανισμό με την κυκλοφορία του αίματος και εισέρχονται στα κύτταρα. Τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα τοξικά για τα θερμόαιμα ζώα και τον άνθρωπο και μπορεί να προκαλέσουν δηλητηριάσεις, συνήθως χρόνιες λόγω της αθροιστικής τους δράσης. 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 ψυχосύνδρομα, δηλαδή ψυχοπαθολογικές καταστάσεις που συνδέονται με οργανικές διαταραχές του εγκεφάλου και καρκινογενέσεις (Παπαδημητρίου, 2005).

Αναλυτικότερα:

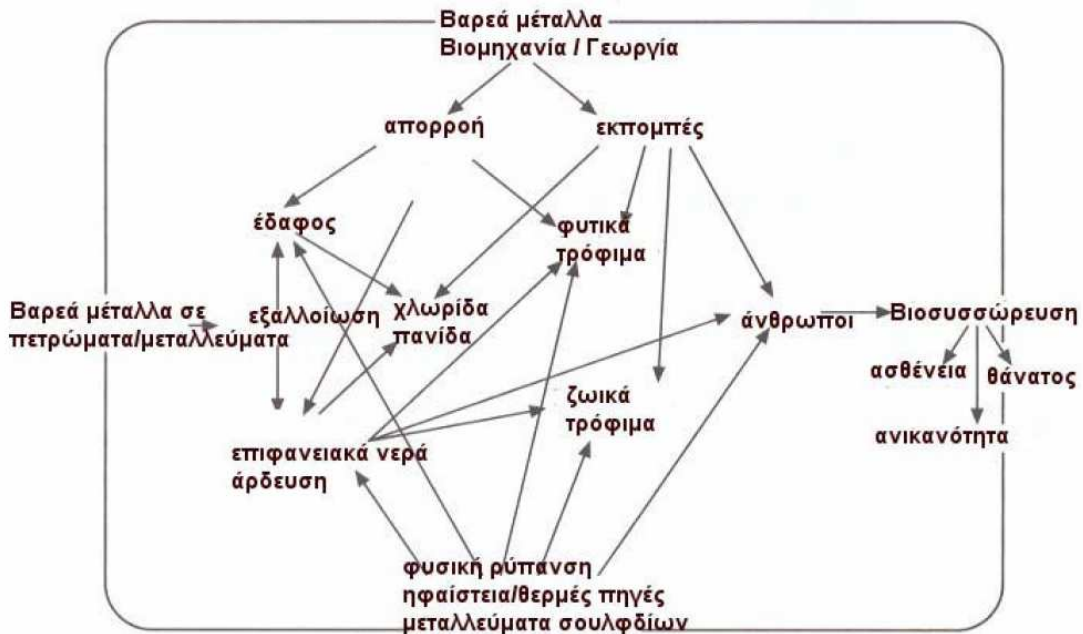
- Ο μόλυβδος προσβάλλει το νευρικό σύστημα και το σύστημα παραγωγής ερυθρών αιμοσφαιρίων, προκαλώντας σε μεγάλες δόσεις αναιμία.
- Το κάδμιο προκαλεί χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια, εμφύσημα, νεφρικές βλάβες, βλάβες του καρδιαγγειακού και μυοσκελετικού συστήματος, καρκίνο των οργάνων αναπαραγωγής και των πνευμόνων.
- Το αρσενικό προκαλεί ηπατικές και αγγειακές βλάβες, καρκίνο του ήπατος και του δέρματος. Επιπλέον, προσβάλλει τους νεφρούς, τους πνεύμονες και το λεμφικό σύστημα.
- Το μαγγάνιο προσβάλλει το αναπνευστικό, το κεντρικό νευρικό σύστημα και τους νεφρούς.
- Το χρώμιο προκαλεί αλλεργική δερματίτιδα και καρκίνο του αναπνευστικού.
- Το νικέλιο επιδρά στις ρινικές κοιλότητες, στους πνεύμονες και το δέρμα.
- Τα οξειδία του σιδήρου προσβάλλουν το αναπνευστικό.
- Ο υδράργυρος προσβάλλει το δέρμα, το αναπνευστικό και το κεντρικό νευρικό σύστημα, τους νεφρούς και τους οφθαλμούς. Προκαλεί εξασθένηση των μυών, απώλεια της όρασης παράλυση και τελικά θάνατο.
- Το κοβάλτιο προκαλεί ανορεξία και αναιμία, ενώ το σελήνιο προσβάλλει το ήπαρ και προκαλεί παθήσεις των μυών.
- Ο ψευδάργυρος προκαλεί πεπτικές διαταραχές, υπερκεράτωση και παραμόρφωση του εμβρύου
- Το πυρίτιο προκαλεί ατέλειες στο σκελετό, ενώ το ιώδιο προκαλεί υπερπλασία του θυρεοειδούς, αδυναμία αναπαραγωγής και απώλεια τριχών.
- Το βηρύλλιο προκαλεί δερματίτιδες, χρόνια έλκη του δέρματος, ρινίτιδες, φαρυγγίτιδες και βρογχίτιδες. ([www.ecocrete.gr](http://www.ecocrete.gr))

Στα φυσικά συστήματα, τα μέταλλα προέρχονται απ' τα πετρώματα, τα μεταλλικά ορυκτά (μεταλλικά σουλφίδια), και τα ηφαίστεια με τις συνοδεύουσες θερμές πηγές τους και ατμίδες. 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. Ανάλογα με τις περιβαλλοντικές φυσικές, χημικές και βιολογικές συνθήκες, τα βαρέα μέταλλα στα εδάφη ή στα νερά μπορούν να είναι βιοδιαθέσιμα στον κύκλο σχηματισμού των τροφίμων σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Η φυσική επιβάρυνση των μετάλλων μπορεί να αυξηθεί και από ανθρωπογενείς πηγές. Εάν ενεργοποιηθεί ο κύκλος των τροφίμων, οι διάφορες διαβάσεις μπορούν να φέρουν τα τοξικά μέταλλα στους ανθρώπους και να απειλήσουν τελικά την υγεία τους.

Παρόμοιες ακολουθίες μπορούν να δημιουργηθούν για ποτάμια και θαλάσσια οικοσυστήματα ή υποσυστήματα. Εφ' όσον τα βαρέα μέταλλα μπορούν να



βιοενσωματωθούν σε μια τροφική αλυσίδα, μπορούν να αυξηθούν σε επικίνδυνα επίπεδα για τους ζωντανούς οργανισμούς. Η ατμόσφαιρα, η υδρόσφαιρα (υπόγεια και επιφανειακά νερά), η γεώσφαιρα (εδάφη, ιζήματα) και οι επιρροές της βιόσφαιρας, συνδέονται στενά μεταξύ τους στα οικοσυστήματα. Οι δεσμοί μεταξύ τους είναι σύνθετοι αλλά επιλύσιμοι στην διαδικασία της αξιολόγησης και εξυγίανσης ενός οικοσυστήματος.



**Εικόνα 1.** Διαβάσεις των ενδεχομένως τοξικών μετάλλων στο οικοσύστημα που προέχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές (Περδικάτσης, 2003).

Εάν ένα βαρύ μέταλλο εισαχθεί σε ένα τροφικό πλέγμα, οι οργανισμοί μπορούν να αντιδράσουν στη βιοδιαθεσιμότητα του με διαφορετικούς τρόπους. Οι ζωντανοί οργανισμοί μπορούν να κάνουν διακρίσεις εις βάρος της λήψης ενός ή περισσότερων βαρέων μετάλλων. Άλλοι μπορούν να ενσωματώσουν το μέταλλο στα μαλακά ή σκληρά τους μέρη ανάλογα με την συγκέντρωση στο περιβάλλον ζωής τους και να μην απορροφήσουν το υπερβολικό περιεχόμενο αλλά μάλλον να το αποβάλλουν. Άλλοι οργανισμοί είναι ανεκτικοί σε βαρέα μέταλλα και συσσωρεύουν πλεονασματικές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα αυτοί οι οργανισμοί να αποκαλούνται συσσωρευτές ή υπερσυσσωρευτές (Περδικάτσης, 2003).

## 1.2 Ατμόσφαιρα

Η αέρια ρύπανση κυρίως προκύπτει από την καύση του άνθρακα και άλλων ορυκτών καυσίμων καθώς και από το λιώσιμο των μετάλλων σιδήρου και άλλων εύφλεκτων μετάλλων. Η σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις στοιχείων στην ατμόσφαιρα σε διάφορες περιοχές**

Στοιχείο (ng m <sup>-3</sup> )	Shetland		Europe			America			
	South Pole	Greenland	Islands	Norway	West Germany	Japan	North	Central	South
Al	0.32-0.81	240-380	60	32	160-2900	40-10,600	600-2330	760-880	460-15,000
As	0.007	—	0.6	1.9	1.5-53	0.3-120	2-40	—	—
Be	—	—	—	—	0.9-4	5-100	0.1-0.3	—	—
Br	0.38-1.41	14-20	15	4.4	30.5-2500	1.6-150	6-1200	65-460	2-200
Cd	0.015	0.003-0.63	0.8	—	0.5-620	0.5-43	1-41	—	—
Cr	0.003-0.01	0.6-0.8	0.7	0.7	1-140	1.3-167	5-1100	1-2	1-8
Cu	0.03-0.06	—	20	2.5	8-4900	11-200	3-153	70-100	30-180
Fp	0.51-1.19	166-171	90	48	130-5900	47-14,000	829-2000	554-1174	312-9225
I	0.08	—	4	0.6	3-15	6	40-6000	—	—
Mn	0.004-0.02	2.8-4.5	3	3	9-210	5 3-680	60-900	14-16	4-330
Mo	—	—	0.2	—	0.2-3.2	—	1-10	—	—
Ni	—	—	4	—	4-120	1-150	120	—	—
Pb	0.19-1.2	15-22	21	—	120-5000	19-1810	45-13,000	0.2-317	11-344
Sb	0.001-0.003	0.9-45	0.4	0.3	2-51	0 13-63	1-55	0.8-15	1-24
Sn	—	—	—	—	1 5-800	—	10-70	—	—
Ti	—	—	10	2.6	22-210	5-690	10-230	—	—
V	0.0006-0 002	0.8-1.4	3	1 9	5-92	1.5-180	4-174	7-200	7-91
Zn	0.002-0 051	18-41	15	10	550-16,000	14-6800	88-741	60-182	25-1358
(pg m <sup>-3</sup> )									
Ce	0.8-4.9	—	100	60	360-14,000	100-18,000	20-13,000	—	—
Co	0.1-1 2	70-150	60	60	390-6790	44-6000	130-2200	250-650	120-360
Cs	—	—	40	20	60-1500	16-1500	70-300	—	—
Eu	0.004-0.02	—	4	—	5-60	7.3-27	10-1700	—	—
Hi	—	40-60	—	—	300	18-590	0.5-290	60-70	40-760
Hg	—	40-80	40	10	170-11,200	1600	70-3800	70-120	70-690
In	0.05	—	20	—	30-360	1200	20-140	—	—
La	0.2-1.4	50-110	200	30	610-3420	53-3000	490-9100	440	290-3400
Sc	0.06-0.21	30-40	15	5	30-700	5-1300	80-3000	150-220	60-3000
Se	4.2-8 3	170-360	500	260	150-11,000	160-21,000	60-30,000	280-1210	50-1530
Sm	0.03-0.09	10-12	10	3	240-420	9.8-320	70-1000	30-80	30-630
Ta	—	10-30	—	—	—	6-100	50-280	20-50	20-150
To	—	1-5	—	—	10	—	19-34	8-27	20-120
Th	0.02-0.08	20-40	20	11	30-1000	16-1300	50-1300	10-20	30-1050
U	—	—	—	—	20 <sup>a</sup>	—	<500	—	—

Κάποια ιχνοστοιχεία όπως το Se, Au, Pb, Sn, Cd, Br, και Te μπορούν να φτάσουν μέχρι και 1000 φορές υψηλότερα από την κανονική τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Γενικά, στοιχεία τα οποία σχηματίζουν πτητικές ενώσεις, ή βρίσκονται υπό τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων μπορούν να ελευθερωθούν άμεσα στην ατμόσφαιρα μέσω της καύσης του άνθρακα ή άλλων βιομηχανικών διεργασιών.

Υλικά τα οποία απελευθερώνονται εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων δεν είναι τα μόνα τα οποία συμβάλουν στην παγκόσμια ρύπανση της ατμόσφαιρας. Άλλες παρόμοιες πηγές ρύπανσης είναι η γήινη τέφρα, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων κ.τ.λ. Οι Buat – Menard υπολόγισαν ότι οι εκπομπές των ιχνοστοιχείων στο βόρειο ημισφαίριο, οι οποίες προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, είναι κατά 30 έως 80% περισσότερες από αυτές στο νότιο ημισφαίριο. Επίσης, σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι η ραγδαία αύξηση της τεχνολογικής ροής έχει επιφέρει αύξηση των ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Γενικά 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:

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

**Πίνακας 2.** Κατηγορίες εκπομπών από φυσικές πηγές (Τσέζος Μάριος, 2001).

<b>Φυσικές Πηγές-Κατηγορίες Εκπομπών</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Επιφάνεια ωκεανών. Σταγονίδια που περιέχουν διάφορα άλατα από επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας.</li><li>➤ Επιφάνεια εδαφών: σκόνη.</li><li>➤ Ηφαιστειακές εκρήξεις (περιλαμβάνονται πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα).</li><li>➤ Βιογενής ύλη (περιλαμβάνονται πρωτογενή σωματίδια και δευτερογενή από συμπύκνωση οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από φυτά).</li><li>➤ Καύση βιογενούς ύλης: αιθάλη.</li><li>➤ Προϊόντα φυσικής μετατροπής αερίου σε σωματίδια (π.χ θειικά από ενώσεις του θείου που εκπέμπονται από την επιφάνεια των ωκεανών).</li></ul>

**Πίνακας 3.** Κατηγορίες εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές (Τσέζος Μάριος, 2001).

<b>Ανθρωπογενείς Πηγές-Κατηγορίες Εκπομπών</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Εκπομπές πρωτογενούς σωματιδιακής ύλης από ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. αιθάλη, σκόνη)</li><li>➤ Δευτερογενή αερολύματα τα οποία είναι προϊόντα αέριων ανθρωπογενών εκπομπών από καύσεις ορυκτών καυσίμων (π.χ θειικά <math>\text{SO}_4^{2-}</math> και νιτρικά <math>\text{NO}_3^-</math> από την οξειδωση αερίων <math>\text{SO}_2</math>, <math>\text{NO}_2</math> αντίστοιχα).</li></ul>

Μεταξύ του 1977 και του 1990 τα επίπεδα των περισσότερων στοιχείων μεγάλου βεληνεκούς μειώθηκαν περισσότερο από 50% εκτός από το μόλυβδο. Μια περαιτέρω μείωση στην εναπόθεση των στοιχείων της ατμόσφαιρας (κυρίως βαρέων μετάλλων) παρατηρήθηκε στο Νορβηγία, η οποία μπορεί να απεικονίσει τη γενική τάση που επικρατεί στην Ευρώπη.

Τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά των ιχνοστοιχείων-ρυπαντών στην ατμόσφαιρα 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.

Τα έμμεσα αποτελέσματα των ατμοσφαιρικών ρυπαντών στο έδαφος, είναι βαρυσήμαντα εξαιτίας της μακράς περιόδου συγκράτησης από το έδαφος σε στεγνή και υγρή εναπόθεση. Θα πρέπει λοιπόν να δίνεται μεγαλύτερη προσοχή σ' αυτές τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Kabata ; Pendias 2001).

### 1.3 Υδάτινοι Πόροι

Το νερό υπάρχει παντού γύρω μας (π.χ. στη θάλασσα, στην ατμόσφαιρα υπό μορφή υδρατμών, στο έδαφος, στις λίμνες, στα ποτάμια κ.α.) και είναι απόλυτα συνυφασμένο με την ύπαρξη της ζωής σε όλες τις μορφές. Μεταξύ άλλων αποτελεί άριστο διαλύτη και έχει μεγάλη ειδική θερμότητα. Έτσι, σε σχέση με τον άνθρωπο είναι γνωστό ότι στην εμβρυϊκή ηλικία αποτελεί περίπου το 90% και στους

ενήλικες το 70% του σωματικού βάρους. Το νερό προσλαμβάνεται από τον άνθρωπο με τα υγρά-ποτά, τις τροφές, αλλά και από τη δημιουργία ενδογενούς ύδατος από την οξείδωση του υδρογόνου μέσα στο σώμα. Η ημερήσια πρόσληψη σε νερό για τον άνθρωπο κυμαίνεται από 850-2500 ml περίπου ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις ανάγκες του.

Πέρα από την παραπάνω χρήση για τον άνθρωπο είναι ακόμη σημαντικό να διαθέτει την κατάλληλη ποσότητα νερού για την παρασκευή της τροφής, την ατομική και την οικιακή του καθαριότητα, οπότε οι ανάγκες του τείνουν στα 200 lt νερού την ημέρα. Το νερό αυτό πρέπει να είναι ακίνδυνο από κάθε πλευρά και επομένως δεν θα πρέπει να είναι μολυσμένο (να μην έχει δηλαδή παθογόνα μικρόβια ή προϊόντα τους) και να περιέχει ρύπους (να μην έχει δηλαδή επικίνδυνες χημικές ουσίες) ([www.waterinfo.gr](http://www.waterinfo.gr)).

Ως ρύπανση των υδάτων θεωρείται η παρουσία σε αυτά επιβλαβών ουσιών προερχόμενων από το αποχετευτικό δίκτυο, από βιομηχανικά απόβλητα και απορροές όμβριων υδάτων σε επαρκείς συγκεντρώσεις που καθιστούν τα ύδατα ακατάλληλα ανάλογα με την εκάστοτε χρήση τους (<http://utoria.duth.gr>).

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι, τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος και ειδικότερα του νερού. Η τοξικότητα των μετάλλων στα φυσικά νερά αποδίδεται στο συνδυασμό της διαλυτότητας, βιοδιαθεσιμότητας και στον τρόπο και την κινητική της πρόσληψης τους από κάθε οργανισμό (βιοσυσσώρευση). Συγκεκριμένα σε θαλάσσια περιβάλλοντα έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται εκλεκτικά σε ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας και να σχηματίζουν οργανομεταλλικές ενώσεις που παρουσιάζουν συνήθως αυξημένη τοξικότητα. Η παρουσία άλλων ρύπων π.χ. απορρυπαντικών αυξάνει την τοξικότητά τους και βοηθά στην πρόσληψή τους από τους οργανισμούς (Λουκίδου, 2003).

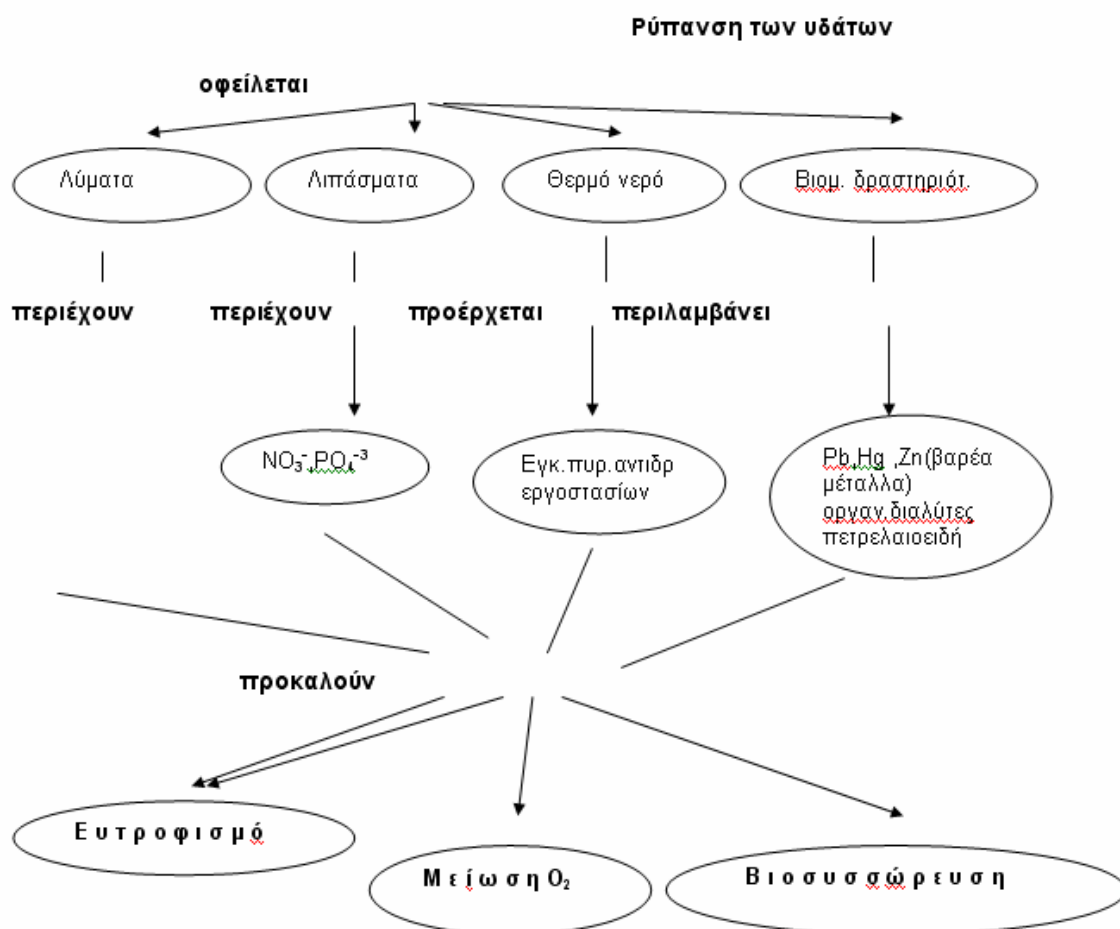
Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται στην υδρόσφαιρα από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Τα φυσικά υλικά εισέρχονται στην υδρόσφαιρα από την ατμόσφαιρα και την υδάτινη απορροή και στην περίπτωση των λιμνών και των ωκεανών, από τις εισαγωγές των ποταμών και των ρευμάτων. Το υλικό που εισέρχεται από την ατμόσφαιρα και που παρασύρεται από τους ανέμους, περιλαμβάνει πυριτική σκόνη, ηφαιστειακές εκπομπές, θαλάσσιο ψεκασμό, καύση και βιολογικές εκπομπές. Το υλικό που εισέρχεται από την απορροή προέρχεται από την αποσάθρωση γεωλογικών υλικών. Αυτά αποτελούν ορισμένες από τις φυσικές πηγές.

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

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 μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα.
- Έκπλυση αποβλήτων
- Αστικές απορροές όπου περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα κατανάλωσης διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ.
- Εκροές υπονόμων και γεωργική απορροή

- Καύση απορριμμάτων όπου αποτελεί σημαντικό παράγοντα εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στην θάλασσα (<http://aqualex>).



**Εικόνα 2.** Πηγές ρύπανσης των υδάτων με τις συνέπειες που προκαλούν

Το επιφανειακό νερό είναι πιο καταφανεές 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).

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχει μόνο σημασία η αφθονία ενός ιδιαίτερου μετάλλου, αλλά επίσης η διαθεσιμότητα του στη μορφή ευδιάλυτων ειδών. Για πολλά βαρέα μέταλλα, π.χ χαλκό (Cu), φαίνεται ότι η ενεργότητα του ελεύθερου ιόντος είναι ένας καλός δείκτης τοξικότητας στο φυτοπλαγκτόν και σ' άλλους οργανισμούς. Ο σχηματισμός οργανικών συμπλόκων μπορεί να αυξήσει την τοξικότητα.

Έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στη χρήση οργανισμών για τη διερεύνηση της ρύπανσης από μέταλλα και αυτό οφείλεται στο ότι πολλοί οργανισμοί του θαλάσσιου και γλυκού νερού συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα. Η ανάλυση μικρόφυτων είναι δείκτης μόλυνσης γλυκού νερού, ενώ τα περισσότερο μελετηθέντα ζώα, σαν δείκτες, είναι τα δίθυρα μαλάκια (Κελεπέρτζης Α.). Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν είτε θάνατο σε θαλάσσιους οργανισμούς είτε αλλαγές στην

μορφολογία, αλλαγές στη συμπεριφορά, μείωση της ανάπτυξης (π.χ. ο Hg και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο νερό μειώνει τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτοπλαγκτού) (<http://11gym-patras.ach.sch.gr>).

Το στοιχείο που έχει προσελκύσει την προσοχή είναι ο μόλυβδος (Pb) λόγω της χρήσης του στις σωληνώσεις. Είναι σαφές από διάφορες μελέτες που έχουν προκύψει από τη χρήση μολύβδου ότι το όξινο ή το μαλακό νερό έχουν τις μεγαλύτερες τιμές (Pb) (Κελεπερτζής).

#### 1.4 Φυτά

Παρ' όλα τα προβλήματα των βαρέων μετάλλων και τη ρύπανση που αυτά προκαλούν, η γεωργική γη σε πολλά μέρη του κόσμου βρέθηκε ότι ήταν φτωχή σε ένα ή περισσότερα μέταλλα ή μεταλλοειδή, απαραίτητα για τους ζωντανούς οργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς). Αυτά αποτελούν τα λεγόμενα ιχνοστοιχεία εκ των οποίων ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn) και ο ψευδάργυρος (Zn) είναι απαραίτητα για τα φυτά και ζώα και το κοβάλτιο (Co), το χρώμιο (Cr) και το σελήνιο (Se) απαραίτητα μόνο για τα ζώα. Η έλλειψη ψευδαργύρου είναι ίσως το σημαντικότερο πρόβλημα για τις καλλιέργειες κυρίως του σιταριού, αλλά ελλείψεις τόσο στο χαλκό όσο και στο μαγγάνιο επίσης αφορούν στην παραπάνω καλλιέργεια σε πολλές περιοχές. Για το εμπλουτισμό των καλλιεργούμενων εδαφών με τα απαραίτητα μέταλλα για την ανάπτυξη των φυτών χρησιμοποιούνται λιπάσματα που περιέχουν αυτά τα στοιχεία, τις περισσότερες φορές χωρίς μέτρο με αποτέλεσμα τη επιβάρυνση του εδάφους αρχικά, αλλά και της ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων εξαιτίας της έκπλυσης των εδαφών μετά από βροχοπτώσεις και της κατάληξης των ιχνοστοιχείων αυτών σε περίσσεια στο έδαφος.

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και κατ' επέκταση στο περιβάλλον, τροποποιούνται από εδαφογενείς και βιογεωχημικές διαδικασίες, όπως από φυσικές προσθήκες, π.χ σκόνη προερχόμενη από το έδαφος, ηφαιστειακή στάχτη, αλλά και ανθρωπογενείς προσθήκες. Εκείνο που προβληματίζει γενικά είναι το ότι στα φυτά και στα ζώα παρατηρείται το φαινόμενο της βιοσυσώρευσης βαρέων μετάλλων λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής που εμφανίζουν. Τα βαρέα μέταλλα στους φυτικούς οργανισμούς προέρχονται κυρίως από το έδαφος. Το σύστημα φυτού-εδάφους 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 στη γεωργία για την παροχή των φυτών με τα απαραίτητα για την ανάπτυξη τους ιχνοστοιχεία όπως το Mn και ο Cu. Τα μέταλλα που προσλαμβάνονται από τα φύλλα μπορούν στη συνέχεια να οδηγηθούν και σε άλλα μέρη του φυτού και κυρίως στις ρίζες, όπου πολλές φορές συσσωρεύονται οι πλεονάζουσες ποσότητες των μεταλλικών αυτών στοιχείων.

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

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

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

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

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

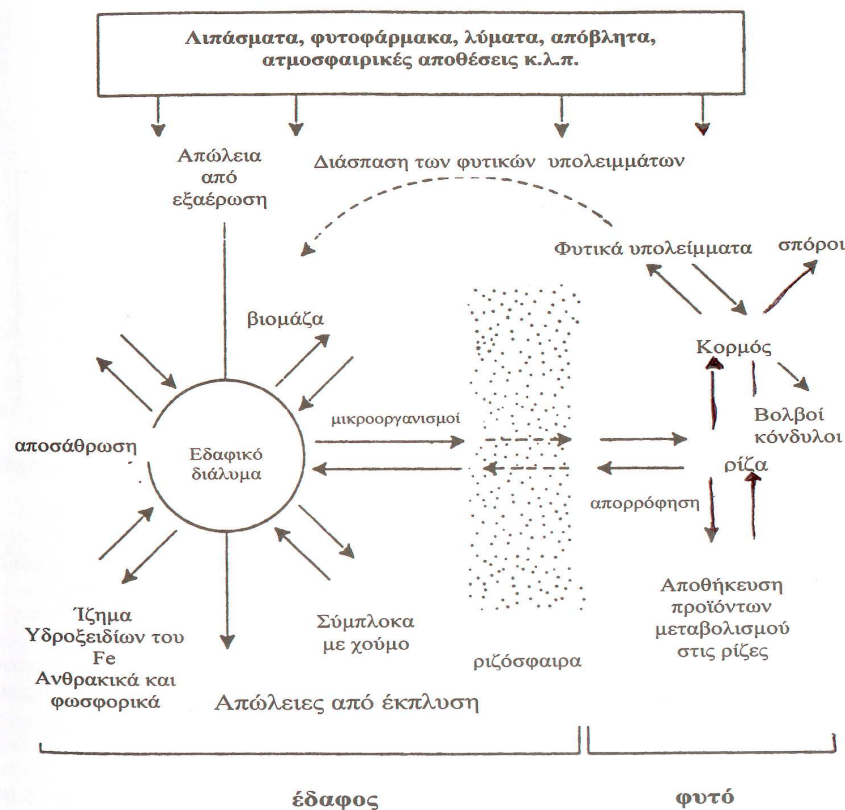
Η ανθεκτικότητα επιτυγχάνεται συνήθως για ένα συγκεκριμένο μέταλλο αν και ένα φυτό μπορεί να αναπτύξει μηχανισμούς με τους οποίους θα ανταπεξέλθει σε υψηλές συγκεντρώσεις παραπάνω του ενός μετάλλου (Μήτσιος, 2004).

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά το σύστημα έδαφος-φυτό καθώς και οι βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς των βαρέων μετάλλων (Εικ 3).

## 1.5 Έδαφος

Εν γένει το έδαφος ορίζεται ως το ανώτατο στρώμα του στερεού φλοιού της Γης. Αποτελείται από ανόργανα και οργανικά συστατικά, νερό, αέρα και έμβιους οργανισμούς. Το έδαφος αποτελεί τη διεπαφή μεταξύ της γης (γεώσφαιρας), του αέρα (ατμόσφαιρας) και του νερού (υδρόσφαιρας) και το υπόστρωμα για σειρά περιβαλλοντικών, κοινωνικών και οικονομικών λειτουργιών που είναι καθοριστικής σημασίας για τη ζωή. Η γεωργία και η δασοπονία εξαρτώνται από το έδαφος σε ό,τι αφορά την παροχή ύδατος και θρεπτικών ουσιών καθώς και σε ό,τι αφορά τις ρίζες των φυτών. Το έδαφος λειτουργεί ως μηχανισμός αποθήκευσης, διήθησης, ρύθμισης και μετατροπής διαδραματίζοντας τοιούτοτρόπως πρωταγωνιστικό ρόλο στην προστασία του ύδατος καθώς και όσον αφορά στην ανταλλαγή αερίων με την ατμόσφαιρα. Αποτελεί επίσης οικολογικό ενδιαίτημα για πολυποίκιλους έμβιους οργανισμούς με σημαντικό γενετικό απόθεμα, στοιχείο του τοπίου και της πολιτιστικής κληρονομιάς και πηγή πρώτων υλών (Επιτροπή των ευρωπαϊκών κοινοτήτων, 2002).





**Εικόνα 3.** Σχηματική παράσταση του συστήματος έδαφος-φυτό που δείχνει τις ουσίες που σχετίζονται με τη δυναμική των βαρέων μετάλλων (Μήτσιος, 2004).

### Η ρύπανση του εδάφους

Η είσοδος ρύπων στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα να πληγούν ή να απολεστούν πολλές από τις λειτουργίες των εδαφών και πιθανόν έμμεσα την ρύπανση του ύδατος. Όταν οι ρύποι στο έδαφος υπερβαίνουν ορισμένα επίπεδα πολλαπλασιάζονται οι αρνητικές επιπτώσεις στην τροφική αλυσίδα και, ως εκ τούτου, στην υγεία του ανθρώπου, καθώς και σε κάθε είδους οικοσυστήματα και φυσικούς πόρους. Για να αξιολογηθούν οι πιθανές επιπτώσεις των εδαφικών ρύπων, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη εκτός της συγκέντρωσης και η περιβαλλοντική συμπεριφορά και οι μηχανισμοί έκθεσης μέσω των οποίων επηρεάζεται η υγεία του ανθρώπου.

Το έδαφος, για να ανταποκριθεί επιτυχώς στις πολυάριθμες λειτουργίες του, είναι απαραίτητο να παραμένει σε καλή κατάσταση. Αντιθέτως, σήμερα από τα υπάρχοντα στοιχεία προκύπτει ότι το έδαφος απειλείται ολοένα και περισσότερο από σειρά ανθρωπίνων δραστηριοτήτων που μπορεί να το υποβαθμίσουν. Μεταξύ των κινδύνων που απειλούν το έδαφος συγκαταλέγεται η διάβρωση, η μείωση της οργανικής ύλης, η τοπική και διάχυτη ρύπανση, η σφράγιση, η συμπίεση, η μείωση της βιοποικιλότητας και η αλάτωση. Μολονότι οι κίνδυνοι αυτοί ποικίλλουν κατά τόπους, το γενικό συμπέρασμα είναι ότι το έδαφος υποβαθμίζεται ολοένα και περισσότερο. Οι παραπάνω κίνδυνοι είναι μάλιστα πιθανό να οξυνθούν περαιτέρω λόγω της αλλαγής του κλίματος.

Συχνά γίνεται διάκριση της εδαφικής ρύπανσης σε ρύπανση που προέρχεται από περιορισμένες πηγές (εντοπισμένες ή σημειακές πηγές ρύπανσης) και σε αυτήν που προέρχεται από διάχυτες πηγές. Η εντοπισμένη ρύπανση από σημειακές πηγές



σχετίζεται εν γένει με εξορυκτικές δραστηριότητες, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων και άλλες εγκαταστάσεις που εξακολουθούν ή έπαυσαν να λειτουργούν. Οι εν λόγω δραστηριότητες ενδέχεται να συνεπάγονται κινδύνους για το έδαφος και τους υδατικούς πόρους.

Η διάχυτη ρύπανση εν γένει σχετίζεται με ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, ορισμένες γεωργικές πρακτικές και την ανεπαρκή ανακύκλωση και επεξεργασία των αποβλήτων και του νερού. Το κόστος της διάχυτης ρύπανσης του εδάφους δεν γίνεται αισθητό τόσο σε επίπεδο σύστασης του εδάφους όσο στις ρυθμιστικές ικανότητές του. Μολονότι μέχρι σήμερα δεν έχει καταστεί δυνατό να υπολογιστεί επακριβώς το παραπάνω κόστος, ο καθαρισμός του νερού από τις οργανικές ουσίες, τα φυτοφάρμακα, τις θρεπτικές ουσίες για τα φυτά και τα βαρέα μέταλλα είναι γνωστό ότι είναι ιδιαίτερα δαπανηρός. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι 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 (Επιτροπή των ευρωπαϊκών κοινοτήτων, 2002).

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικά τόσο για το περιβάλλον όσο και για τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις συνολικές και βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στα εδάφη, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με την ανθρώπινη τοξικολογία και τη γεωργική παραγωγικότητα. Παρά λοιπόν το γεγονός ότι το έδαφος είναι μια δεξαμενή πολλών και ποικίλων ρυπαντών, εντούτοις λειτουργεί και ως προστατευτικό φίλτρο των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από πιθανή εισροή ρυπαντών (Μήτσιος, 2004).

Ο προσδιορισμός της ρύπανσης του εδάφους γίνεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα δηλαδή στα τεμαχίδια του εδάφους που περνάνε από κόσκινο με άνοιγμα οπών 2mm. 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 τη θρέψη των φυτών ανόργανα στοιχεία και νερό (Σινάνης, 2003).

Τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος προέρχονται από διάφορες πηγές, των οποίων οι κυριότερες 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 (Μήτσιος, 2004)

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)

## **2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

### **2.1 ΧΑΛΚΟΣ (Cu)**

#### **2.1.1 Γενικά**

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και χρώμα κόκκινο (Μήτσιος, 2004). Είναι ελατός και όλκιμος καθώς και καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Οι χρήσεις του είναι πολλές όπως στην κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, λυχνιών, σωλήνων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, μαγειρικών σκευών, και οικοδομικών υλικών. Επίσης χρησιμοποιείται σε πυρομαχικά και κράματα. Ενώσεις του Cu χρησιμοποιούνται σαν μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, συντηρητικά ξύλου, στο γαλβάνισμα, στη βιομηχανία βαφής, στη χαρακτηριστική, στη λιθογραφία και στην πυροτεχνική. Λιπάσματα, ζωοτροφές και φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί επίσης να περιέχουν ενώσεις του μετάλλου. Επιπρόσθετα, ενώσεις του χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα τροφών, ενώ ο ένυδρος θειικός χαλκός μερικές φορές προστίθεται στην επιφάνεια του νερού σαν ρυθμιστής φυκών. Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνεται σε όξινο περιβάλλον, θειικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή. Ο θειικός χαλκός παλιότερα είχε χρησιμοποιηθεί σαν εμετικό, σήμερα όμως δεν χρησιμοποιείται λόγω των βλαβερών συνεπειών στην ανθρώπινη υγεία (Παπαδημητρίου, 2005).

#### **2.1.2 Ο χαλκός στην ατμόσφαιρα**

Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες και το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που οφείλεται κυρίως στην βιοσυσσώρευση του και σε έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικές εισροές του χαλκού τόσο με τη βροχή, όσο και με τη ξηρή απόθεση ποικίλλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε χαλκό που έχουν οι εκπομπές καυσαερίων των διαφόρων εργοστασίων καθώς και από την ποσότητα μετάλλου που υπάρχει στη σκόνη που παρασύρεται από τον αέρα και αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ρύπανση που προκαλείται από τις εκπομπές των διαφόρων εργοστασίων έχει τοπικό χαρακτήρα, αλλά ωστόσο συμβάλει στην συνολική ρύπανση της ατμόσφαιρας.

#### **2.1.3 Ο χαλκός στο έδαφος**

Ο χαλκός σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά και την υγεία των ζώων και του ανθρώπου. Ορισμένα είδη φυτών έχουν τη ικανότητα να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες χαλκού στους ιστούς τους.

Τροφοπενίες χαλκού έχουν παρατηρηθεί σε όλο τον κόσμο. Υπολογίστηκε ότι συνολικά σε 23 χώρες παρουσιάζονται τροφοπενίες χαλκού στο σιτάρι καθώς και σε 12 χώρες στο καλαμπόκι, στη βρώμη, στα βοσκοτόπια, στο κριθάρι και τέλος σε 9 χώρες στο ρύζι. Οι τροφοπενίες χαλκού παρουσιάζονται συχνότερα σε οργανικά εδάφη (Histosol) και κατόπιν σε "Podzols" (spodosols), τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά άμμου και δεν έχουν την ικανότητα να συγκρατούν ικανοποιητικές ποσότητες ύδατος και θρεπτικών στοιχείων. Επίσης, σημαντικές τροφοπενίες χαλκού παρατηρούνται σε εδάφη νατριωμένα, στα οποία η τιμή του pH είναι ιδιαίτερα υψηλή (pH>8), το ποσοστό διασποράς της αργίλου είναι ιδιαίτερα υψηλό και έχουν πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας. Εδάφη "Katsanozems" (Ustolls) στις ημίξερές στέπες που περιέχουν μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας, υψηλό ποσοστό βάσεων και υψηλές τιμές pH, παρουσιάζουν δέσμευση στοιχείων χαλκού, ψευδαργύρου, σιδήρου, και μαγγανίου σε σημαντικό βαθμό. Το ίδιο παρατηρείται και σε εδάφη που υπερλιπνάνθηκαν με αζωτούχα λιπάσματα.

Επειδή η απομάκρυνση του χαλκού από το έδαφος εξαιτίας την έκπλυσης είναι μηδαμινή, η προσθήκη ποσοτήτων χαλκού στο έδαφος οδηγεί στη δημιουργία υψηλών συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα να εμφανίζονται τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Η προσθήκη χαλκού στο έδαφος έχει μακροχρόνια αποτελέσματα. Διαπιστώθηκε ότι τα αποθέματα χαλκού στο έδαφος που προέρχονται από τα λιπάσματα διατηρούνται σε αυτό για χρονικό διάστημα 10 ετών.

Παρατηρούνται 2 βασικές κατηγορίες εδαφών στα οποία συναντάμε συνήθως τοξικά συμπτώματα στα φυτά από χαλκό. Αυτές είναι:

- Εδάφη τα οποία περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά ορυκτά και μεταλλεύματα του χαλκού.
- Εδάφη με καλλιέργειες που έχουν ψεκαστεί για πολλά χρόνια με χαλκούχα σκευάσματα και κυρίως με το μίγμα «Bordeaux», προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορες ασθένειες.

### **2.1.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με χαλκό και η χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος**

Η παρουσία του χαλκού στη λιθόσφαιρα, στο φλοιό της γης καθώς και σε ορισμένους τύπους πετρωμάτων και ορυκτών, όπως είναι τα βασαλτικά και τα ηφαιστειογενή πετρώματα, τα πυριτικά ορυκτά και εκείνα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και σίδηρο, αποτελούν ορισμένες από τις βασικές πηγές εμπλουτισμού χαλκού στο έδαφος (Μήτσιος, 2004). Η καύση των προϊόντων ξύλου, των καυσίμων και η αποτέφρωση των αποβλήτων στις αστικές περιοχές επιβαρύνουν τα εδάφη αυτών των περιοχών με χαλκό 5 με 10 φορές περισσότερο σε σύγκριση με τα εδάφη αγροτικών περιοχών. Η βιομηχανική χρήση του μετάλλου σε συνδυασμό με τις καύσεις του κάρβουνου, του λαδιού, του ξύλου και των αποβλήτων αποτελούν τόσο άμεσες όσο και έμμεσες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επίσης τα χυτήρια είναι αυτά που αποδίδουν συνήθως τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu στο έδαφος, συγκεντρώσεις οι οποίες μειώνονται καθώς αυξάνεται η απόσταση και η οποία καθορίζεται από την κατεύθυνση του ανέμου (Παπαδημητρίου, 2005).

Η παρουσία των ευεργετικών αποτελεσμάτων της χρήσης του χαλκού στη γεωργία, οδήγησε στην επιπλέον μη φυσική προσθήκη του στο έδαφος καθώς επίσης και η χρήση μυκητοκτόνων, των οποίων η παρουσία συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό.

Άλλες μη αμελητέες αλλά αυξημένης σημαντικότητας πηγές, είναι η ατμοσφαιρική απόθεση και η προσθήκη χαλκού από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού. Συγκεκριμένα όσον αφορά το βιολογικό καθαρισμό, μετά την κατεργασία των

αστικών λυμάτων και λαμβανομένου υπ' όψη ότι κατά την κατεργασία αυτών γίνεται διαχωρισμός της ιλύος και των υγρών, η περιεκτικότητα σε χαλκό στην ιλύ είναι 75% της αρχικής ποσότητας.

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις παρακάτω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκά του στο εδαφικό διάλυμα ( $\text{HCO}_2^-$ ).
- Ανταλλάξιμος χαλκός, όπου ενώσεις του συγκρατούνται στην επιφάνεια της στερεής φάσης του εδάφους ( $\text{CuCO}_3$ ).
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία ( $\text{Cu}^{2+}$ ).
- Προσροφημένος χαλκός στα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου ( $\text{Cu-O-Fe}$ ), ( $\text{Cu-O-Mn}$ ), ( $\text{Cu-O-Al}$ ).
- Προσροφημένος χαλκός στα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων ( $\text{Cu(OH)}_2$ ).
- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους ( $\text{CuO}$ ).

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξειδία και τα υδροξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχτηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει. Ωστόσο μετρήσεις σε εδάφη και ιζήματα έδειξαν ότι η μορφή του χαλκού που επικρατεί είναι αυτή που είναι δεσμευμένη με την οργανική ουσία, ακολουθεί η ποσότητα που είναι δεσμευμένη με τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου και τέλος, η ποσότητα του χαλκού που είναι συγκρατημένη στα ορυκτά της αργίλου.

Στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από 0.01 μέχρι 0.6μM. Η μικρή αυτή τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού οφείλεται στη μεγάλη τάση που παρουσιάζει να προσροφάται από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή. Όταν τα επίπεδα της συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 1.5 μέχρι 4.5mg Cu L<sup>-1</sup> τότε παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στις ρίζες των φυτών και τις καταστρέφουν. Αν και ο χαλκός είναι ένα από τα λιγότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα, παρόλα αυτά βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 3 μέχρι 135μg Cu L<sup>-1</sup> εδαφικού διαλύματος.

### 2.1.3.2 Προσρόφηση του χαλκού

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν ιόντα χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuOH}^+$ ) από υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που διαθέτουν το οποίο και ελέγχεται από την τιμή του pH. Το είδος αυτό της προσρόφησης εμφανίζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου τα ορυκτά του εδάφους παρουσιάζουν μεταβλητό φορτίο. Έχει βρεθεί επίσης ότι η διαλυτότητα του ανθρακικού χαλκού είναι ανεξάρτητη από την τιμή του pH.

Αναφέρεται ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες προσροφημένου χαλκού προσδιορίστηκαν σε οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου (αιματίτης, γκαιπίτης κ.α), στα άμορφα υδροξειδία των στοιχείων αυτών και οι μικρότερες στα ορυκτά της αργίλου (μοντμοριλλονίτης, βερμικουλίτης).

Αναφέρεται επίσης ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητα του χαλκού που προσροφάται και στο άθροισμα των βάσεων που βρίσκονται στην επιφάνεια των εδαφών (0-20cm).

Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ του χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η σπουδαιότερη διεργασία που συμβαίνει στο έδαφος. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει την ικανότητα να δημιουργεί τόσο ευδιάλυτα, όσο και αδιάλυτα σύμπλοκα, κυρίως με τα ιόντα του δισθενούς χαλκού.

## **2.2 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)**

### **2.2.1 Γενικά**

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά. Επίσης έχει υπολογιστεί ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15mg Zn ανά ημέρα. Ο ψευδάργυρος ενεργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό, σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών. Το χαρακτηριστικό της έλλειψης του Zn στους ανθρώπους και τα ζώα είναι η ανορεξία, η αναστολή της ανάπτυξης, η εμφάνιση δερματικών εξανθημάτων και σε αρκετές περιπτώσεις η κατάθλιψη.

### **2.2.2 Ο ψευδάργυρος στη ατμόσφαιρα**

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (smelting of non-ferrous metals). Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ρύπανσης του εδάφους από ψευδάργυρο. Η ατμοσφαιρική απόθεση σε ψευδάργυρο υπολογίστηκε σε  $11 \times 10^6$  t. το 1984, ποσότητα που συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του έτους 1995 είναι 100% υψηλότερη. Εκτός από τις καύσεις και τις επιμεταλλώσεις τονίζεται ότι υπάρχουν και φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως οι εκπομπές των αερίων από τα ηφαίστεια, καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σκορπίζονται στον αέρα.

### **2.2.3 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος**

Τα είδη εδαφών στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι τα εξής:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και πολύ ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, διότι το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Zn αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας του εδάφους.
- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο στα φυτά μειώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους εξαιτίας της αυξημένης προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.
- Σε εδάφη με χαμηλές θερμοκρασίες ελαττώνεται η πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.
- Σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου ελαττώνεται η διαθεσιμότητα και η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Μεταξύ των στοιχείων ψευδαργύρου και φωσφόρου αναπτύσσονται έντονα

ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση ψευδαργύρου με το φώσφορο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη ριζόσφαιρα.

Όταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σιδήρου, χαλκού, αζώτου και ασβεστίου είναι υψηλές δημιουργούν ανταγωνιστική δράση με τον Zn με αποτέλεσμα τη μείωση ικανότητας των φυτών να προσλαμβάνουν Zn. Η εμφάνιση τροφοπενιών Zn εξαρτάται από το είδος του φυτού. Τοξικά φαινόμενα στα φυτά όπως είναι τα προβλήματα στην ανάπτυξή τους, παρουσιάζονται σε όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας καθώς επίσης και σε εδάφη που είναι ρυπασμένα από Zn προερχόμενου από επιμεταλλώσεις. Τα εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο, αποτελούν άλλη μια κατηγορία των εδαφών αυτών.

### **2.2.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με ψευδάργυρο και χημική συμπεριφορά του στο έδαφος**

Τα θειούχα ορυκτά, τα ιζηματογενή και τα βασάλτικα πετρώματα καθώς και τα εδάφη “fluvisols” και “histosols”, αποτελούν ορισμένες από τις κύριες πηγές ψευδαργύρου όσον αφορά τη γεωχημική του προέλευση. Επίσης τόσο τα ανόργανα λιπάσματα όσο και τα οργανικά περιέχουν ψευδάργυρο σε προσμίξεις καθώς και τα παρασιτοκτόνα τα οποία περιέχουν έως και 25% Zn της μάζας τους. Το ίδιο σημαντική με τις προηγούμενες είναι η ρύπανση με Zn από την ιλύ βιολογικού καθαρισμού, απ’ την κόππο και από τις διάφορες ατμοσφαιρικές αποθέσεις.

Ο Zn εμφανίζεται με τις εξής μορφές στο έδαφος:

- Υδατοδιαλυτές μορφές Zn. Οι μορφές αυτές αποτελούν το σύνολο των ενώσεων του Zn που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα ( $ZnO$ ).
- Ανταλλάξιμες μορφές Zn. Οι ανταλλάξιμες μορφές του Zn συγκρατούνται στη στερεή φάση του εδάφους ( $ZnCl^+$ ).
- Συμπλοκοποιημένες μορφές Zn. Οι μορφές αυτές του Zn δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία ( $ZnCO_3$ ).
- Μορφές Zn που είναι προσροφημένες-δεσμευμένες από τα ορυκτά της αργίλου και από τα αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια ( $Zn(OH)_2$ ).
- Μορφές του Zn σε μητρικά πετρώματα ( $ZnHCO_3^+$ ).

### **2.2.3.2 Κινητικότητα του ψευδαργύρου στο έδαφος**

Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές. Οι παραπάνω μορφές καθώς και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις σταθερές όπως είναι η καταβύθιση και η διάλυση, η συμπλοκοποίηση και η απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία, η προσρόφηση και εκρόφηση.

Τα προϊόντα των αντιδράσεων του ψευδαργύρου με τα διάφορα συστατικά του εδάφους εξαρτώνται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Από την συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεής φάσης του εδάφους.

- Από τη συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και οποίοι έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν οργανικές ενώσεις του Zn.
- Από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Οι παράγοντες που είναι δυνατό να μετατοπίσουν τη χημική ισορροπία είναι οι εξής:

- Το φυτό και οι ρυθμοί πρόσληψης του ψευδαργύρου από αυτό.
- Απώλειες του ψευδαργύρου κατά την έκπλυση των εδαφών.
- Προσθήκη του Zn στο έδαφος είτε από αυξημένη γεωργική δραστηριότητα, είτε από αέριες αποθέσεις.
- Μεταβολή του % ποσοστού της υγρασίας του εδάφους.
- Μεταβολή της τιμής του pH του εδάφους.
- Ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος.
- Μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που περιέχεται στο έδαφος.

### 2.2.3.3 Προσρόφηση του ψευδαργύρου στο έδαφος

Η προσρόφηση του Zn από το έδαφος γίνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο ένας μηχανισμός αναφέρεται σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Η χημειορόφηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστάτων.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1 μέχρι 20%, και τα δε σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε ποσοστό 1.5 έως 2.3% της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος.

Μελετώντας το σχηματισμό συμπλόκων του ψευδαργύρου με τις οργανικές ενώσεις του χούμου ως συνάρτηση της τιμής pH, διαπιστώνεται ότι η συμπεριφορά του ψευδαργύρου καθορίζεται από την τιμή του pH και από την ποσότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους.

Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν πιο συχνά σύμπλοκα με τα ιόντα του δισθενούς ψευδαργύρου, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH σε αντίθεση με τα χουμικά τα οποία είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον (Μήτσιος, 2004).

## 2.3 ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

### 2.3.1 Γενικά

Ο μόλυβδος δεν είναι απαραίτητο και ωφέλιμο στοιχείο για τα ζώα και τα φυτά. Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος είναι ένα επικίνδυνο δηλητήριο για τον άνθρωπο και κυρίως για τα ανήλικα άτομα, τα οποία αποτελούν ιδιαίτερα ευαίσθητη ομάδα λόγω των νεανικών ιστών και οργάνων. Σύμφωνα με απόψεις δείχθηκε ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση του μολύβδου που βρέθηκε στο αίμα των ανήλικων παιδιών, με τη συγκέντρωση του μολύβδου που υπάρχει στο έδαφος στο οποίο παίζουν. Επίσης υψηλά ποσοστά μολύβδου μπορούν να επηρεάσουν

δυσμενώς την πνευματική ανάπτυξη και δραστηριότητα, τη λειτουργία των νεφρών και τη χημεία του αίματος.

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

### 2.3.2 Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα

Γενικά πηγές ρύπανσης μολύβδου στην ατμόσφαιρα αποτελούν οι μεταφορές, οι πηγές που κάνουν χρήση καυσίμων με μόλυβδο, η χρήση γαιανθράκων, οι βαριές βιομηχανίες, τα χυτήρια, τα εργοστάσια μπαταριών, η καύση απορριμμάτων κ.α. Επίσης υποστηρίχθηκε ότι μεγάλης σημασίας πηγές ρύπανσης είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης καθώς και οι εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbBrCl}$ ,  $\text{Pb(OH)Br}$  και  $(\text{PbO})_2\text{PbBr}_2$ . Η εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μολύβδου είναι δυνατό επίσης να παρατηρηθεί. Ωστόσο όμως, τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξειδία, ανθρακικά και θειούχα άλατα του μολύβδου. Οι διαδικασίες μεθυλίωσης του μολύβδου οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά, είτε βιολογικά, είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης γιατί εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις μολύβδου, όπως είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος.

Οι ενώσεις αυτές για δεκαετίες αποτελούσαν τις σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης εδαφών που βρίσκονταν κοντά στους δρόμους με τροχοφόρα. Από πειράματα αποδείχτηκε ότι τα γρασίδια ακόμα και σε απόσταση 152m από το δρόμο ταχείας κυκλοφορίας στο Denver, Colorado, ήταν μολυσμένα με μόλυβδο, γεγονός που αποδεικνύει την δυναμικότητα της ατμοσφαιρικής απόθεσης.

### 2.3.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος

Ο μόλυβδος είναι το λιγότερο διαλυτό από τα βαρέα στοιχεία. Η ημίσεια ζωή του μολύβδου στα εδάφη κυμαίνεται από 800 έως 6000 χρόνια. Κατά την αποσάθρωση το κύριο μέταλλευμα του μολύβδου ( $\text{PbS}$ ) μετατρέπεται σε  $\text{PbSO}_4$  καθώς το θείο οξειδώνεται σε  $\text{SO}_4^{2-}$ . Το ελεύθερο ιόν  $\text{Pb}^{2+}$  εμπλέκεται σε πολλές χημικές διεργασίες, όπως προσρόφηση σε αργίλους, οργανική ύλη και οξειδία του  $\text{Fe/Mn}$ , καθώς και με την καθίζηση αδιάλυτων ενώσεων. Μερικές από τις δυσδιάλυτες ενώσεις του  $\text{Pb}$  είναι:  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{OH})$ . Το είδος των μορφών που απαντά, εξαρτάται από το pH του εδάφους, την πηγή του  $\text{Pb}$ , τα παρόντα ανιονικά είδη και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής. Οι ενώσεις  $\text{Pd}$ , όπως  $\text{PbBrCl}$ ,  $\text{PbBrOH(PbO)}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  που εκπέμπονται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων γρήγορα μετατρέπονται στο έδαφος σε κάποιες από τις παρακάτω ενώσεις. Φαίνεται επίσης ότι ο  $\text{Pb}$  στο έδαφος παράγει τα πτητικά και τοξικά είδη  $(\text{CH}_3)_4 \text{Pb}$   $(\text{CH}_3)_4 - \text{n Pb}^{2+}$  (Κελεπέρτζης Α.).

Η συσσώρευση του μολύβδου στην επιφάνεια των εδαφών έχει μεγάλη οικολογική σημασία, γιατί ο μόλυβδος επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα στα εδάφη. Αυξημένα επίπεδα μολύβδου στο έδαφος είναι δυνατό να περιορίσουν την ενζυματική δράση των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα στον επιφανειακό ορίζοντα, να συσσωρεύεται οργανική ουσία η οποία δεν αποικοδομείται. Διάφορες συγκεντρώσεις μολύβδου που προσδιορίστηκαν σε εδαφικά διαλύματα ήταν της τάξεως του  $10^{-7} \text{ M}$  και του  $10^{-9} \text{ M}$  (Μήτσιος, 2004).



### 2.3.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο και χημική συμπεριφορά του μολύβδου 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 με το θείο. Επίσης παρουσιάζεται στα ιζηματογενή πετρώματα, στα ορυκτά της αργίλου καθώς και στην οργανική ουσία. Όλα τα προαναφερθέντα αποτελούν τις κυριότερες γεωχημικές προελεύσεις του μολύβδου 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 μολύβδου ως φυτοφάρμακο για ψεκάσμο οπωροφόρων δέντρων. Τέλος, η προσθήκη μολύβδου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που προκύπτει απ' τη δέσμευση με τη μορφή συμπλόκων 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 μολύβδου 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 μολύβδου 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 μολύβδου 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 μολύβδου 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 μολύβδου είναι σε ανταλλάξιμη μορφή, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό, είναι δεσμευμένο από την οργανική ουσία του εδάφους, ενώ μικρό μόνο ποσοστό του μολύβδου βρέθηκε να είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου (Μήτσιος, 2004).

## 2.4 ΚΑΔΜΙΟ (Cd)

### 2.4.1 Γενικά

Το Cd είναι μέταλλο, με ατομικό βάρος 112,40, πυκνότητα 8,642 g/m L και σημείο τήξεως τους 320,9 °C. Ανήκει στην ομάδα IIB του Περιοδικού Πίνακα και με βάση το ειδικό βάρος ταξινομείται στα βαρέα μέταλλα. Είναι σχετικά σπάνιο μέταλλο και κατατάσσεται στην 67η θέση αφθονίας μεταξύ των στοιχείων στο στερεό φλοιό της γης (Μήτσιος, 2004).

Το Cd ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Γερμανό χημικό F. Strohmayer αλλά δεν αξιοποιήθηκε εμπορικά έως το τέλος του 19ου αιώνα, οπότε η χρήση του αρχίζει να

επεκτείνεται. Χαρακτηρίζεται ως μέταλλο της σύγχρονης εποχής και βιομηχανικά χρησιμοποιείται : α) ως προστατευτικό κάλυμμα στο ασάλι, β) σε πολλά κράματα, γ) σε πολλές χρωστικές ουσίες (για πλαστικά, για βερνίκια, και για σμάλτο), δ) ως σταθεροποιητής στα πλαστικά, ε) σε μπαταρίες Ni-Cd, στ) σε φωτοβολταϊκά κύτταρα, η) για τον έλεγχο (στους μοχλούς ελέγχου) στους πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Το Cd δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική λειτουργία και συνεπώς δεν ανήκει στα απαραίτητα για τα φυτά θρεπτικά στοιχεία. Αν και όπως υποστηρίζεται από μερικούς ερευνητές, δεν είναι τοξικό για τα φυτά, εν τούτοις η συσσώρευση του σε μεγάλες ποσότητες σε αυτά το καθιστά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο, στον οποίο τελικά μεταφέρεται μέσω της τροφικής αλυσίδας (Τσοτσόλη, 2005). Συσσωρεύεται στο ήπαρ, στα νεφρά, στη σπλήνα και το θυρεοειδή αδέν, όπου και προκαλεί βαρύτατες παθήσεις, ενώ αντικαθιστά το ασβέστιο των οστών. Η ημιπερίοδος ζωής του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό ανέρχεται σε 10-30 χρόνια. Παρόλα αυτά, ένα μέρος του καδμίου αποβάλλεται με τα ούρα (Λουκίδου, 2003).

#### **2.4.2 Το κάδμιο στην ατμόσφαιρα**

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

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

#### **2.4.3 Το κάδμιο στο έδαφος**

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

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

### 2.4.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με κάδμιο και χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος

Οι κύριες πηγές καδμίου στο έδαφος είναι τα ορυκτά ZnS (σφαλερίτης και βουρτσιτίτης) αλλά και άλλα δευτερεύοντα ορυκτά. Επίσης τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις, ενώ οι φωσφορίτες (σχιστόλιθοι) έχουν ακόμη μεγαλύτερες (Μήτσιος, 2004). Εκτός όμως από τη σπουδαιότητα των μητρικών πετρωμάτων και των διαδικασιών της εδαφογένεσης, στην παρουσία του Cd στα εδάφη, πολύ σημαντικό ρόλο και μάλιστα αυξανόμενο τις τελευταίες δεκαετίες, παίζει η δραστηριότητα του ανθρώπου, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών επεμβάσεων στα οικοσυστήματα (Τσοτσόλη, 2005). Η εκπομπή καπνού από μεταλλεία εξορύξεως ψευδαργύρου (Zn), που περιέχει οξείδια Zn και Cd, η σκόνη η προερχόμενη από την τριβή με το δρόμο, των ελαστικών των αυτοκινήτων τα οποία περιέχουν 20-70 μg/g Cd, καθώς και η προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων, είναι παραδείγματα επιβαρύνσεως των εδαφών με Cd εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επίσης είναι γενικά γνωστό ότι οι μορφές των μετάλλων αλλά και του Cd, οι προερχόμενες από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως για παράδειγμα η χρήση ιλύος αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων στη γεωργία, είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές και συνεπώς περισσότερο διαθέσιμες για τα φυτά. Η προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση θεωρείται εξίσου σημαντική αφού η συνολική του εισροή τόσο από την ξηρή απόθεση, όσο και από τις βροχοπτώσεις κυμαίνεται από 2,6 μέχρι 19g Cd ανά εκτάριο, ανά χρόνο στις αγροτικές περιοχές (Μήτσιος, 2004).

Όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη είναι γνωστό κατά τον Holm, 1996 ότι κατά την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται και μεταβαίνει στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων  $Cd^{2+}$ . Στα εδάφη το κάδμιο (Cd) μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή αρκετών ανόργανων συμπλόκων ιόντων  $CdCl^+$ ,  $CdOH^+$ ,  $CdHCO_3^+$ ,  $CdCl_3^-$ ,  $CdCl_4^{2-}$ ,  $Cd(OH)_3^-$ ,  $Cd(OH)_4^{2-}$ , αλλά και οργανικών συμπλόκων.

Ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο το κάδμιο βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον είναι το (+2<sup>+</sup>) και οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κίνηση των ιόντων καδμίου είναι το pH του εδάφους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου:  $Cd^{2+}$ ,  $CdSO_4$  και  $CdCl_4^+$ , ενώ σε αλκαλικά εδάφη  $Cd^{2+}$ ,  $CdCl^+$ ,  $CdSO_4$  και  $CdHCO_3^+$ .

Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από:

- Τη δέσμευση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους.
- Την καταβύθιση του καδμίου.

Γενικά, σε όλους τους τύπους εδαφών, η ενεργότητα (activity) του καδμίου επηρεάζεται έντονα από την τιμή του pH του εδάφους. Στα όξινα εδάφη, η διαλυτότητα του καδμίου επηρεάζεται από την οργανική ουσία και τα οξείδια και τα υδροξείδια, ενώ σε αλκαλικά εδάφη καθοριστικό ρόλο για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο εδαφικό διάλυμα παίζει η καταβύθιση των ενώσεων του καδμίου (Μήτσιος, 2004).

## 2.5 ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

### 2.5.1 Γενικά

Το Χρώμιο είναι ένα μέταλλο της VIB ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,996. Από τα πέντε γνωστά ραδιοϊσότοπα, το  $^{51}\text{Cr}$  (ημιζωή 27,8 ημέρες) είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως.

Έχει χρησιμοποιηθεί από το 1877 σε κράματα χάλυβα, λόγω της ανθεκτικότητας που παρουσιάζει στην οξειδωση, και για επιχρωμίωση από το 1926. Η παρουσία του Cr στα κράματα αυξάνει επίσης τη σκληρότητα και την αντίσταση στη μηχανική ένδυση.

Οι πυρίμαχες ιδιότητες του Cr το καθιστούν κατάλληλο για την παραγωγή των πυρίμαχων τούβλων, για την επένδυση φούρνων και κλιβάνων, που αντιστοιχεί περίπου σε 15% του χρησιμοποιημένου χρωμικού μεταλλεύματος. Περίπου 15% χρησιμοποιείται επίσης στις χημικές βιομηχανίες π.χ [Cr(III)] για το μαύρισμα του δέρματος, για παρασκευή χρωστικών ουσιών και συντηρητικών ξύλου (διχρωμικό νάτριο). Περίπου 4% μετατρέπεται σε χρωμικό οξύ και χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση ή ως οξειδωτικό.

Το Cr χρησιμοποιείται επίσης στην επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση, στη δημιουργία κραμάτων, στις μπαταρίες Ni-Cd, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στους καταλύτες για υδρογόνωση των λιπών, στη μεθυλίωση και στα πετρελαιοειδή (Μήτσιος, 2004).

Οι μικρές κλίμακας, επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι η έλλειψη χρωμίου στη διατροφή ενδέχεται να οδηγήσει σε διαβήτη και να προκαλέσει καρδιαγγειακά προβλήματα.

### 2.5.2 Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Τα μεγαλύτερα συνολικά ποσά Cr που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από την ανθρώπινη δραστηριότητα προέρχονται από μεταλλουργικές βιομηχανίες υπό μορφή μορίων, π.χ από φούρνους ηλεκτρικών τόξων. Σημαντικές επίσης πηγές ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι η παραγωγή πυρίμαχου τούβλου, η καύση του άνθρακα και η παραγωγή χάλυβα. Ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η χαλυβουργία είναι από τις μεγαλύτερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής Cr παγκοσμίως.

Απ' την άλλη οι μεγάλες φυσικές εισροές του Cr στην ατμόσφαιρα αναφέρεται είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι δασικές πυρκαγιές. Υπολογίστηκε ότι η παγκόσμια εισροή του Cr από την ατμόσφαιρα στα εδάφη είναι μεταξύ 5,1 και  $38 \times 10^3$  t ανά έτος.

### 2.5.3 Το χρώμιο στο έδαφος

Η συμπεριφορά του χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται έντονα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Συνήθισμένα ιόντα τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου είναι τα  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{CrO}_3^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Όταν έχουμε αλκαλικό περιβάλλον στα εδάφη ευνοείται η κινητικότητα του  $\text{Cr}^{6+}$ , το οποίο να σημειωθεί είναι και έντονα τοξικό. Η διάμεση τιμή του χρωμίου στα εδάφη που δίνεται είναι στα 43 ppm.

#### 2.5.3.1 Πηγές ρύπανσης του εδάφους με χρώμιο και χημική συμπεριφορά του χρωμίου στο έδαφος

Η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος, όπως και οι εκπομπές του χρωμίου στα απόβλητα από τα χυτήρια χρωμικών αλάτων είναι οι σημαντικότερες πηγές εισροής χρωμίου (Cr) στα εδάφη (Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας Καναδά). Η απόθεση των μετάλλων από την ατμόσφαιρα, γίνεται είτε με ξηρή είτε με υγρή απόθεση όπου τα μεγάλα μόρια κινούνται γρήγορα και αποτίθενται κοντά στην πηγή. Όσον αφορά τη γεωχημική προέλευση του χρωμίου, γνωρίζουμε ότι το χρώμιο είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη Γη και συγκεκριμένα βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στα πυριγενή πετρώματα, στα βασικά και στα υπερβασικά πετρώματα, και σε ορυκτά όπου δίνει χρώμα όπως το σμαράγδι και το ρουμπίνι. Μια άλλη πηγή του αποτελούν τα εδάφη πλούσια σε άργιλο όπου περιέχουν μεγάλο ποσοστό του στοιχείου αυτού. Αξίζει να σημειωθεί ότι απίθανο θεωρείται να υπάρξει μεγάλη συγκέντρωση αυτών των μετάλλων στο έδαφος, ως αποτέλεσμα λίπανσης, με τα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα και γεωργικά απόβλητα εφ' όσον τα περισσότερα έχουν χαμηλή συγκέντρωση Cr και δε εγκυμονούν κινδύνους (Μήτσιος, 2004).

Το χρώμιο εμφανίζεται στο περιβάλλον με αριθμό οξειδωσης +3 και +6, με σταθερότερο το  $(Cr^{3+})$  και  $(Cr^{6+})$  το οποίο παρουσιάζει τις παρακάτω διαφορετικές χημικές ιδιότητες: το  $(Cr^{6+})$  υπάρχει ως ανιόν, με αποτέλεσμα να εκχυλίζεται με μεγαλύτερη ευκολία από τα μόρια εδάφους και τα ιζήματα και να θεωρείται ως η τοξικότερη μορφή Cr.

Τα χρωμικά ιόντα εξαρτώνται από την τιμή του pH του εδάφους και από την ισορροπία τους με άλλες μορφές του  $(Cr^{6+})$  όπως τα  $HCrO_4^-$  και διχρωμικά ιόντα  $(Cr_2O_7^{2-})$ . Το τρισθενές χρώμιο, είναι λιγότερο ευκίνητο και προσροφάται από τα κολλοειδή του εδάφους ισχυρότερα. Η διαλυτότητα του  $(Cr^{3+})$  ελαττώνεται πάνω από την τιμή του pH = 4 και πάνω του pH = 5,5 λαμβάνει χώρα πλήρης κατακρήμνιση.

Το  $(Cr^{6+})$  είναι η πιο σταθερή μορφή σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Εντούτοις, το  $(Cr^{6+})$ , με το υψηλό αναγωγικό δυναμικό του, είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, και παρουσία της οργανικής ουσίας του εδάφους το  $(Cr^{6+})$  ανάγεται σε  $(Cr^{3+})$ .

Η αναγωγή είναι ταχύτερη στα όξινα από τα αλκαλικά εδάφη. Κατά συνέπεια στην πλειοψηφία των εδαφών, η σχετικά δυσδιάλυτη και λιγότερο ευκίνητη μορφή του  $(Cr^{3+})$  κυριαρχεί και εμφανίζεται με τη μορφή δυσδιάλυτων υδροξειδίων και οξειδίων. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη διαλυτού χρωμίου στο έδαφος είτε ως Cr(VI) είτε ως Cr(III) οδήγησε σε μορφές που ήταν δυσδιάλυτες και μη διαθέσιμες στα φυτά. Η αναγωγή του Cr(VI) δημιούργησε στοιχειακό χρώμιο στο έδαφος διότι τα ένυδρα οξειδία του Cr(III) συμπλοκοποιούνται με τα διαλυτά οργανικά οξέα (π.χ. κιτρικό οξύ, DTPA, φουλβικά οξέα και εδαφικά εκχυλίσματα της υδατοδιαλυτής οργανικής ουσίας) διατηρώντας μικρά ποσά του τρισθενούς Cr, Cr(III), σε διαλυτή μορφή (Μήτσιος, 2004).

### **3. ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

#### **3.1 Γενικά**

Η βιολογική διαθεσιμότητα ή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αποτελεί την ποσότητα του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για πρόσληψη από έναν οργανισμό από το περιβάλλον του (Λουκίδου, 2003).

Η ικανότητα ή όχι ιονισμού ενός μετάλλου, ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται, η δυνατότητα ή όχι σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, καθώς και η κινητικότητα του, που έχουν άμεση σχέση με τη βιοδιαθεσιμότητα,

εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις παρακάτω ιδιότητες του εδάφους:

- Από την τιμή του pH του εδάφους
- Από το δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Από το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας του εδάφους
- Από την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων του εδάφους
- Από την ποσότητα των ανθρακικών αλάτων του εδάφους
- Από την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου του εδάφους
- Από τα ορυκτά της αργίλου (Μήτσιος, 2004)

### 3.2 Βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού (Cu) στο έδαφος

Τροφοπενίες χαλκού παρουσιάζονται συχνά σε οργανικά εδάφη (Histosols), κατόπιν σε Podzols, τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά άμμου και δεν έχουν την ικανότητα να συγκρατούν ικανοποιητικές ποσότητες ύδατος και θρεπτικών στοιχείων. Επίσης σημαντικές τροφοπενίες χαλκού παρατηρούνται σε εδάφη νατριωμένα, στα οποία η τιμή του pH είναι ιδιαίτερα υψηλή ( $pH > 8$ ), το ποσοστό διασποράς της αργίλου είναι ιδιαίτερα υψηλό και έχουν μικρό ποσοστό υγρασίας.

Εδάφη που περιέχουν μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας, υψηλό ποσοστό βάσεων και υψηλές τιμές pH, παρουσιάζουν δέσμευση των στοιχείων χαλκού σε σημαντικό βαθμό. Το ίδιο παρατηρείται και σε εδάφη που υπερλιπνάνθηκαν με αζωτούχα λιπάσματα.

Ο χαλκός είναι ένα από τα πλέον δυσκίνητα βαρέα μέταλλα. Η κίνηση του χαλκού στο έδαφος και η πρόσληψή του από τα φυτά είναι μια ενεργή μεταβολική διαδικασία και είναι δυνατό να περιοριστεί από μεταβολικούς αναστολείς. Η πρόσληψη του χαλκού από τα φυτά περιορίζεται από την παρουσία του ιόντος  $Zn^{2+}$ , διότι τα δύο ιόντα ( $Zn^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ ) δρουν ανταγωνιστικά. Ανάλογη είναι και η δράση των ιόντων  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  και  $NH_4^+$ . Τα ιόντα αυτά διαφοροποιούν τη διαπερατότητα των μεμβρανών και περιορίζουν την είσοδο των ιόντων χαλκού στα κύτταρα των ριζών.

Η χαμηλή κινητικότητα του χαλκού στο φυτό, οδηγεί σε συσσώρευσή του σε μεγαλύτερο ποσοστό στις ρίζες, αλλά και στα φύλλα. Ελάχιστες ποσότητες του μετάλλου μετακινούνται προς τα νεώτερα όργανα του φυτού. (Μήτσιος, 2004)

Συνοψίζοντας, βλέπουμε ότι η βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού εξαρτάται από :

- Το pH
- Τα ορυκτά της αργίλου
- Το ποσό και το είδος των οξειδίων, υδροξειδίων (Fe, Al, Mn)
- Το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας
- Τις σχέσεις του χαλκού με άλλα θρεπτικά στοιχεία

### 3.3 Βιοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου (Zn) στο έδαφος

Η διαθεσιμότητα του Zn προς τα φυτά, καθορίζεται από συγκεκριμένους εδαφικούς παράγοντες όπως :

- Το εδαφικό pH
- Την οργανική ουσία
- Το ποσοστό προσρόφησής του επί της αργίλου
- Τα επίπεδα του φωσφόρου

- Τις αλληλεπιδράσεις του Zn με άλλα στοιχεία
- Άλλους παράγοντες δευτερεύουσας σημασίας (Κανελλάκης, 2003)

Τροφοπενίες ψευδαργύρου σύμφωνα με τους παραπάνω παράγοντες είναι δυνατό να παρατηρηθούν σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και πολύ ξεπλυμένα, σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Επίσης σε εδάφη με χαμηλές θερμοκρασίες ελαττώνεται η πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών. Ωστόσο, παρατηρείται ότι σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο στα φυτά μειώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους εξαιτίας της αυξημένης προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.

Η ανταγωνιστικότητα του ψευδαργύρου και των στοιχείων σίδηρος, χαλκός, άζωτο, και ασβέστιο, εμφανίζεται όταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών είναι υψηλές και δημιουργούν ανταγωνιστική δράση με τον Zn με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας των φυτών να προσλαμβάνουν Zn. Η εμφάνιση τροφοπενιών Zn εξαρτάται από το είδος του φυτού, ενώ η πρόσληψή του από τα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωση αυτού στο εδαφικό διάλυμα ή από τη συγκέντρωση αυτού στο θρεπτικό διάλυμα όπου αναπτύσσονται τα φυτά. (Μήτσιος, 2004)

### **3.4 Βιοδιαθεσιμότητα του Μολύβδου (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 μολύβδου που προσλαμβάνεται από τα φυτά σχετίζεται με την ποσότητα του μολύβδου που υπάρχει στο έδαφος.

Η πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μολύβδου και με την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός πρόσληψης του μολύβδου από τα φυτά ελαττώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους που συνήθως γίνεται με ασβέστωση, ενώ περιορίζεται όταν η θερμοκρασία του εδάφους ελαττώνεται.

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

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

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

### **3.5 Βιοδιαθεσιμότητα του Καδμίου (Cd) στο έδαφος**

Το κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τις μεταβολικές διαδικασίες των φυτών και η τοξική δράση του στον άνθρωπο και στα ζώα είναι αθροιστική. Για το

λόγο αυτό έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα για την περιεκτικότητα των φυτών και των φυτικών τροφών σε κάδμιο.

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

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

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

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

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

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

### 3.6 Βιοδιαθεσιμότητα του Χρωμίου (Cr) στο έδαφος

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα φυτά, είναι μικρές στην πλειοψηφία των εδαφών, ενώ απ' την άλλη οι συγκεντρώσεις στα φυλλώδη μέρη των φυτών δεν σχετίζονται άμεσα με την ολική συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος.

Αναφέρεται ότι το  $Cr^{4+}$  είναι πιο τοξικό από το  $Cr^{3+}$  κι αυτό επειδή η αντιληπτή διαφορά στην τοξικότητα μεταξύ των δύο μορφών οφείλεται στη μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα του  $Cr^{3+}$  σε τιμές  $pH > 5$ . Η τοξικότητα του  $Cr^{3+}$  είναι μικρή, εκτός από τα εξαιρετικά όξινα εδάφη και επομένως θεωρείται ως μη τοξικό.

Συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του μειώνεται σε  $pH > 4$  και κατακρημνίζεται σε  $pH > 5.5$ , ενώ το  $Cr^{4+}$  εκχυλίζεται ευκολότερα από το έδαφος γι' αυτό και θεωρείται τοξικό. Γενικά στην πλειοψηφία των εδαφών το αδιάλυτο και λιγότερο κινητικό  $Cr^{3+}$  υπερέχει από το  $Cr^{4+}$  και βρίσκεται σαν αδιάλυτο οξείδιο και υδροξείδιο. Επειδή είναι πολύ δυσδιάλυτο συνεπώς είναι και μη διαθέσιμο, ενώ ένα μικρό μέρος του διαλυτού  $Cr^{3+}$  είναι δεσμευμένο ισχυρά στα ανόργανα κολλοειδή του εδάφους.

Εντούτοις, τα χρωμικά ανιόντα είναι περισσότερο διαθέσιμα σε υψηλές τιμές pH εδάφους ενώ το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που προσλαμβάνεται παραμένει στον ιστό της ρίζας. Επιπλέον, η δυνατότητα μετακίνησης εντός του φυτού δε αυξάνεται με την παροχή του χρωμίου υπό μορφή οργανικών οξέων.

Η μικρή διαθεσιμότητα του Cr στο έδαφος και ο μικρός επίσης ρυθμός απορροφήσεως από τα φυτά, δεν δημιουργεί υπό φυσιολογικές συνθήκες τοξικότητα



στα καλλιεργούμενα φυτά. Παρ' όλα αυτά έχει προταθεί ότι τα φυτά που τείνουν να συσσωρεύουν τον Fe (σίδηρο) συσσωρεύουν επίσης και το Cr (χρώμιο).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

### 1. Γενικά

Η Κρήτη είναι ένα ορεινό νησί που χαρακτηρίζεται από μικρούς σε έκταση φυσικούς υγρότοπους. Όμως ο αριθμός τους είναι δυσανάλογα μεγάλος σε σχέση με την έκταση του νησιού κάτι που δικαιολογείται από το έντονο ανάγλυφο. Οι υγρότοποι αυτοί συναντώνται κυρίως στην ακτογραμμή όπου εκβάλλουν μικροί ποταμοί και χείμαρροι. Υπάρχουν επίσης ορισμένοι παράκτιοι αλμυρόβαλτοι, παλιές αλυκές, λίγοι βάλτοι κυρίως σε υψίπεδα και οροπέδια. Τέλος, υπάρχει μόνο μια φυσική λίμνη γλυκού νερού, αυτή του Κουρνά Χανίων. Οι μεγαλύτερες υγροτοπικές εκτάσεις στο νησί, ήταν ως πρόσφατα το δέλτα του ποταμού Γεροπόταμου στην Μεσσαρά της νότιας Κρήτης, το σύστημα εκβολών, ελών και πηγών Γεωργιούπολης μαζί με τη λίμνη Κουρνά, η περιοχή των εκβολών και φράγματος Αλμυρού Ηρακλείου και η ημιτεχνητή λίμνη Αγίας Χανίων. (Δρετάκης, 2005).



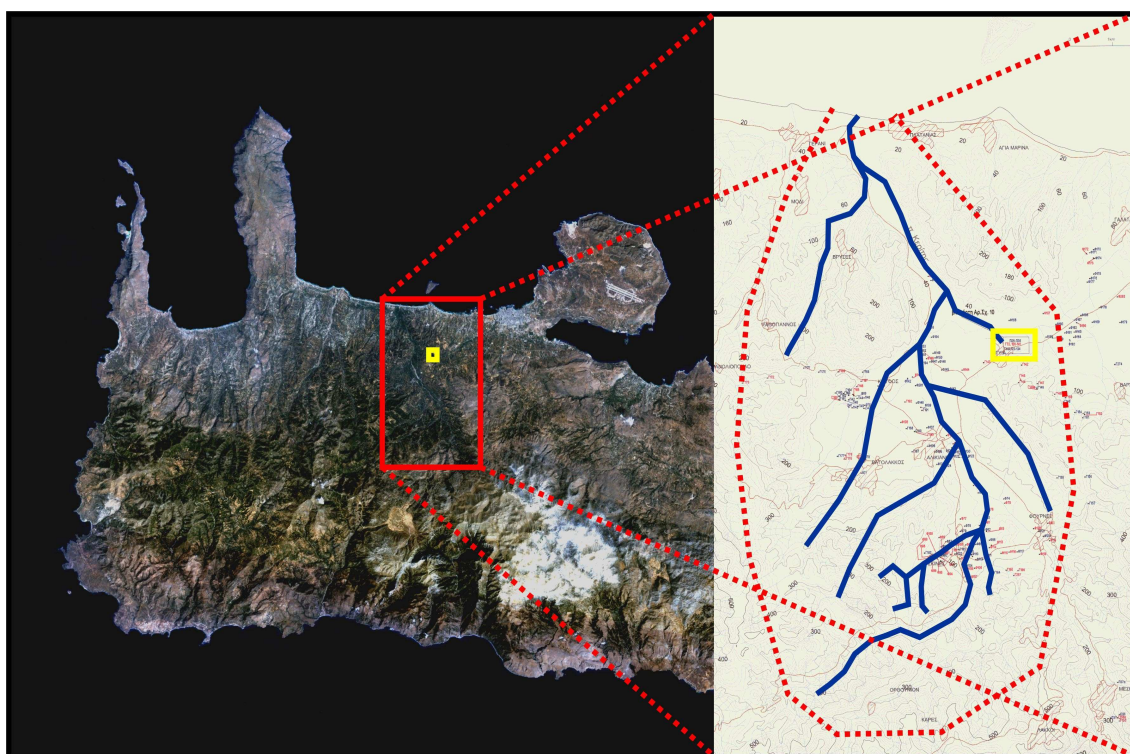
Εικόνα 4. Οι σημαντικότεροι υγρότοποι της Κρήτης.

### 2. Προσδιορισμός της περιοχής

Ένα υδροφόρο σύστημα που παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον λόγω της χρησιμότητας του και της προσφοράς του σε νερό άρδευσης-ύδρευσης εντοπίζεται στην ευρύτερη περιοχή του ποταμού Κερίτη, στο βόρειο τμήμα του νομού Χανίων. Συγκεκριμένα η λεκάνη Κερίτη έχει έκταση 176km<sup>2</sup> και βρίσκεται στο βόρειο κεντρικό τμήμα της επαρχίας Κυδωνίας, με διεύθυνση Βορράς-Νότος σε απόσταση περίπου 12 χιλιομέτρων δυτικά της πόλης Χανίων. Εκτείνεται από Βορρά από το Γεράνι έως το Γαλατά φτάνοντας Νότια στις κορυφές των Λευκών Ορέων και περιλαμβάνει τους οικισμούς Βρύσες, Βατόλακο, Κουφό, Αλικιανό, Σκινέ, Φουρνέ, Αγιά, Βαρύπετρο, Ορθούνι, Καρές, Λάκκοι και Μεσκλά.

Η ονομασία της λεκάνης του Κερίτη προέρχεται από τον ομώνυμο ποταμό, ο οποίος αναφέρεται από τον Όμηρο σαν Ιορδανός, ονομασία που επανέρχεται για το κομμάτι της εκβολής του. Πρόκειται για ένα μεγάλο ποταμό με αμμώδεις όχθες ο οποίος καταλήγει στη θάλασσα, στην περιοχή του Πλατανιά. Η παραλία, η εκβολή του ποταμού και η θαμνώδης έκταση δυτικά και ανατολικά είναι ενδιαφέρουσες περιοχές κατά τη διάρκεια της μετανάστευσης των πουλιών. Όλη η κοιλάδα έχει

ενδιαφέρον λόγω της σημαντικής δεντρώδους ανάπτυξης (Βουδούρη ; Στρωματιά, 2006).



**Εικόνα 5.** Δορυφορική εικόνα Νομού Χανίων, προσδιορισμός της περιοχής μελέτης-λεκάνη Κερίτη

Στον χείμαρρο Κερίτη εκβάλλουν οι παραπόταμοι ή παραχείμαρροι: Μεσκλιανός, Μαύρος, Σκινιανός, Βαρσαμιώτης και της Αγιάς. Όλοι αυτοί μαζί με τον Κερίτη συνθέτουν το πρωτεύον αποχετευτικό δίκτυο της υδρολογικής λεκάνης.

Το νότιο τμήμα της λεκάνης απορροής αποτελεί τμήμα του ορεινού όγκου των Λευκών Ορέων. Το υδρογραφικό δίκτυο σε αυτό το τμήμα είναι αραιό με βαθιές χαραδρώσεις. Η βλάστηση επίσης είναι ελάχιστη. Το ενδιάμεσο τμήμα είναι ημιορεινό και λοφώδες με πυκνότερο υδρογραφικό δίκτυο και πιο πλούσια βλάστηση. Περιλαμβάνει σχηματισμούς φυλλιτών και χαλαζιτών. Το βόρειο τμήμα τέλος, είναι πεδινό, με πλούσια βλάστηση και υδροφορία.

Η περιοχή περιλαμβάνει επίσης την ημιφυσική λίμνη της Αγίας Χανίων που ήταν ένας σχετικά άγνωστος και υποτιμημένος ως προς τη σημασία της για τη βιοποικιλότητα υγρότοπος μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990.

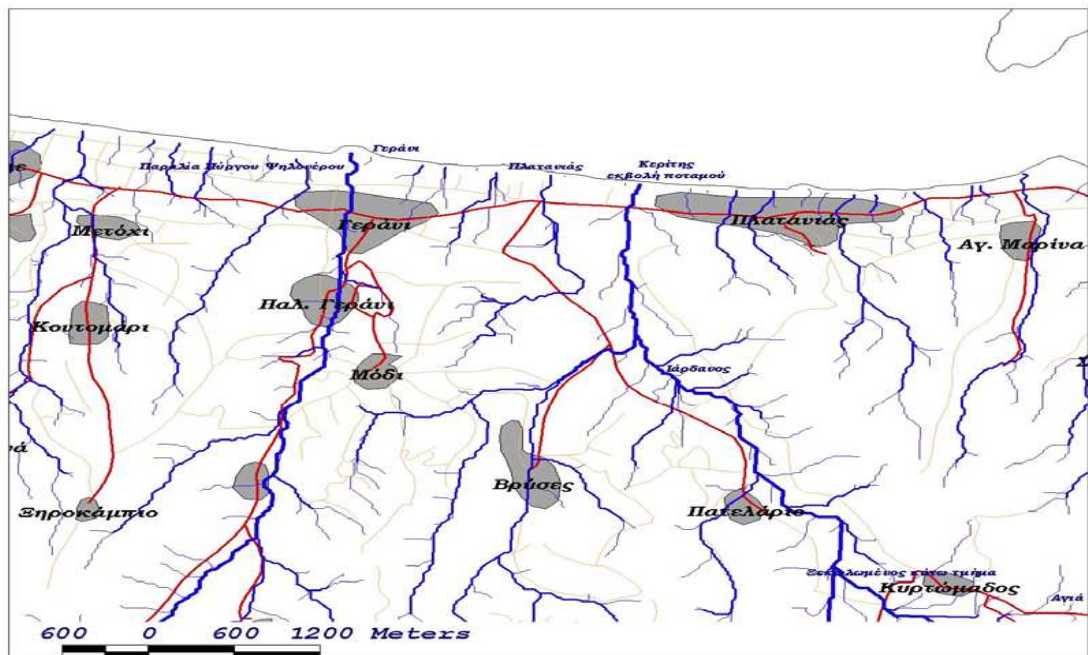
Μερικές παρατηρήσεις ερασιτεχνών παρατηρητών πουλιών, κυρίως ξένων, και κυρίως μια μελέτη της Περιφέρειας Κρήτης το 1994 ταυτόχρονα με την απαγόρευση και τον έλεγχο του κυνηγιού ανέδειξαν τη σημασία της λίμνης για τα μεταναστευτικά και διαχειμάζοντα πουλιά αλλά και για την ποικιλία των υγροτοπικών ενδιαιτημάτων, οικοτόπων, φυτοκοινωνιών και της λοιπής πανίδας.

Τα επόμενα χρόνια, όπως φάνηκε από τις μελέτες του Πανεπιστημίου Κρήτης, οι πληθυσμοί της орνιθοπανίδας αυξήθηκαν και συνεχίζουν να αυξάνονται άσχετα με τις γενικότερες τάσεις των ειδών. Μάλιστα επέστρεψαν να φωλιάσουν κάποια υδρόβια είδη που είχαν θεωρηθεί εξαφανισμένα από την Κρήτη, όπως και νέα είδη για την Κρήτη έκαναν την εμφάνισή τους (π.χ βουβαλοβάτραχος).





**Εικόνα 6.** Ποταμός Κερίτης



**Εικόνα 7.** Ποταμός, εκβολή και παραλία Κερίτη.



**Εικόνα 9.** Βουβαλοβάτραχος (*Rana catesbeiana*) εισαχθέν είδος βατράχου στη λίμνη της Αγίας



**Εικόνα 8.** Λίμνη Αγίας Χανίων

### 1.3 Εξέλιξη της περιοχής

Η σημαντική υδροφορία του συστήματος αυτού το καθιστά βαρυσήμαντο κάτι που έγινε αντιληπτό απ' τις αρχές του αιώνα, με αποτέλεσμα σήμερα να υπάρχει ένα πλήθος υδροληπτικών έργων που υδρεύουν και αρδεύουν τα μισά βόρεια παράλια του νομού, συμπεριλαμβανομένης και της πόλης των Χανίων. Η πεδινή αυτή ζώνη φιλοξενεί το 80% του πληθυσμού του νομού καθώς και ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των καλλιεργήσιμων εκτάσεών του.

Συγκεκριμένα οι μόνιμοι κάτοικοι της περιοχής μελέτης είναι 6.887 σύμφωνα με την απογραφή του 2001. Το πλήθος των οικιών ανέρχεται στις 2.473 σε όλα τα δημοτικά διαμερίσματα της περιοχής του Κερίτη. Μπορεί κανείς να συναντήσει στην περιοχή αυτή, πολλών ειδών καλλιέργειες και μπορεί επίσης να διαπιστώσει την ανάπτυξη αρκετών βιοτεχνιών.

Υπάρχουν διάφορα είδη καλλιεργειών ,τις μεγαλύτερες όμως εκτάσεις καλύπτουν , οι ελιές και τα εσπεριδοειδή έπειτα τα αβοκάντο, αμπέλια και κηπευτικά. Συγκεκριμένα οι εκτάσεις των ελαιόδεντρων είναι:45.681, εσπεριδοειδών:9.332 ( $10^3\text{m}^2$ ),αβοκάντο:1.200( $10^3\text{m}^2$ ),κηπευτικών: 3.403( $10^3\text{m}^2$ ) (Βουδούρη ; Στρωματιά, 2006)

Στον παρακάτω πίνακα 4 παρουσιάζονται οι διάφορες καλλιέργειες στην περιοχή της λεκάνης Κερίτη. Οι ποσότητες δίνονται σε συνολική έκταση και πλήθος δέντρων ανά δημοτικό διαμέρισμα (Διεύθυνση Γεωργίας, 2005):

**Πίνακας 4.** Καλλιέργειες στην λεκάνη Κερίτη (Διεύθυνση Γεωργίας, 2005).

ΔΗΜΟΤΙΚΑ ΔΙΑΜΕΡ/ΤΑ	ΕΛΙΕΣ		ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΗ		ΑΒΟCΑDΟ		ΑΜΠΕΛΙΑ		ΚΗΠΕΥΤΙΚΑ	
	Έκταση (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	Δέντρα (πλήθος)	Έκταση (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	Δέντρα (πλήθος)	Έκταση (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	Δέντρα (πλήθος)	Έκταση (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	Κορμοί (πλήθος)**	Έκταση (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	Παραγωγή
<b>Αγία</b>	1100	24000	934,6	46135	230	3680	16,3	7172	127	176600
<b>Αλικιανός</b>	1020	24000	1191,6	59345	250	4600	29,9	13156	103	152300
<b>Βαρύπετρο</b>	2880	45000	1231,5	60935	300	7000	21,9	9636	1026	1570750
<b>Βατόλακος</b>	2800	55000	672,7	33200	40	830	352,4	155056	218	183000
<b>Βρύσες</b>	3430	37500	565,3	27890	19	400	14,3	6292	221	240500
<b>Καρές</b>	2850	56430*	43	1735	2	60	214	94160	213*	255300*
<b>Κουφός</b>	675	17000	341,3	16934	225	1400	16,5	7260	191	178500
<b>Λάκκοι</b>	3040	55000	110	4500	0	0	138,6	60984	180	149000
<b>Μυλωνιανά</b>	4600	65000	570	30500	70	1000	0	0	147	138300
<b>Μεσκλά</b>	5727	70000	817	43200	4	150	212,3	93412	153	139000
<b>Μόδι</b>	1736	34373*	759	34905	0	0	4	1760	213*	255300*
<b>Ορθούνι</b>	6125	121275*	385	21550	3	150	104	45760	213*	255300*
<b>Πλατανιάς</b>	1200	34500	195,3	9655	1	40	56,1	24684	24	45400
<b>Σκινές</b>	2835	74000	696,2	34210	25	650	389,3	171292	92	90200
<b>Φουρνές</b>	2983	65400	719,7	35800	27	650	116,9	51436	71	60150
<b>Ψαθογιάννος</b>	2680	53000	100,2	4920	4	350	129	56760	211	195200
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>45681</b>	<b>831478</b>	<b>9332,4</b>	<b>465414</b>	<b>1200</b>	<b>20960</b>	<b>1815,5</b>	<b>798820</b>	<b>3403</b>	<b>4084800</b>

\*Προσεγγιστική τιμή, \*\*Προσέγγιση με μέση τιμή 440 κορμοί ανά στρέμμα

Είναι λοιπόν σαφές, ότι οι υδατικοί και εδαφικοί αυτοί πόροι αποτελούν “πηγή ζωής” για ολόκληρο το νομό και το ότι κρίνεται επιτακτική η ανάγκη σωστού προγραμματισμού και ορθολογικής διαχείρισης των υδάτων και των εδαφών καθώς και διασφάλιση τους από ρύπους ανθρωπογενής προέλευσης.

### 1.3 Γεωλογία της περιοχής

Η περιοχή έχει ποικίλους μορφολογικούς χαρακτήρες οι οποίοι αλλάζουν δραματικά από βορρά προς νότο. Έτσι από το απότομο ανάγλυφο των Λευκών Ορέων παρατηρείται σταδιακή μετάβαση προς το ήπιο ανάγλυφο των Β. παραλιών του νομού, με επίπεδες καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Σε γενικές γραμμές η γεωλογική δομή της περιοχής χαρακτηρίζεται από μια αλληλουχία τεκτονικών καλυμμάτων Μεσοζωικών (πιθανώς και Παλαιοζωικών στη βάση) πετρωμάτων, που καλύπτονται σε ορισμένες θέσεις ασύμφωνα από νεώτερα ιζήματα του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς. Συγκεκριμένα η γεωλογική και τεκτονική δομή της ευρύτερης περιοχής Κερίτη, η παλαιογεωγραφική εξέλιξη και η υδρογεωλογική συμπεριφορά των διάφορων πετρολογικών σχηματισμών που συμμετέχουν στη γεωλογική δομή της περιοχής, αποτελούν τους βασικούς παράγοντες που έχουν καθορίσει τις υδρογεωλογικές συνθήκες και έχουν οδηγήσει στη δημιουργία των πηγών.

Αναλυτικότερα, γεωλογικά η λεκάνη Κερίτη χαρακτηρίζεται από τέσσερις κύριους γεωλογικούς σχηματισμούς:

- Ανθρακικά πετρώματα. Καταλαμβάνουν το ΝΑ τμήμα της, και επεκτείνονται πολύ νοτιότερα, και εκ της εν λόγω υδρολογικής λεκάνης, έως τον κύριο ασβεστολιθικό όγκο των Λευκών Ορέων.
- Φυλλίτες –χαλαζίτες. Συναντούνται στο ΝΑ-κεντρικό τμήμα της λεκάνης, επίσης εμφανίζονται σε μικρότερη έκταση και στο βόρειο τμήμα της.



➤ Νεογενείς σχηματισμοί. Στη λεκάνη Κερίτη αναπτύσσονται τα κροκαλολατυποπαγή, νότια της Αγιάς, στην ευρύτερη περιοχή Χαροσπηλίου. Είναι ανθρακικής προέλευσης με ανθρακικό συνδετικό υλικό, με γνώρισμα την ψηλή υδροπερατότητα τους. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι η ύπαρξη νεογενών πετρωμάτων (μαργαίκοι ασβεστόλιθοι, μάργες, γύψοι, κ.α.) την περιοχή Βλυχάδες, είναι πιθανή. Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι δύο ανώτεροι σχηματισμοί βρίσκονται σε τεκτονική επαφή και οριοθετούν δύο ημιανεξάρτητα υδρογεωλογικά συστήματα.

➤ Τεταρτογενείς σχηματισμοί. Είναι οι νεότερες αποθέσεις, οι οποίες αποτελούνται από αδρομερή εν γένει υλικά, καθώς και αργίλους, άμμος και καταλαμβάνουν ένα σημαντικό τμήμα της λεκάνης στην περιοχή Αγυιάς, Αλικιανού, Βατόλακκου, Σκινέ, Κουφού με σημαντικό πάχος και αξιόλογη υδροφορία.

Οι σχηματισμοί αυτοί όσον αφορά το πάχος τους αλλά και τη υδροφορία που παρουσιάζουν, δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως (Ρίγλης, 1996).

Το μεγαλύτερο τμήμα της, 75 km<sup>2</sup> περίπου, αναπτύσσεται σε ανθρακικούς σχηματισμούς, ενώ οι φυλλιτικοί χαλαζιτικοί σχηματισμοί καλύπτουν περί τα 63 km<sup>2</sup>. Στο κατάντι τμήμα της λεκάνης αναπτύσσονται οι νεογενείς σχηματισμοί κυρίως μάργες και κροκαλοπαγή σε έκταση περίπου 16 km<sup>2</sup>. Η υπόλοιπη έκταση περίπου 22 km<sup>2</sup> αντιστοιχεί στις σύγχρονες αλλουβιακές αποθέσεις κροκαλών, άμμων και αργίλων, κυμαινόμενου πάχους που κατά θέσεις ξεπερνά τα 100m.

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί που αναπτύσσονται στα νότια και ανατολικά τμήματα της λεκάνης, επεκτείνονται και εκτός υδρολογικής λεκάνης. Στην υδρολογική λεκάνη του Κερίτη συναντώνται μεγάλες εκφορτίσεις καρστικών πηγών.

Στις σύγχρονες αποθέσεις αναπτύσσεται φρεάτιος υδροφορία σημαντικού κατά θέσεις δυναμικού που εξαρτάται από το ποσοστό συμμετοχής αδρομερών υλικών και την τροφοδοσία τους από την επιφανειακή απορροή. Κατά θέσεις εξαιτίας των μη συνεχών αργιλικών οριζόντων μεταξύ των αδρομερών αποθέσεων συναντάται μερικώς υπό πίεση υδροφορία που στο σύνολο της όμως μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενιαία. Οι εναλλαγές αυτές των αδρομερών και λεπτόκοκκων οριζόντων διαφορετικής υδρογεωλογικής συμπεριφοράς δεν είναι συνεχείς στο χώρο και παρατηρούνται αποσφηνώσεις αποτρέποντας έτσι τη δημιουργία ενιαίων υπό πίεση υδροφοριών. Στην περίμετρο του προσχωματικού πεδίου η συμμετοχή των αδρομερών οριζόντων μειώνεται. Το μεγάλο κατά θέσεις πάχος των αποθέσεων είναι αποτέλεσμα της πρόσφατης τεκτονικής δράσης.



Εικόνα 10. Γεωλογικός Χάρτης (Τάταρη ; Χριστοδούλου, 1969)



# ΥΠΟΜΝΗΜΑ

## ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ

### ΝΕΩΤΕΡΟΝ



Υδγχρονοι αποθέσεις : Παράταιοι (άμμοι, θίνες κ. ά.) ή εντός χειμάρρων, καθώς και προσχώσεις.



Πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων.



\*Ανασθριδες χειμαρρώδους, ως επί το πλείστον, ενίοτε όμως και θαλασσίας προελεύσεως, ίδις αί σχετικώς νεώτεροι. Κυρίως εντός των κοιλάδων και εις τας εξέδους τών φαράγγων. Αί παλαιότεραι (α<sub>3</sub>) μέχρι 30-40 μ., αί νεώτεραι (α<sub>2</sub>) μέχρι 4 μ. και αί νεώταται (α<sub>1</sub>) 1-2 μ.

### ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΟΝ

Μάρμα, φαμίται, κροκαλοπαγή κ.ά., κίτρινοι, έν γένει, χρώματος. Έκείναι διαβρωσιγενούς επιφανείας τών νεοτριτογενών αποθέσεων, εκ τών οποίων δέν διαχωρίσθησαν.



\*Ερυθροί σχηματισμοί χειμαρρώδους προελεύσεως (α<sub>1</sub>-α<sub>2</sub>) εκ φαμιτιών μαργών, πηλών, φαμιτιών και κροκαλοπαγών, επικείμενοι τών προηγούμενων αποθέσεων. Έχουν σημαντική πάχος και ξεκινούναι μέχρι τού ύψους τών 350 και πλέον μέτρων. Έμφανίζονται, προσέτι, και εις τας παρυφάς της πόλεως τού Όραλου, ένθα επικάθηται τών καρστοποιημένων άβεστολίθων-δολομιτών, συνιστώντες τó στεγανόν ισόβαθρον τών νεωτέρων τεταρτογενών αποθέσεων, διαμορφωμένου οδτω, εις τήν έπαφήν τούτων, φρεσάτιον δρίζοντες.

### ΝΕΟΤΡΙΤΟΓΕΝΕΣ

#### ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΟΝ



Θαλάσσιοι σχηματισμοί. Κροκαλοπαγή, άβεστοτικοί φαμίται, κίτρινοι φαμιτικοί μάρμα και μαργαίκοι άβεστολίθοι. Έγκλείουν, εις τινος θέσεις, κοιτάσματα γύφου (περιοχή Βουκολιών). Έκείναι επικλυσιγενούς τών ήπυλάρρων-λιμναίων σαματιών σχηματισμών (Λόφος Κάστωλος, ΠΑ χωρίου "Βαρυπέτρο,,).

Έλασματοδράχια :

#### ΜΕΙΟΚΑΙΝΟΝ



Σαρμάτιον: Ύδάμφοι-λιμναίοι σχηματισμοί. Έναλλασσόμενα στρώματα, άμμων, μαργών, άργίλων και κροκαλοπαγών, καθώς και σαρπηλοί. Έγκλείουν κοιτάσματα λιγνιτών (περιοχή Βαρυπέτρον-Φαρινή). Αποτυπώματα ιχθύων, Όστρακόδη, ελάχιστα Τρηματοφόρα, άογόνια Χαρσφύτων και έτερα φυτικά λείψανα.



Σαρμάτιον - Τορτόνιον : Οί προηγούμενοι και έπόμενοι σχηματισμοί μη διαχωριζόμενοι (περιοχή Βουκολιών).



Τορτόνιον : Μάρμα και ναία, πρασινότεφροι, λευκοκίτρινοι, κίτρινόχροοι, άπόλετοι και μαργαίκοι άβεστολίθοι.

Τρηματοφόρα :

Εικόνα 11. Υπόμνημα υπ' αριθμόν 1 (Τάταρη ; Χριστοδούλου, 1969)



Κροκολοπαγή, ψηφιοψαμματολατυποπαγή μετά λατυποπαγών άσβεστολίθων και ψαμματομαργαλικών παρεμβολών και άσβεστολίθοι λατυποπαγούς ύψους (M, k, Stückenkalke). Οι τελευταίοι αποτελούν την άκρην των σιδηρομεταλλευμάτων Κακοπέτρου.

**ΣΕΙΡΑ ΤΡΙΠΟΛΕΩΣ**  
**ΑΝΩΤΕΡΟΝ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟΝ**



Άσβεστολίθοι και δολομίται, συνήθως σκοτεινόχρωοι. Ρουδιώται κ.ά.

**ΑΝΩΤΕΡΟΝ ΙΟΥΡΑΪΚΟΝ**



Άσβεστολίθοι σκοτεινόχρωοι. Η ηλικία των συνάγεται μόνον έν συγκρίσει προς τους όσθ του Καθ. ΜΑΡΤΙΝΙ χαρακτηρισθέντας ως τριούτους εις τό φύλλον «Πλατανιάς».  
Αρμότουν οι άνωτέρω άσβεστολίθοι προσοριάζονται εις περιωρισμένην έκταση και με ήλαττωμένην άνάπτυξιν.

**ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΙΚΕΙΜΕΝΟΝ ΕΠΙΚΛΥΣΙΓΕΝΕΙ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΑΪΚΩΝ**  
**ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ**  
**ΤΡΙΑΔΙΚΟΝ**

**ΑΝΩΤΕΡΟΝ :** Άνωτέρα σειρά (φυλλίτινη). Διευξή κατάως και της άσπείρης σπείρας ύπόχρη, ένδοχομένως, άσπείρως, με διαπιστωθέντος όμοως μετά βεβαιότητος, λόγω της φύσεως και των έν γένει χαρακτηριστων των συνιστάμενων τής σπείρας πέσας σχηματισμών.

Φυλλίται (ph), χαλαζίται (q), άσβεστολίθοι (k), δολομίται (m), ρουδιώται (Rw), γόφοι (G), βασικά έκρηγγυτή (δ) και σιδηρομεταλλεύματα (Fe). Χημικός διαχωρισμός τούτων ένγίνεται, όπου ήτο ήρσιτός, ως κατωτέρω :

**Φυλλίται (ph), γραφειτικοί, χλωριτικοί, ένίοτε αμφαιτικοί κ.ά.** Συνιστούν, κυρίως, τό μισοία ως άνωτέρα μέλη της σπείρας. Είς πέσας περιβαλλόνται, ένίοτε, άργιλοκοί σφιστόλιθοι και ψαμμίται, καθώς έκείσης σημαντικοί ένστροφισμοί χαλαζιτών (q) και λεπτοσφραματιδών ως λεπτοσφραματιδών άπυλιθωματοσφαιριών (Μυρολοία κ.ά.) άνωτριουδινής ηλικίας άσβεστολίθων, ίδις εις τούς μισοίους και άνωτέρους όρίζοντας των φυλλιτών. Περιλαμβάνουν, προσίτη, γόφους (G), καθώς και σήματα βασικών έκρηγγυτών, διαβόση κ.ά. (δ) (Χαρίον Λάκοι κ.ά.), με τό όποια συνδέονται, ένδοχομένως, οι άμφαιτικοί λιμονίτου (Fz) τωροχαί χωρίων Σηνίς, Φουρνίς, Παλ. Ροδωμυ), ως και τόφους (περιοχή χωρίων Κοκκογιόρκαου), άκόμη δέ και μικράς άμφαιτικής όλιγίτου.



Άσβεστολίθοι και δολομίται (Τη k - m), εις μεγάλους όγκους, συχνά κυρλωδούς ύψους, παρεμβαλλόμενοι όσάκις εις τούς φυλλίτας και εις την γειτονίαν των όμοίων παρατηρούνται άμφαιτικοί λιμονίτου (Fz).



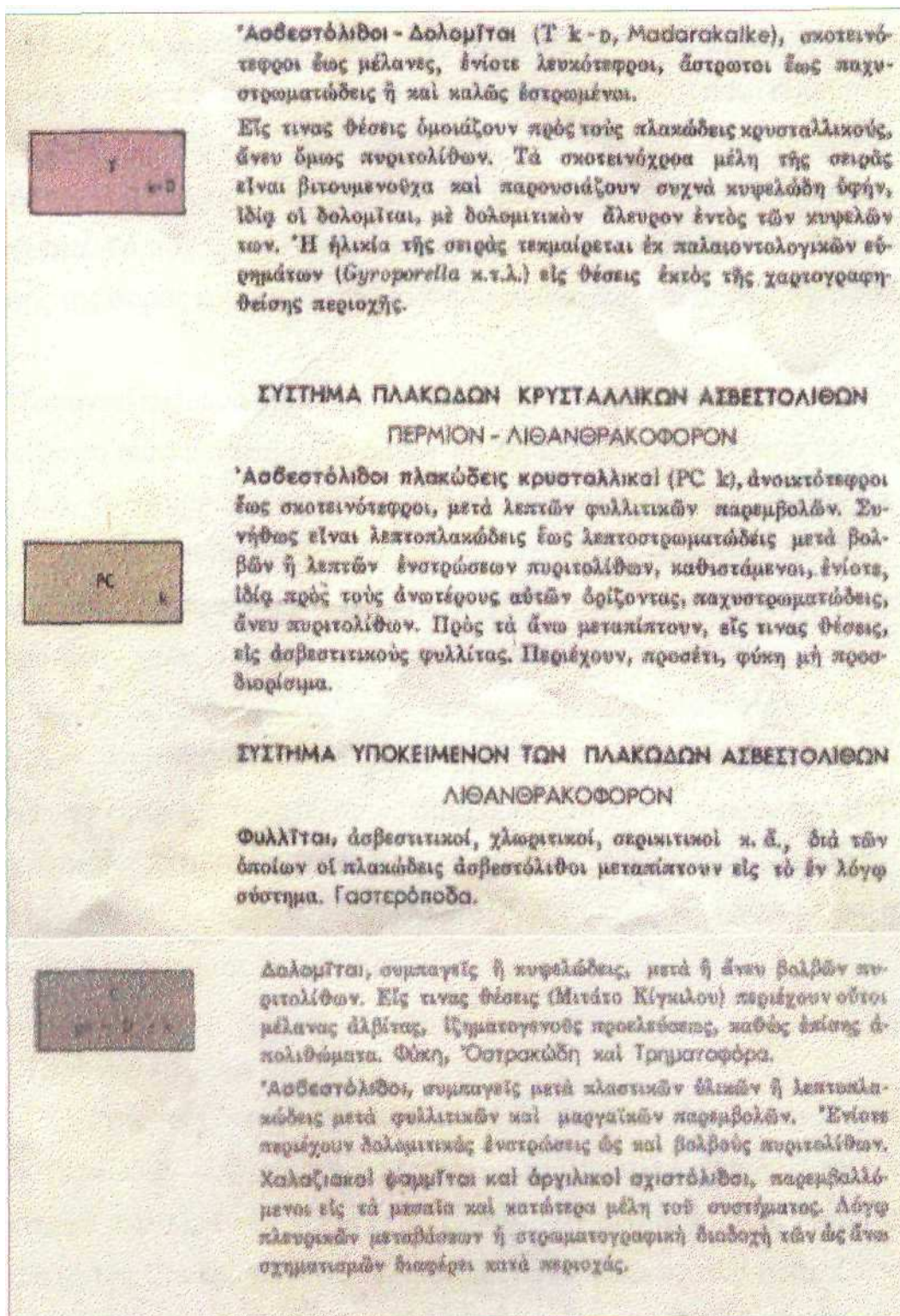
Ρουδιώται (Rw) ποικίλοι μεγέθους και άσπείρωςτου σχήματος, με λεπτοσφραματιδών ως παχυσφραματιδών ή και άστρώτων, κρυσταλλικών ως έπι τό ελάχιστον, άσβεστολίθων και φυλλιτιδών, ένίοτε, ένστροφισμών. Συνιστούν τό κατώτερα μέλη της σπείρας, εις τό όποια άσπείρως οι γόφοι (G) (Σούγια, Κοκκογιόρ κ.ά.), αλίνας, εις τινες θέσεις, άνευρίσκονται και έντός πέτων των φυλλιτών (βλ. άνωτέρω).



**ΜΕΣΙΟΝ - ΚΑΤΩΤΕΡΟΝ :** Κατώτερα σειρά (άνθρακική). Έπίκειται άσπείρως τού συστήματος των κρυσταλλικών πλαστικών άσβεστολίθων.

Εικόνα 12. Υπόμνημα υπ' αριθμόν 2 (Τάταρη ; Χριστοδούλου, 1969)





Εικόνα 13. Υπόμνημα υπ' αριθμόν 3 (Τάταρη ; Χριστοδούλου, 1969)

## 1.5 Κλίμα της περιοχής

Ο τύπος κλίματος της Κρήτης είναι ένας μεταβατικός ενδιάμεσος τύπος μεταξύ του χερσαίου Μεσογειακού και ερημοειδούς Μεσογειακού, στο οποίο υπάγεται κυρίως η νοτιοανατολική Κρήτη. Το κύριο χαρακτηριστικό του κλίματος είναι η γλυκύτητα και η ηπιότητα. Η ψυχρή εποχή είναι ήπια και σε αυτό συντελεί η συχνή άφιξη στην περιοχή των θερμών και υγρών ΝΔ αερίων μαζών.

Ο νομός Χανίων ανήκει στις πεδινές και ημιορεινές περιοχές του στον ύφυγρο βιοκλιματικό όροφο με χειμώνα θερμό ήπιο ή ψυχρό, ενώ οι ορεινές περιοχές του ανήκουν στον υγρό βιοκλιματικό όροφο με χειμώνα ήπιο ή ψυχρό. Ένα πολύ μικρό μέρος των πολύ ορεινών περιοχών του νομού ανήκει στον υγρό βιοκλιματικό όροφο με χειμώνα δριμύ.

Συγκεκριμένα στην περιοχή ενδιαφέροντος το κλίμα είναι μεσογειακό με θερμό και ξηρό καλοκαίρι και βροχερό και ήπιο χειμώνα. Ο χειμώνας αρχίζει το δεύτερο δεκαήμερο του Νοεμβρίου και παρατείνεται μέχρι το Μάρτιο με πολλές βροχοπτώσεις. Η άνοιξη είναι μικρής διάρκειας, από τον Απρίλιο έως αρχές Μαΐου και παρουσιάζει μικρές βροχοπτώσεις. Το καλοκαίρι αρχίζει συνήθως μέσα Μαΐου και διαρκεί έως τέλος Σεπτεμβρίου με λίγες βροχοπτώσεις κατά το μήνα αυτό. Ολικό παγετό δεν εμφανίζονται στην περιοχή ενώ οι μερικοί ή λευκοί αποτελούν σπάνιο φαινόμενο. Οι χιονοπτώσεις είναι σπάνιες και δεν δημιουργούν πρόβλημα στα χαμηλά υψόμετρα. Το χαλάζι είναι ένα σπάνιο φαινόμενο στα χαμηλά υψόμετρα, έχει μικρό μέγεθος και δεν προκαλεί ζημιές. Η θερμοκρασία ελάχιστες φορές με εξαίρεση τα μεγάλα υψόμετρα (Ζούρβα) πέφτει υπό το μηδέν. Οι άνεμοι που παρατηρούνται συνήθως στην περιοχή είναι Δυτικοί και Βορειοδυτικοί μέσης εντάσεως. Οι παραπάνω λόγοι εξηγούν τη μεγάλη ευδοκίμηση των καλλιεργειών στην περιοχή και ειδικότερα των εσπεριδοειδών (Ο.Α.ΔΥ.Κ., 1998).

## Θερμοκρασία

Σύμφωνα με τις μετρήσεις του σταθμού του Αλικιανού ο οποίος βρίσκεται εντός της περιοχής μελέτης προκύπτουν τα εξής δεδομένα από την αξιολόγηση των θερμοκρασιών:

Σταθμός °C	Μέση ετήσια θερμοκρασία	Μέση ελάχιστη μηνιαία θερμοκρασία	Μέση μέγιστη μηνιαία θερμοκρασία	Ετήσιο θερμομετρικό εύρος
Αλικιανός	16,96	8	26,0	18,0

Γενικά από μελέτες του κλίματος που έχουν διεξαχθεί στην περιοχή της λεκάνης Κερίτη και της Κρήτης γενικότερα μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής συμπεράσματα:

- 1) Η πεδινή ζώνη της Κρήτης αποτελεί κλιματικά μια μετάβαση από το Μεσογειακό προς το ημιορεινικό κλίμα.
- 2) Χαρακτηρίζεται από μικρό ύψος βροχοπτώσεων, ήπιο χειμώνα και ξηρή περίοδο μεγάλης διάρκειας.
- 3) Το θέρος λόγω της θαλάσσιας αύρας και των ετήσιων ανέμων είναι σχετικά δροσερό και διαρκεί από τον Ιούνιο έως το Σεπτέμβριο. Θερμότεροι μήνες είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος. Στην περιοχή αυτή δεν παρατηρείται ποτέ παγετός και η θερμοκρασία σπάνια πέφτει κάτω από 0 °C. Οι θερμοκρασιακές αποκλίσεις είναι ήπιες.
- 4) Η ορεινή ζώνη της Κρήτης εμφανίζει μεγαλύτερες θερμοκρασιακές αποκλίσεις, μέση ετήσια θερμοκρασία 2-3 °C χαμηλότερη από την πεδινή ζώνη. Η μέση θερμοκρασία του θερμότερου μήνα ταυτίζεται με τα επίπεδα των πεδινών σταθμών, ενώ η μέση θερμοκρασία του ψυχρότερου μήνα είναι κατά 3 °C χαμηλότερη (Λιαλιάρης, 1996)

## **Υγρασία**

Η μέση ατμοσφαιρική σχετική υγρασία είναι σε ολόκληρη τη βόρεια Κρήτη ελάχιστη τον Ιούνιο και μέγιστη τον Δεκέμβριο. Μεταξύ των βορείων σταθμών η μέση ελάχιστη μηνιαία σχετική υγρασία μειώνεται από τα ανατολικά προς τα δυτικά. Οι χαμηλές τιμές υγρασίας τους καλοκαιρινούς μήνες, ιδιαίτερα στη νότια Κρήτη, καθιστούν το θέρος ευχάριστο και δε δημιουργούν συνθήκες δυσφορίας.

## **Βροχόπτωση**

Η Κρήτη γενικά παρουσιάζει σημαντική ανισοκατανομή του ετήσιου όγκου βροχόπτωσης, τόσο γεωγραφικά όσο και φυσιογραφικά, εμφανίζοντας βροχοβαθμίδα από τις μεγαλύτερες στην Ελλάδα.

Η μέση μηνιαία βροχόπτωση είναι μέγιστη τον Δεκέμβριο ή τον Ιανουάριο και ελάχιστη τον Ιούλιο και τον Αύγουστο, οι οποίοι είναι σχεδόν άνομβροι σε ολόκληρη την πεδινή Κρήτη. Το 25% των ολικών βροχοπτώσεων παρουσιάζεται τον βροχερότερο μήνα του χρόνου. Ο μέσος αριθμός ημερών βροχής στην Κρήτη ανέρχεται σε 90 ημέρες περίπου.

Η μέση ετήσια βροχόπτωση στους σταθμούς Αλικιανού και Σούδας είναι 824mm και 600mm αντίστοιχα (ΥΕΒ, 2005).

## **Άνεμοι**

Καθ' όλη τη διάρκεια του έτους επικρατούν κυρίως βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι. Η νηνεμία καλύπτει ετήσιο ποσοστό της τάξης του 20 % στους πεδινούς σταθμούς της ανατολικής Κρήτης και το 30% στους ορεινούς. Η μέγιστη μηνιαία ένταση ανέμων εμφανίζεται στην Σητεία και την Ιεράπετρα τον Ιούλιο (5,82 και 6,84 m/sec αντίστοιχα). Στους σταθμούς δυτικής Κρήτης η μέγιστη μηνιαία ένταση ανέμων εμφανίζεται κατά το Φεβρουάριο και Μάρτιο, είναι δε σημαντικά χαμηλότερη της τάξης των 4 m/sec.

## **Νέφωση – ηλιοφάνεια - ομίχλη**

Η ηλιοφάνεια είναι ιδιαίτερα υψηλή σε ολόκληρο το νησί. Ο μέσος ετήσιος αριθμός ωρών ηλιοφάνειας ανέρχεται σε 2700 ώρες περίπου στη βόρεια Κρήτη, ενώ στη νότια είναι κατά 10% τουλάχιστον υψηλότερος ανερχόμενος σε 3000 περίπου ώρες. Ο αριθμός ωρών ηλιοφάνειας στην Ιεράπετρα είναι ο μεγαλύτερος στην Ελλάδα και φτάνει τις 3068. Η μέση νέφωση κυμαίνεται μεταξύ 5/8 τον Ιανουάριο και 0,6-1/8 τον Ιούλιο. Ο μέσος αριθμός αίθριων ημερών (νέφωση μεταξύ 0-1,5/8) κυμαίνεται μεταξύ 3 τον Ιανουάριο και 28 ημερών τον Ιούλιο περίπου στις πεδινές περιοχές, ενώ στις ορεινές ο αριθμός κατά τους θερινούς μήνες είναι κατά 30% μικρότερος.

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).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

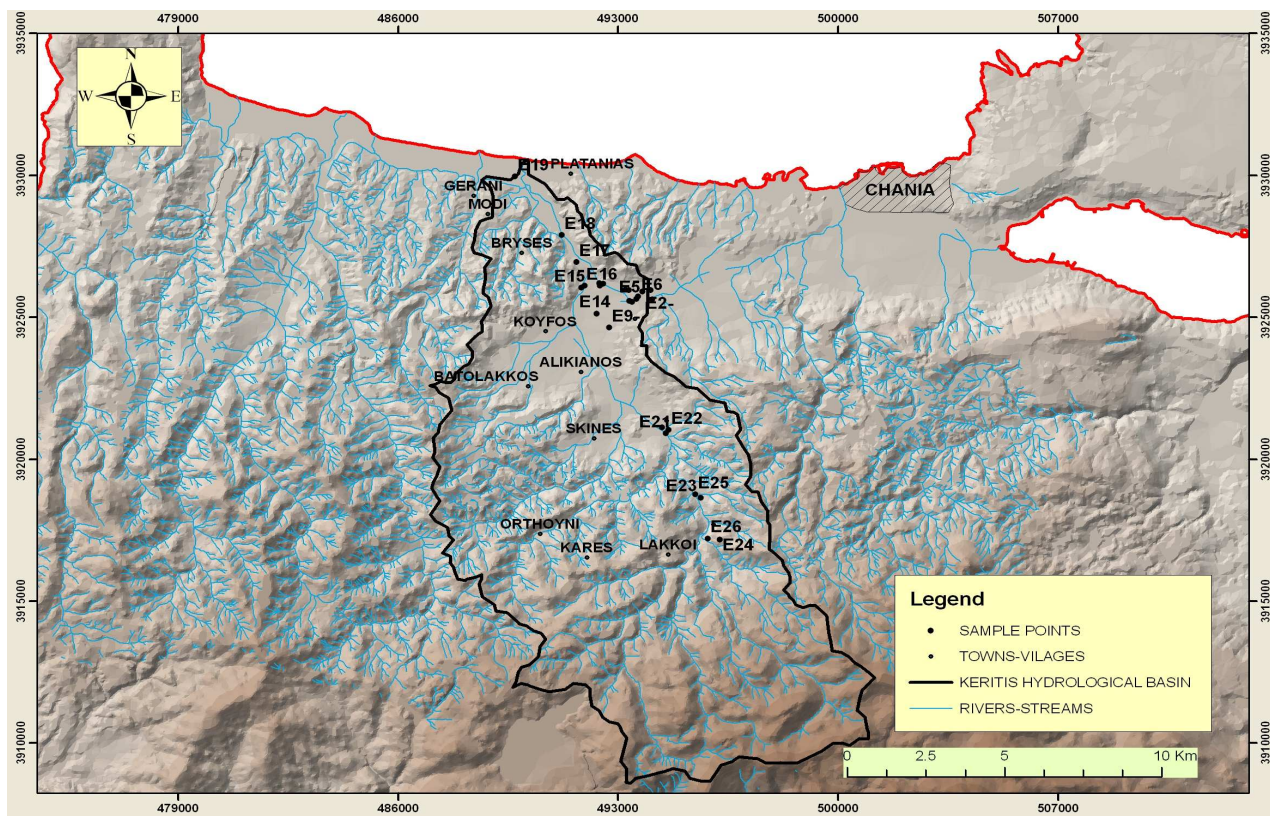
### 1. Δειγματοληψία και προετοιμασία εδαφικών δειγμάτων

Η δειγματοληψία των δειγμάτων έγινε στην περιοχή της υδρολογικής λεκάνης του Κερίτη και στα σημεία που φαίνονται στην Εικόνα 1. Σκοπός της δειγματοληψίας αυτής ήταν να είναι αντιπροσωπευτικό της λεκάνης το εκάστοτε δείγμα και η ποσότητά του επαρκής για την διεξαγωγή των αναγκαίων χημικών αναλύσεων. Τα 26 συνολικά δείγματα που ελήφθησαν ήταν σύνθετα και αντιπροσωπευτικά της λεκάνης Κερίτη.

Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν για πετρώδη εδάφη ώστε να καλύπτει όλο το εύρος των αναγκών και το βάθος που διείσδυσε ήταν έως 30cm. Η διείσδυση του επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη πίεση προς τα κάτω και περιστροφή κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού. Η μέθοδος λήψης που χρησιμοποιήσαμε σε κάθε σημείο δειγματοληψίας ήταν σε πορεία ζικ-ζακ κατά μήκος του καθενός. Στη συνέχεια αφού τελείωσε η δειγματοληψία μεταφέραμε τα δείγματα στο εργαστήριο όπου τα απλώσαμε σε φύλλα χαρτιού και φροντίσαμε να δημιουργήσουμε ένα χώρο καλά αεριζόμενο προκειμένου να αεροξηρανθούν.

Στο μεταξύ και μέχρι να επιτευχθεί η αεροξήρανσή τους σε τακτικά διαστήματα 1-2 ημερών πραγματοποιούνταν αλλαγή των φύλλων χαρτιού ώστε να η αεροξήρανση να γίνει σωστότερα και σε λιγότερο χρόνο. Μετά την αεροξήρανση ακολουθήθηκε μια ήπια λειοτρίβηση των δειγμάτων με ιγδίων πορσελάνης και κοσκινίστηκαν με κόσκινο με διάμετρο οπών 2mm. Όλες οι εργαστηριακές αναλύσεις γίνονται σε κλάσμα μικρότερο των 2mm.

Τέλος τα δείγματα φυλάχτηκαν σε πλαστικά σακουλάκια μέχρι την ολοκλήρωση των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 14. Χαρτογράφηση της περιοχής με επισήμανση των θέσεων δειγματοληψίας.

## 1.2 Εργαστηριακές αναλύσεις

Οι αναλύσεις που διεξήχθησαν αφορούσαν :

- 1.2.1) Μηχανική ανάλυση
- 1.2.2) Ηλεκτρική αγωγιμότητα - ενεργότητα ιόντων υδρογόνου (pH)
- 1.2.3) Οργανική ουσία
- 1.2.4) Ανταλλάξιμα κατιόντα
- 1.2.5) Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος
- 1.2.6) Ολικές μορφές βαρέων μετάλλων
- 1.2.7) Αφομιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων
- 1.2.8) Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο

### 1.2.1 Μηχανική ανάλυση με τη μέθοδο Βουγιούκου

Η μηχανική ανάλυση του εδάφους αφορά την κοκκομετρική σύσταση του, δηλαδή την επί τοις εκατό περιεκτικότητα του στα 3 κλάσματα της μηχανικής σύστασης τα οποία είναι η άμμος, η ιλύς και η άργιλλος. Αρχή της μεθόδου ανάλυσης είναι η καταστροφή των παραγόντων εκείνων που προάγουν τη συσσωμάτωση των εδαφικών τεμαχιδίων, επειδή ο προσδιορισμός των τριών κλασμάτων στηρίζεται στην αρχή ότι, η ταχύτητα καθίζησης σ' ένα αιώρημα εδάφους-νερού είναι σταθερή και μπορεί να υπολογισθεί από το νόμο του Stokes. Δηλαδή, σε μια στήλη αιωρήματος, μπορεί να υπολογισθεί σε τι βάθος θα βρίσκονται τεμαχίδια με ορισμένο μέγεθος μετά από ορισμένο χρόνο.

Μεθοδολογία ανάλυσης : Παίρνουμε 50γρ. εδάφους και 50ml δ/τος εξαμεταφωσφορικού Na. Τα βάζουμε σε ένα πλαστικό μπουκάλι του εδαφολογικού αναδευτήρα και προσθέτουμε απιονισμένο νερό έως μια ορισμένη στάθμη. Θέτουμε το μίξερ σε λειτουργία για 7 λεπτά και τελειώνοντας βάζουμε το διάλυμα σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο των 1000ml. Ξεπλένουμε καλά το μπουκάλι του μίξερ ώστε να μην μείνει έδαφος και προσθέτουμε απιονισμένο στον ογκομετρικό έως τα 900ml. Στη συνέχεια βάζουμε το πυκνόμετρο στον ογκομετρικό και η στάθμη ανεβαίνει. Προσθέτουμε τότε απιονισμένο νερό μέχρις ότου η στάθμη του υγρού να φτάσει τα 1000ml. Έπειτα βγάζουμε το πυκνόμετρο, το ξεπλένουμε και μετά πωματίζοντας τον κύλινδρο τον ανακινούμε μέχρι να απομακρυνθεί το έδαφος απ' τα τοιχώματα και τον πάτο του κυλίνδρου. Κατόπιν τούτου βάζουμε το πυκνόμετρο στον ογκομετρικό με το διάλυμα και αφού μετρήσουμε 40 δευτερόλεπτα σημειώνουμε την πρώτη ένδειξη πυκνότητας και θερμοκρασίας. Το αφήνουμε σε ηρεμία για 2 ώρες και έπειτα παίρνουμε την δεύτερη ένδειξη.

Για τον υπολογισμό της κοκκομετρικής σύστασης χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τύποι:

Διόρθωση της  $\theta$  °C σε 40sec  
 $\Delta_{\alpha\rho\chi.} = (\theta_{\alpha\rho\chi.} - 20 \text{ }^{\circ}\text{C}) * 0,30$

Στα 40sec:

Διορθωμένη Ένδειξη Υδρομέτρου $_{\alpha\rho\chi.}$  = Πραγματική Ένδειξη (αρχική) +  $\Delta_{\alpha\rho\chi.}$

Υπολογισμός Ιλύος + Αργίλλου

Διορθωμένη Ένδειξη Υδρομέτρου $_{\alpha\rho\chi.} * 2 = (\text{Ιλύς} + \text{Άργιλλος}) \%$

Άμμος

$$100 - (\text{Ιλύς} + \text{Άργιλλος}) = \text{Άμμος} \%$$

### Άργιλλος

Επαναλαμβάνω την διόρθωση της  $\theta$  °C σε 40sec αλλά με τις τελικές τιμές.

$$\Delta_{\text{TEΛ.}} = (\theta_{\text{TEΛ.}} - 20 \text{ } ^\circ\text{C}) * 0,30$$

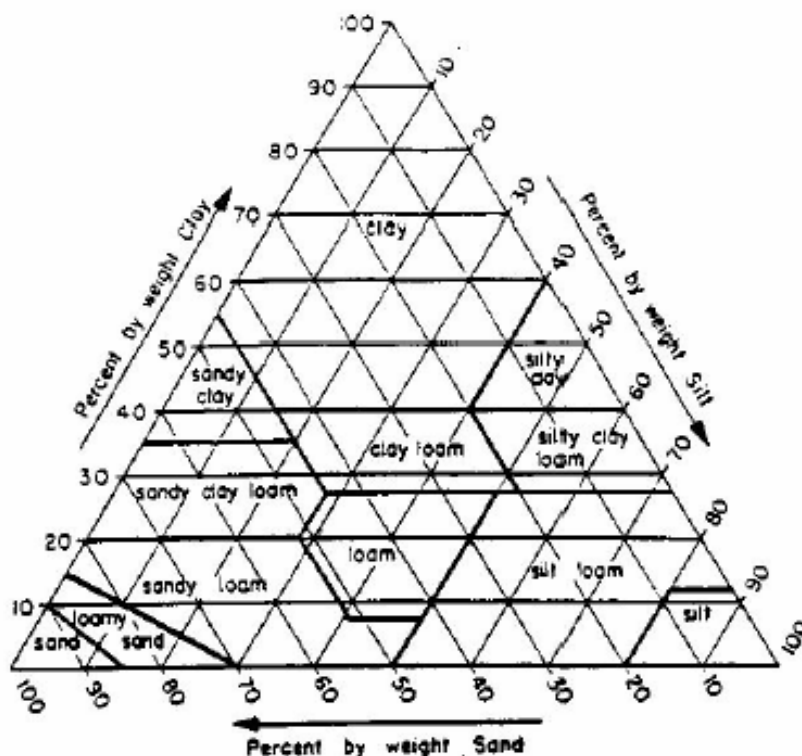
Διορθωμένη Ένδειξη Υδρομέτρου<sub>TEΛ.</sub> = Πραγματική Ένδειξη (τελική) +  $\Delta_{\text{TEΛ.}}$

$$\text{Διορθωμένη Ένδειξη Υδρομέτρου}_{\text{TEΛ.}} * 2 = \text{Άργιλλος} \%$$

### Ιλύς

$$\text{Συνεπώς Ιλύς} \% = 100 - \text{Άργιλλος} - \text{Άμμος}$$

Έπειτα για τον χαρακτηρισμό του κάθε δείγματος χρησιμοποιούμε το παρακάτω τρίγωνο κλάσεων κοκκομετρικής σύστασης του εδάφους.



### 1.2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα – ενεργότητα ιόντων υδρογόνου (pH)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ιόντα.

Ως pH του εδάφους ορίζεται η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}^+$  στο εδαφικό διάλυμα, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με τη στερεή φάση.

Για την μέτρηση και των δύο αυτών μεγεθών η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια. Κατ' αρχήν πρέπει να δημιουργήσουμε ένα εκχύλισμα προσδιορισμού (πάστα) το οποίο επιτυγχάνεται λαμβάνοντας 200 γραμμάρια εδάφους που μεταφέρουμε σε ένα πλαστικό δοχείο και προσθέτοντας σε αυτό απιονισμένο νερό έως τον κορεσμό του. Αντιλαμβανόμαστε ότι έχει φτάσει στο σημείο κορεσμού του όταν παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά : α ) Η επιφάνεια της πάστας πρέπει να γυαλίζει χωρίς να



εμφανίζει περίσσεια νερού. β ) Χαράζοντας ένα αυλάκι στην πάστα θα πρέπει να κλείνει σιγά-σιγά με μετακίνηση υγρής μάζας εδάφους. γ ) Η πάστα πρέπει να γλιστρά ελεύθερα πάνω στη σπάτουλα όταν αφεθεί να πέσει από αυτήν.

Έπειτα εφ' όσον έχει βεβαιωθεί ο κορεσμός της την αφήνουμε σε ηρεμία το λιγότερο για 4 ώρες. Σημειώνεται ότι εάν παρατηρηθεί ότι η ποσότητα του νερού που προστέθηκε στο έδαφος υπερβαίνει το νερό κορεσμού, προστίθεται ακόμη μια ποσότητα εδάφους προκειμένου να επανακτήσει την προαναφερθείσα μορφή. Μετά το πέρασμα των 4 ωρών αναμονής γίνεται διήθηση της πάστας με την χρήση χωνιού Buchner με απλό ηθμό και συσκευής κενού. Η διήθηση σταματά όταν αρχίζει να περνά αέρας από το χωνί. Σε περίπτωση που το διήθημα που προκύπτει είναι θολό, επαναλαμβάνεται η διήθηση. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του αγωγιμόμετρου λαμβάνονται οι ζητούμενες μετρήσεις από το διήθημα.

### 1.2.3 Οργανική ουσία

Η οργανική ουσία του εδάφους είναι πηγή θρεπτικών στοιχείων (Αζώτου, Φωσφόρου, Καλίου κ.λ.π.) για τα φυτά. Επί πλέον πολλές ιδιότητες του εδάφους όπως η απορρόφηση και συγκράτηση του ύδατος, η συγκράτηση υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόντων και η δημιουργία και διατήρηση καλής δομής, εξαρτώνται κατά μεγάλο ποσοστό από την περιεκτικότητα του σε οργανική ουσία. Από τα παραπάνω είναι φανερή η σπουδαιότητα της γνώσεως του ποσοστού της οργανικής ουσίας του εδάφους.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της γίνεται με τη μέθοδο Walkley-Black και είναι η εξής :

Ζυγίζουμε 1 γραμμάριο εδάφους το οποίο και μεταφέρουμε σε μια κωνική φιάλη των 500ml, προσθέτουμε με τη βοήθεια ενός σιφωνίου 10ml  $K_2Cr_2O_7$  και ακολουθεί ήπια ανάδευση με περιστροφική κίνηση. Σημειώνεται ότι πρέπει να προσέχουμε κατά τη μεταφορά της ποσότητας εδάφους να πέσει στον πυθμένα της κωνικής και όχι στα τοιχώματά της. Έπειτα ακολουθεί η προσθήκη 20ml πυκνού  $H_2SO_4$  και επαναλαμβάνεται ανάδευση για 1 λεπτό σε επαγωγό εστία όπου και αφήνεται το διάλυμα σε ηρεμία για μισή ώρα. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος προσθέτουμε 200ml απιονισμένου νερού, 10ml πυκνού  $H_3PO_4$ , 0.2 γραμμάρια NaF και 1-2 ml δείκτης διφαινυλαμίνη. Αφού το δείγμα πάρει ένα σκούρο μπλε χρώμα όπως και πρέπει, τιτλοδοτούμε την περίσσεια του  $K_2Cr_2O_7$  με το διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου. Προς το τέλος της τιτλοδότησης το χρώμα γίνεται σκούρο κυανοιώδες και από το σημείο αυτό η προσθήκη του διαλύματος θειικού σιδήρου θα πρέπει να γίνει με σταγόνες και υπό ανάδευση έως ότου το διάλυμα αιφνιδίως αποκτήσει το επιθυμητό πράσινο χρώμα. Παράλληλα δημιουργούμε έναν μάρτυρα ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προσθήκης αντιδραστηρίων στις ίδιες ποσότητες χωρίς την προσθήκη ποσότητας εδάφους. Θεωρείται απαραίτητη η παρουσία του μάρτυρα για τον έλεγχο της κανονικότητας του διαλύματος του δισθενούς σιδήρου.

Για το υπολογισμό της οργανικής ουσίας χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:  
Οργανική ουσία σε g% εδάφους =  $10 \times (1 - V_{\Delta}/V_T) \times (0,3 \times 1,3 \times 1,724 / B)$

Όπου  $V_T$  = Ο όγκος σε mL του διαλύματος εναμμώνιου θειικού σιδήρου 0,5N που καταναλώθηκαν για την ογκομέτρηση των 10mL 1N  $K_2Cr_2O_7$  στο τυφλό.

$V_{\Delta}$  = Ο όγκος σε mL του διαλύματος εναμμώνιου θειικού σιδήρου 0,5N που

$B$  = Τα g του χρησιμοποιηθέντος εδάφους

**0,30** = Συντελεστής μετατροπής του 1 mL  $K_2Cr_2O_7$  1N σε g άνθρακα %. (Ο συντελεστής αυτός προκύπτει από τη σχέση  $12/4000 \times 100 = 0,30$ . Το πηλίκο

αντιπροσωπεύει το βάρος σε g ενός mmol<sub>c</sub> άνθρακα και το 100 χρησιμοποιείται για να γίνει η αναγωγή του αποτελέσματος σαν ποσοστό επί τοις εκατό).

**1,30** = Συντελεστής, που αναφέρεται στο ποσοστό του άνθρακα της οργανικής ουσίας που οξειδώνεται με τη μέθοδο αυτή. Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, μόνο ένα ποσοστό του άνθρακα της οργανικής ουσίας οξειδώνεται με τη μέθοδο αυτή. Το ποσοστό αυτό είναι κατά μέσο όρο ίσο με 77%.

**1,724** = Συντελεστής, που αναφέρεται στη μετατροπή του ποσοστού του άνθρακα σε ποσοστό οργανικής ουσίας. Προκύπτει από την παραδοχή ότι το ποσοστό του άνθρακα στις οργανικές ενώσεις του εδάφους είναι κατά μέσο όρο 58%.

#### **1.2.4 Ανταλλάξιμα κατιόντα**

Τα ιόντα που είναι προσροφημένα στη στερεή φάση χαρακτηρίζονται ως ανταλλάξιμα και ελευθερώνονται στο εδαφικό διάλυμα με την αποσάθρωση των διαφόρων ορυκτών και πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, τα ορυκτά της αργίλου παρουσιάζουν αρνητικά ηλεκτρικά φορτία τα οποία εξουδετερώνονται από κατιόντα των μετάλλων ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου, κ.α. Συνεπώς ο προσδιορισμός των ανταλλάξιμων κατιόντων γίνεται στο κλάσμα της αργίλου στο οποία είναι προσροφημένα.

Για τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων κατιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N (pH 7), (Page, 1982).

Σε ορισμένη ποσότητα εδαφικού δείγματος προστέθηκε το παραπάνω διάλυμα και ακολούθησε μηχανική ανατάραξη, φυγοκέντρηση καθώς και διήθηση του εκχυλίσματος. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές ώστε να εξασφαλιστεί με αυτόν τον τρόπο η πληρέστερη αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

#### **1.2.5 Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος**

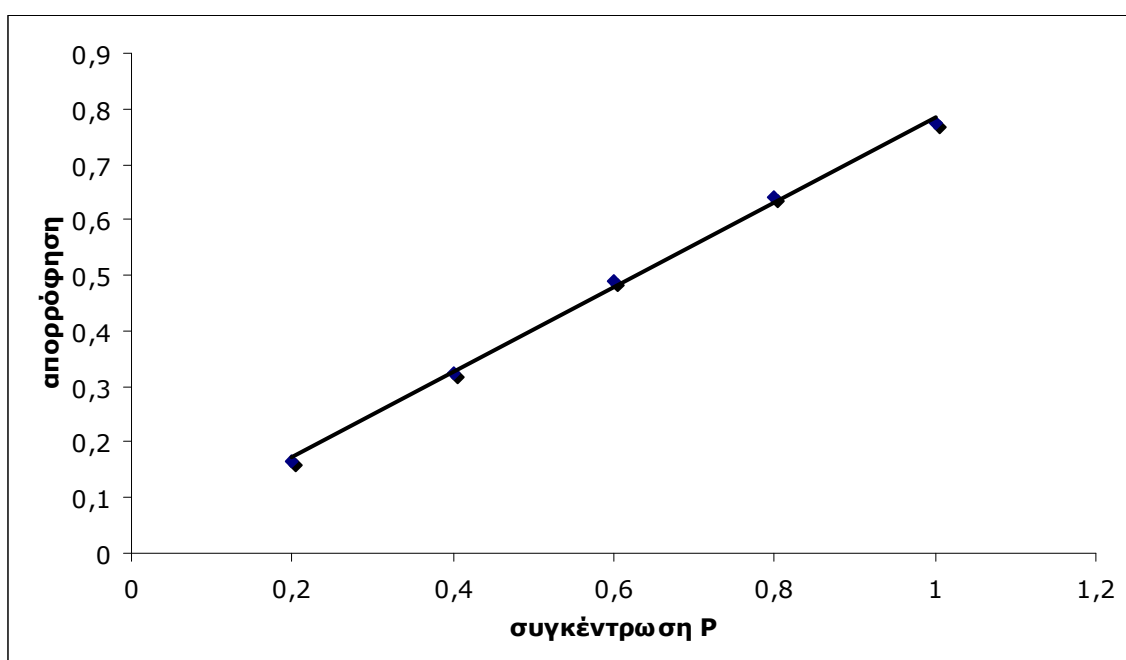
Ο φώσφορος αποτελεί ένα απ' τα βασικά θρεπτικά στοιχεία του εδάφους, ενώ το ποσοστό που αφομοιώνεται απ' τα φυτά είναι ελάχιστο σε σχέση με εκείνο που απαντάται.

Η μέθοδος προσδιορισμού που χρησιμοποιείται είναι η μέθοδος Olsen. Η εκτέλεση προσδιορισμού του περιλαμβάνει 3 στάδια. Στο αρχικό στάδιο λαμβάνονται ποσοτικά 5 γραμμάρια εδάφους τα οποία και μεταφέρονται ποσοτικά σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια προσθέτονται 100ml NaHCO<sub>3</sub> 0.5M με pH ίσο με 8.5 και το διάλυμα ανακινείται σε ηλεκτρονικό ανακινητή για 30 λεπτά. Έπειτα διηθείται με ηθμό Whatman N<sup>o</sup> 40 και το διήθημα που προκύπτει χρησιμοποιείται για το δεύτερο στάδιο που αποτελεί την ανάπτυξη χρώματος. Έτσι μεταφέρονται 10ml του διηθήματος σε μια κωνική φιάλη των 50ml και προσθέτουμε διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N για την ρύθμιση του pH στην τιμή 5. Έπειτα προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι τα 40ml και 8ml απ' το αντιδραστήριο B. Μετά η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή, ανακινείται καλά και αφήνεται περίπου για 10 λεπτά έως ότου το διάλυμα αποκτήσει μια μπλε απόχρωση. Στη συνέχεια ακολουθεί το τρίτο στάδιο που περιλαμβάνει τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του φωσφόρου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση φασματοφωτόμετρου που ως αρχή έχει ότι η ένταση της απορρόφησης είναι συνάρτηση της έντασης του χρώματος άρα και της συγκέντρωσης του στοιχείου ή της ένωσης που έδωσε το χρώμα. Έτσι με τη χρήση μιας κυψελίδας στην οποία και τοποθετείται μια ποσότητα διαλύματος μετρίεται η απορρόφησή του σε μήκος κύματος 882nm.

Ο υπολογισμός του αφομοιώσιμου φωσφόρου γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση

Συγκέντρωση P σε ppm (x)	Απορρόφηση οργάνου (ψ)
0,20	0,165
0,40	0,324
0,60	0,490
0,80	0,690
1,00	0,775

των ελαχίστων τετραγώνων και πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με την ευθεία που προκύπτει από τα παρακάτω ζεύγη τιμών:



**Εικόνα 15.** Καμπύλη αναφοράς με τη μέθοδο Olsen

Εφ' όσον η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και ένδειξης οργάνου είναι γραμμική, η εξίσωση που την ορίζει έχει τη μορφή:  $\psi = ax + \beta$

Όπου:  $\psi$  = η ένδειξη του οργάνου

$x$  = η συγκέντρωση του διαλύματος

$a$  = η κλίση της ευθείας

$\beta$  = ονομάζεται τετμημένη επί την αρχήν και αναφέρεται στο σημείο τομής της ευθείας και του άξονα της απορρόφησης.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές που δόθηκαν και μ' εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων η εξίσωση είναι:

$$\psi = 0,769x + 0,0174$$

Αν βάλουμε την ένδειξη του οργάνου όπου  $\psi$  υπολογίζουμε τη συγκέντρωση P σε ppm στην ογκομετρική φιάλη όπου έγινε η ανάπτυξη χρώματος. Το αποτέλεσμα όμως πρέπει να μετατραπεί σε ppm P στο εκχύλισμα και να εκφραστεί σε ppm P στο έδαφος. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται με τους εξής υπολογισμούς:

Έστω ότι μετρήθηκαν στο άγνωστο δείγμα 0,5 ppm P.

Αυτό σημαίνει ότι:

Στα 1.000.000mg διαλύματος υπάρχουν 0,5mg P

Στα 50.000mg (50ml) >> >> x; >>

**x = 0.025mg P** στην ογκομετρική φιάλη που αναπτύχθηκε το

χρώμα.

Ο P όμως που υπάρχει στα 50mL της ογκομετρικής φιάλης υπήρχε στα 10mL εκχυλίσματος, άρα χρειάζεται να γίνει αναγωγή σε όλο το εκχύλισμα, έτσι:

Στα 10mL εκχυλίσματος υπήρχαν 0,025mg P

Στα 100mL >> >> x; >>

**x = 0,25 mg P**

Η ποσότητα αυτή του P υπήρχε στα 5g εδάφους που εκχυλίστηκαν, άρα πρέπει να γίνει αναγωγή στο εκατομμύριο:

Στα 5.000mg εδάφους υπήρχαν 0,25mg P

Στα 1.000.000mg >> >> x;

**x = 50ppm P** στο έδαφος

### 1.2.6 Ολικές μορφές βαρέων μετάλλων

Για τον προσδιορισμό των ολικών μορφών των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Gasparatos *et al.* (2001). Σε 1 gr εδάφους προστέθηκαν 15ml βασιλικού ύδωρ (aqua regia) το οποίο είναι μείγμα πυκνού υδροχλωρίου με πυκνό νιτρικό οξύ και πραγματοποιήθηκε υγρή καύση στους 120<sup>0</sup> C για 16 ώρες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών τιμών των βαρέων μετάλλων έγινε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης. Σε ορισμένα δείγματα χρειάστηκε να γίνει αραίωση. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/kg ξηρού εδάφους.

### 1.2.7 Αφομοιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων

Για τον προσδιορισμό των αφομοιώσιμων μορφών βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Lindsay and Norvell ( 1978 ).

Σε 10 g εδαφικού δείγματος προστέθηκαν 20 ml 0,005 M DTPA ( pH = 7,3 ), (diethylene triaminopentaacetic acid) και ακολούθησε μηχανική ανατάραξη για δυο ώρες, φυγοκέντρηση στις 3000 RPM για 10 min, καθώς και διήθηση του εκχυλίσματος.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αφομοιώσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων έγινε με το φασματοφωτόμετρο της ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/kg ξηρού εδάφους.

### 1.2.8 Ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο

Το CaCO<sub>3</sub> απαντάται και στα 3 κλάσματα μηχανικής σύστασης του εδάφους με μεγάλες διακυμάνσεις του ποσοστού του σε καθένα απ' αυτά. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε αυτό παρουσιάζει διακυμάνσεις και οι 2 διαδεδομένες μορφές του είναι ο ασβεστίτης και ο δολομίτης.

Πριν προχωρήσουμε στον προσδιορισμό του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου, (μέθοδος Bernard), πρέπει να λάβουμε μια σχετική γνώση της περιεκτικότητας του κάθε εδάφους σε αυτό, ώστε η ποσότητα εδάφους που θα χρησιμοποιηθεί να είναι ανάλογη της περιεκτικότητας και να αποφευχθεί ενδεχόμενο λάθους, δηλαδή ο όγκος του εκλυόμενου CO<sub>2</sub> να είναι υπερβολικά μικρός ή υπερβολικά μεγάλος.

Έτσι σε φύλλο αλουμινόχαρτου βάζουμε μια μικρή ποσότητα εδάφους, προσθέτουμε με σταγονόμετρο λίγες σταγόνες διαλύματος HCl και αν το άφρισμα που προκαλείται είναι ισχυρό τότε η ποσότητα του εδάφους που λαμβάνουμε για τον

προσδιορισμό είναι μικρότερη απ' ότι όταν ο αφρισμός είναι ασθενής. Αν λοιπόν το άφρισμα είναι ήπιο ή ισχυρό, τότε χρησιμοποιούνται 1-2 γραμμάρια εδάφους, ενώ όταν δεν έχουμε καθόλου τότε χρησιμοποιούνται έως και 10 γραμμάρια. Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπ' όψιν αυτό, ζυγίζουμε την ποσότητα εδάφους που πρέπει, την οποία και μεταφέρουμε σε μια κωνική φιάλη των 500ml και φροντίζουμε να πέσει στην μια άκρη του πυθμένα. Έπειτα στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής του ασβεστομέτρου τύπου Bernard, γεμίζονται τα 2/3 του όγκου του με διάλυμα HCl και με τη βοήθεια μιας λαβίδας τοποθετείται σε κλίση ως προς την επιφάνεια του πυθμένα έτσι ώστε να μην αδειάσει το περιεχόμενο του πριν ταπωθεί η κωνική φιάλη και δοθεί σε σ' αυτήν κλίση. Ρυθμίζουμε το υγρό που περιέχεται στο ασβεστόμετρο ώστε να είναι σε ισορροπία και στους 3 κύλινδρους που έχει και στη συνέχεια ταπώνουμε την κωνική φιάλη, της δίνουμε μια τέτοια κλίση ώστε το υδροχλώριο να πέσει στην ποσότητα εδάφους και την ανακινούμε για να βραχεί όλη η ποσότητα εδάφους. Προσέχουμε να μην εκπωματισθεί η φιάλη κατά την ανακίνηση και παρατηρούμε ότι το παραγόμενο CO<sub>2</sub> πιέζει την στήλη του υγρού στον βαθμονομημένο κύλινδρο με αποτέλεσμα να κατέρχεται η στάθμη του. Με το πέρας της έκλυσης η στάθμη του υγρού παύει να κατέρχεται και έτσι λαμβάνεται η μέτρηση απ' τον βαθμονομημένο κύλινδρο. Εάν θέλουμε μεγαλύτερη ακρίβεια για την μέτρηση αυτή μπορούμε να επαναλάβουμε την διαδικασία προσδιορισμού 3 φορές και να ληφθεί υπ' όψη ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών.

Το ελεύθερο CaCO<sub>3</sub> υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{CaCO}_3 \text{ σε g\%} = V_{\text{CO}_2} / B \times K$$

όπου:  $V_{\text{CO}_2}$  = Ο όγκος του CO<sub>2</sub> σε mL που μετρήθηκε με τη βοήθεια του ασβεστομέτρου

B = Τα g εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν

K = Συντελεστής μετατροπής του ενός mL CO<sub>2</sub> σε g CaCO<sub>3</sub> ανά 100g εδάφους

Η τιμή του K μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση, έτσι:

K = 0,44 για θερμοκρασία 0 °C και πίεση 760mmHg

K = 0,42 για θερμοκρασία 15 °C και πίεση 760mmHg

K = 0,41 για θερμοκρασία 20 °C και πίεση 760mmHg

K = 0,40 για θερμοκρασία 30 °C και πίεση 760mmHg

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

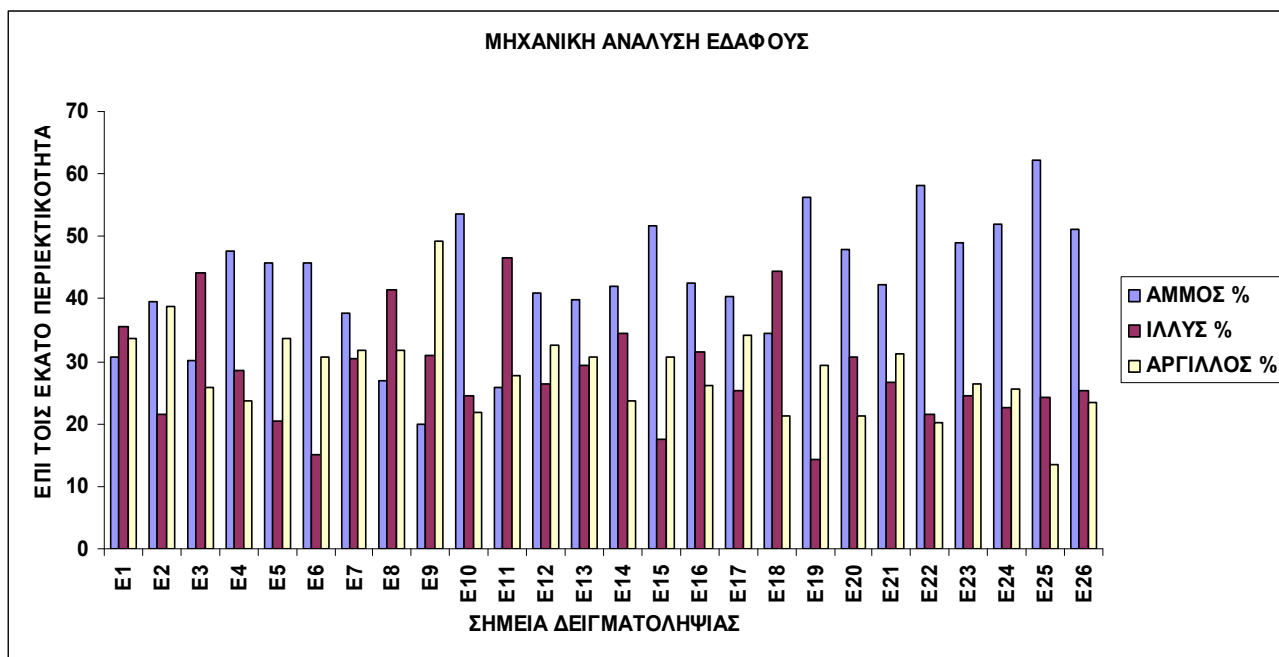
### 1.1 Κοκκομετρική σύσταση

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες των 3 κλασμάτων μηχανικής σύστασης στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 5.** Μηχανική ανάλυση των εδαφών από τα 26 σημεία δειγματοληψίας

Μηχανική ανάλυση του εδάφους				
Σημεία	Άμμος %	Ιλύς %	Άργιλος %	Ονομασία
E1	30,74	35,48	33,78	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E2	39,62	21,66	38,72	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E3	30,20	44,08	25,72	ΠΗΛΩΔΗΣ
E4	47,74	28,54	23,72	ΠΗΛΩΔΗΣ
E5	45,86	20,42	33,72	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E6	45,74	15,02	30,72	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E7	37,74	30,54	31,72	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E8	26,80	41,48	31,72	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E9	19,80	31,00	49,20	ΑΡΓΙΛΛΩΔΗΣ
E10	53,68	24,48	21,84	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E11	25,80	46,60	27,60	ΠΗΛΩΔΗΣ
E12	40,92	26,42	32,66	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E13	39,86	29,48	30,66	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E14	41,92	34,36	23,72	ΠΗΛΩΔΗΣ
E15	51,80	17,60	30,60	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E16	42,52	31,42	26,06	ΠΗΛΩΔΗΣ
E17	40,46	25,36	34,18	ΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E18	34,40	44,36	21,24	ΠΗΛΩΔΗΣ
E19	56,40	14,36	29,24	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E20	48,04	30,60	21,36	ΠΗΛΩΔΗΣ
E21	42,22	26,54	31,24	ΑΡΓΙΛΛΩΔΗΣ
E22	58,10	21,66	20,24	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E23	49,10	24,42	26,48	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E24	51,92	22,60	25,48	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
E25	62,22	24,36	13,42	ΑΜΜΟΠΗΛΩΔΗΣ
E26	51,22	25,30	23,48	ΑΜΜΟΑΡΓΙΛΛΟΠΗΛΩΔΗΣ
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>42,87</b>	<b>28,39</b>	<b>28,40</b>	

Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα εμφανές είναι ότι το ποσοστό της άμμου υπερτερεί των άλλων 2 κλασμάτων στα περισσότερα σημεία δειγματοληψίας. Ως εκ τούτου προκύπτει ότι τα εδάφη είναι ελαφριά στην πλειοψηφία τους. Απ' την άλλη αρκετά είναι και τα εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται βαριά και αυτό γιατί η άργιλος συμμετέχει σε μεγάλο ποσοστό στη σύστασή τους.



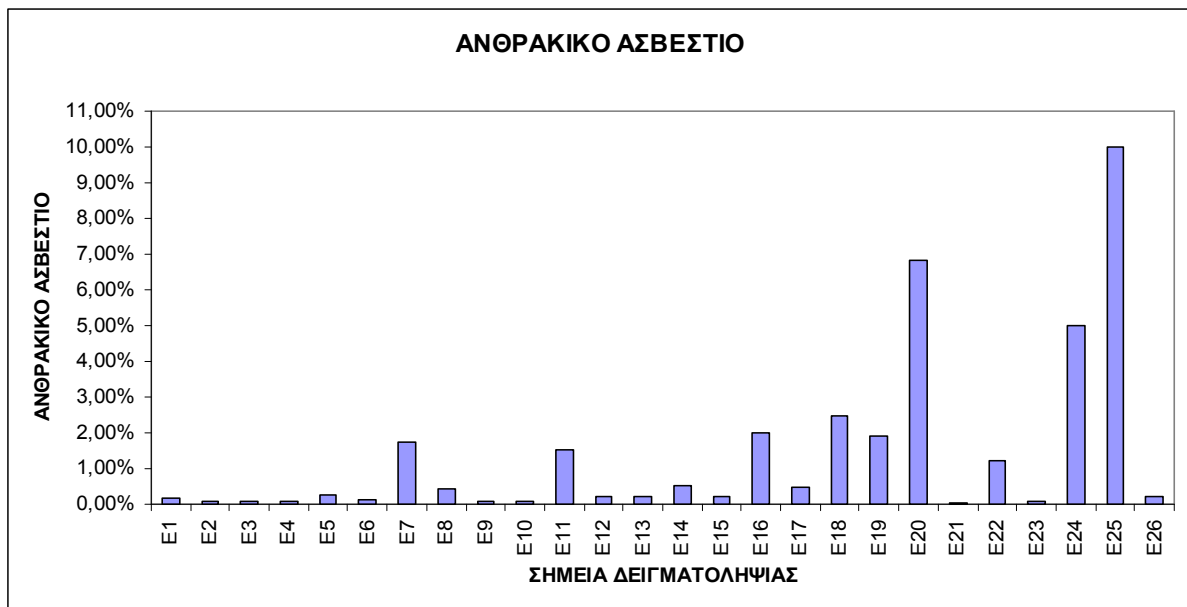
**Εικόνα 17.** Διαγραμματική παρουσίαση της μηχανικής ανάλυσης του εδάφους των 26 σημείων δειγματοληψίας.

## 1.2 Ανθρακικό ασβέστιο

Στον πίνακα 6 απεικονίζονται οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες του ανθρακικού ασβεστίου στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 6.** Ποσοστά του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου στα 26 σημεία.

Σημεία	Ολικό ασβέστιο %
E1	0,16
E2	0,10
E3	0,08
E4	0,07
E5	0,25
E6	0,12
E7	1,72
E8	0,42
E9	0,07
E10	0,07
E11	1,54
E12	0,20
E13	0,21
E14	0,53
E15	0,21
E16	2,00
E17	0,48
E18	2,47
E19	1,92
E20	6,84
E21	0,05
E22	1,20
E23	0,10
E24	5,00
E25	10,00
E26	0,22
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>1,39</b>



**Εικόνα 18.** Διαγραμματική παρουσίαση του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Παρατηρούμε ότι τα ποσοστά του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Το ελάχιστο ποσοστό διακρίνεται στο σημείο E21 με τιμή 0,05% ενώ το μέγιστο στο σημείο E25 με τιμή 10%. Η μέση τιμή των σημείων αυτών είναι 1,39%. Τα περισσότερα από αυτά τα εδάφη έχουν χαμηλή ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου εφ' όσον κυμαίνονται μεταξύ 0-2%. Σε αντίθεση με τα εδάφη αυτά, στα σημεία E20, E24, E25 οι ποσότητες είναι άνω του 4% με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται υψηλής ποσότητας (Κουκουλάκης, 1992). Σύμφωνα όμως με τον Τσαπικούνη (2004) η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου που είναι μικρότερη του 0,5 θεωρείται ανεπαρκής, η ποσότητα μεταξύ των τιμών 0,5-2,0 χαρακτηρίζεται μέτρια ενώ από 2,0 έως 20 καλή.

### 1.3 Οργανική ουσία

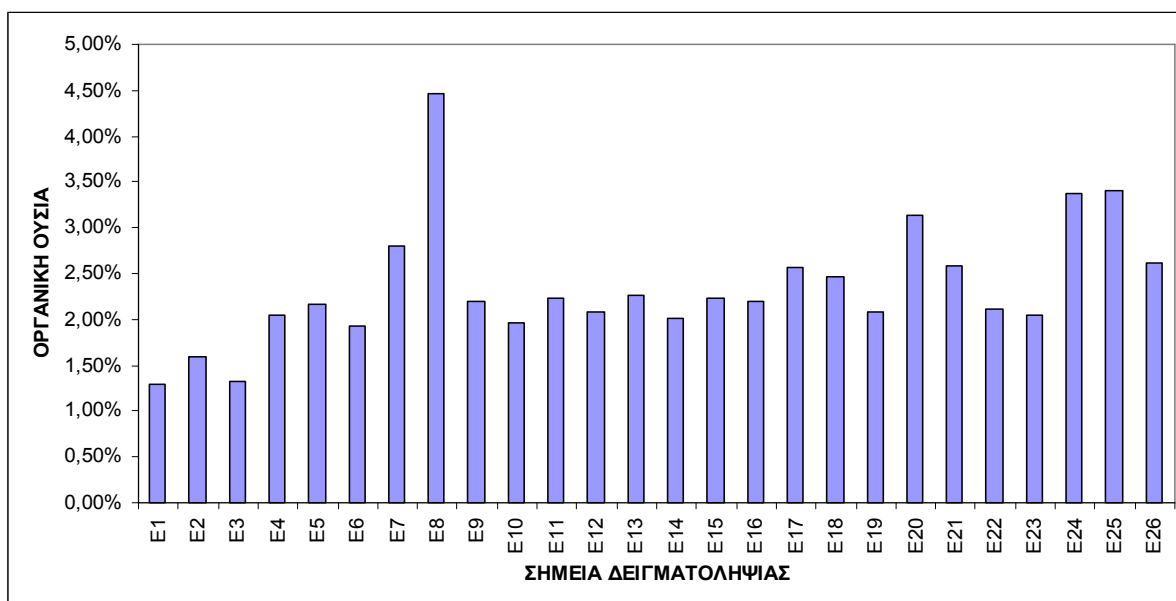
Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες σε οργανική ουσία των 26 σημείων δειγματοληψίας:

Παρατηρούμε ότι οι τιμές της οργανικής ουσίας δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Η μέγιστη τιμή διακρίνεται στο σημείο E8 με τιμή 4,46% ενώ η ελάχιστη στο E1 με τιμή 1,30%. Η μέση τιμή των σημείων είναι 2,35. Η περιεκτικότητα των περισσότερων ελληνικών εδαφών σε οργανική ουσία κυμαίνεται από 1-2,5 % και με αυτό το ποσοστό μπορούμε να πάρουμε θαυμάσιες σοδιές αν και οι υπόλοιπες καλλιεργητικές φροντίδες γίνουν σωστά (Σινάνης, 2003). Επίσης αναφέρεται ότι για τιμές 2-3% είναι επαρκής η ποσότητα, για <1% είναι χαμηλή, για 1-2% μέση και για >2% υψηλή (Τσαπικούνης, 2004). Σύμφωνα με αυτές τις αναφορές τα 21 σημεία έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε οργανική ουσία.



**Πίνακας 7.** Επί τοις εκατό περιεκτικότητα των εδαφών στα 26 σημεία δειγματοληψίας σε οργανική ουσία.

Σημεία	Οργανική ουσία %
E1	1,30
E2	1,60
E3	1,33
E4	2,05
E5	2,17
E6	1,93
E7	2,80
E8	4,46
E9	2,20
E10	1,96
E11	2,23
E12	2,08
E13	2,26
E14	2,02
E15	2,23
E16	2,20
E17	2,56
E18	2,47
E19	2,08
E20	3,13
E21	2,59
E22	2,11
E23	2,05
E24	3,38
E25	3,41
E26	2,60
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>2,35</b>



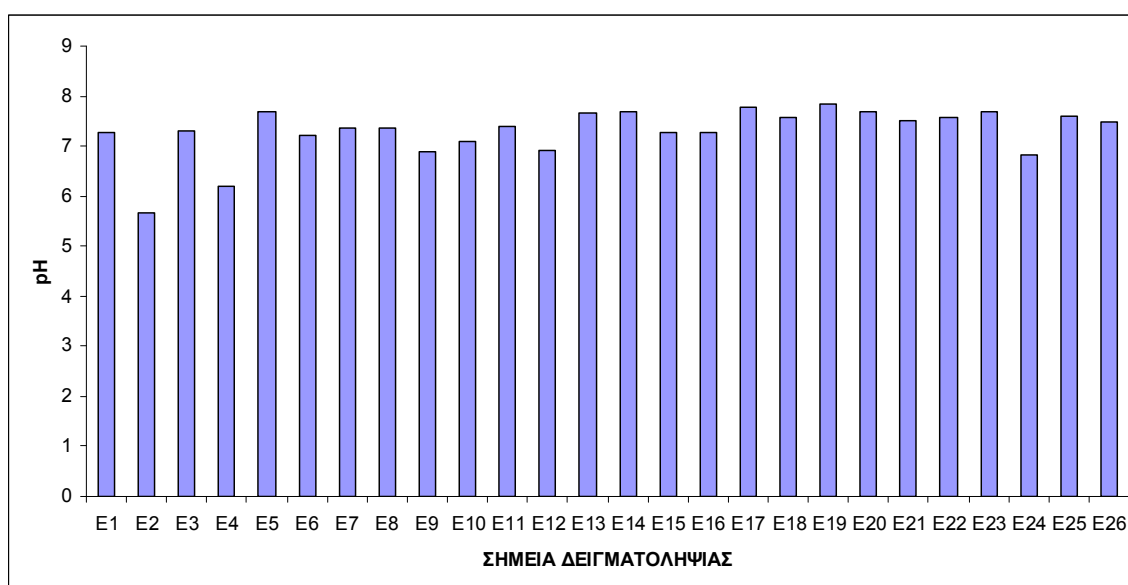
**Εικόνα 19.** Διαγραμματική παρουσίαση της επί τοις εκατό περιεκτικότητας των σημείων σε οργανική ουσία.

## 1.4 pH

Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές του pH στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 8.** Τιμές pH των εδαφών στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	pH
E1	7,28
E2	5,65
E3	7,29
E4	6,19
E5	7,69
E6	7,22
E7	7,35
E8	7,37
E9	6,88
E10	7,09
E11	7,38
E12	6,91
E13	7,66
E14	7,70
E15	7,28
E16	7,27
E17	7,77
E18	7,56
E19	7,84
E20	7,69
E21	7,50
E22	7,58
E23	7,70
E24	6,81
E25	7,60
E26	7,47
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>7,30</b>



**Εικόνα 20.** Διαγραμματική παρουσίαση των τιμών pH στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Βλέπουμε ότι οι διακυμάνσεις των τιμών είναι ελάχιστες ενώ οι πλειοψηφία των εδαφών ανήκει στα αλκαλικά εδάφη. Η μέγιστη τιμή είναι 7,84 και παρουσιάζεται στο σημείο E19, ενώ η ελάχιστη τιμή είναι 5,65 και παρουσιάζεται στο σημείο E2. Η μέση τιμή των σημείων είναι 7,30. Εκείνα που χαρακτηρίζονται όξινα είναι στα σημεία E24, E12, E9, E4 και E2. Συγκεκριμένα για τιμές 5,3-6,5 το έδαφος χαρακτηρίζεται μέσο

όξινο, για 6,6-6,9 ελαφρώς όξινο, για 7,0 ουδέτερο, για 7,1-7,5 ελαφρώς αλκαλικό και για 7,6-8,2 μέσο αλκαλικό (Σακελλαριάδης, 1989 ; Κουκουλάκης, 1993). Σύμφωνα με αυτούς τους χαρακτηρισμούς τα περισσότερα εδάφη των σημείων, ανήκουν είτε στα ελαφρώς αλκαλικά είτε στα μέσα αλκαλικά.

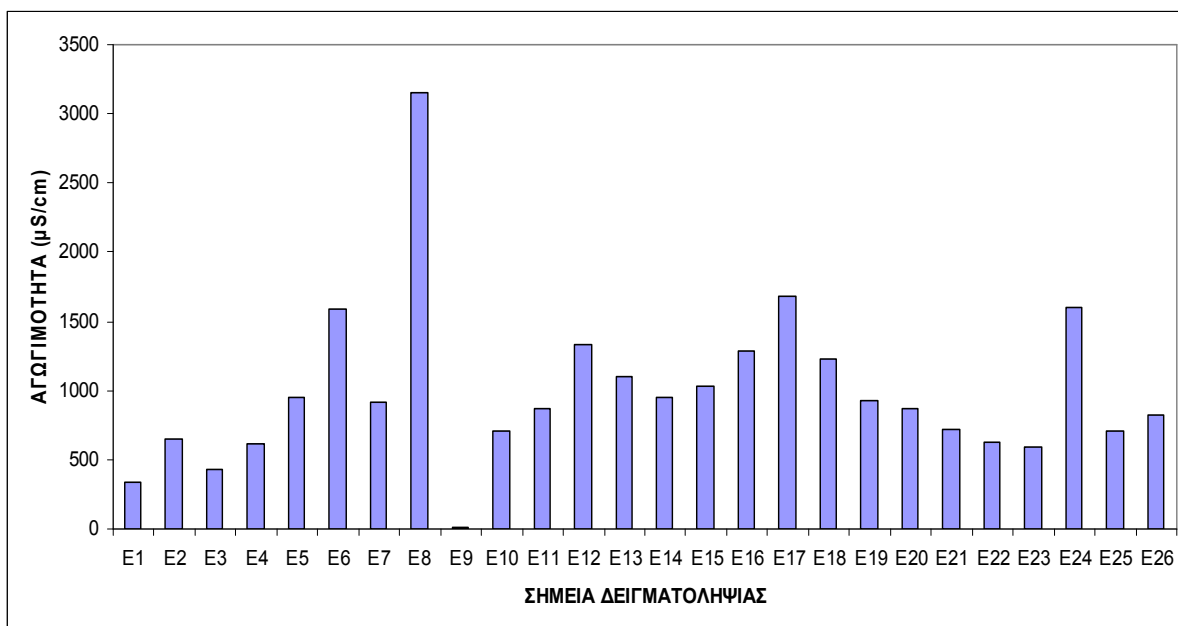
## 1.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι τιμές της αγωγιμότητας στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Οι τιμές της αγωγιμότητας παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις με ελάχιστη τιμή 8,28  $\mu\text{S}/\text{cm}$  στο σημείο E9 και μέγιστη τιμή 3150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  στο σημείο E8. Η μέση τιμή των 26 σημείων είναι 987,66  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Η τιμή αγωγιμότητας που θεωρείται οριακή, κάτω απ' την οποία τα εδάφη δεν παρουσιάζουν πρόβλημα αλατότητας, είναι 4  $\text{mmho}/\text{cm}$  ή  $4 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Εμφανές λοιπόν είναι ότι τα εδάφη μας είναι κάτω του ορίου, συνεπώς δεν εμφανίζουν προβλήματα που οφείλονται στις μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι τα εδάφη μας βρίσκονται και κάτω απ' το όριο που υπάρχει για τις δενδρώδεις καλλιέργειες που είναι 2  $\text{mmho}/\text{cm}$  εκτός της μέγιστης τιμή μας που είναι ίση με 3,15  $\text{mmho}/\text{cm}$  (σημείο E8).

**Πίνακας 9.** Τιμές αγωγιμότητας στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Αγωγιμότητα ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
E1	341
E2	652
E3	424
E4	611
E5	945
E6	1582
E7	915
E8	3150
E9	8,28
E10	711
E11	867
E12	1327
E13	1101
E14	948
E15	1032
E16	1290
E17	1677
E18	1226
E19	928
E20	868
E21	723
E22	624
E23	596
E24	1602
E25	709
E26	822
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>987,66</b>



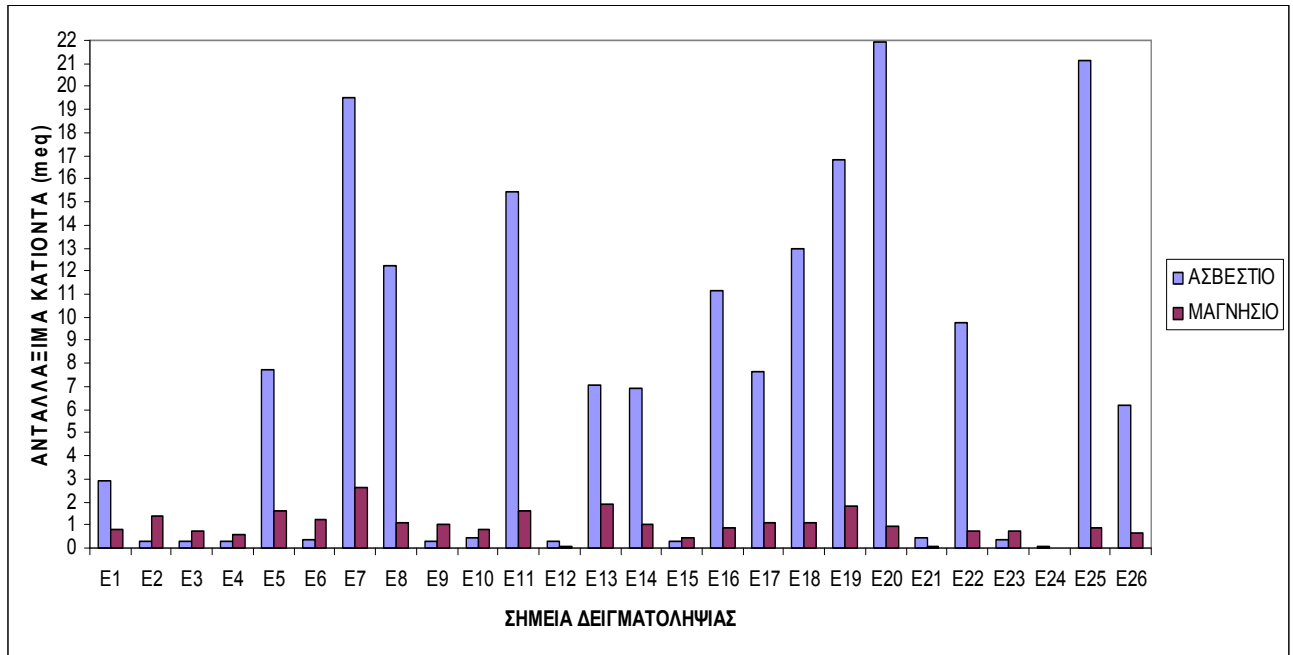
**Εικόνα 21.** Διαγραμματική παρουσίαση των τιμών αγωγιμότητας στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

### 1.6 Ανταλλάξιμα κατιόντα

Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι τιμές των ανταλλάξιμων κατιόντων (ασβεστίου και μαγνησίου) στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 10.** Τιμές ανταλλάξιμων κατιόντων στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Μαγνήσιο (meq/100gr εδάφους)	Ασβέστιο (meq/100gr εδάφους)
E1	0,82	2,88
E2	1,41	0,29
E3	0,73	0,30
E4	0,60	0,29
E5	1,61	7,73
E6	1,27	0,40
E7	2,64	19,52
E8	1,09	12,25
E9	0,99	0,32
E10	0,80	0,43
E11	1,57	15,44
E12	0,04	0,32
E13	1,92	7,10
E14	1,01	6,94
E15	0,42	0,27
E16	0,85	11,15
E17	1,06	7,63
E18	1,11	12,96
E19	1,82	16,82
E20	0,98	21,95
E21	0,05	0,44
E22	0,72	9,74
E23	0,70	0,40
E24	0,03	0,10
E25	0,89	21,15
E26	0,67	6,17
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>0,99</b>	<b>7,04</b>



**Εικόνα 21.** Διαγραμματική παρουσίαση των ανταλλάξιμων κατιόντων (ασβεστίου και μαγνησίου) στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Το ανταλλάξιμο μαγνήσιο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του 2,64 meq/100g στο σημείο E7 και την ελάχιστη τιμή 0,03 meq/100g στο σημείο E24. Η μέση τιμή των σημείων είναι 0,99 meq/100g. Το ανταλλάξιμο ασβέστιο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του 21,95 meq/100g στο σημείο E20 και την ελάχιστη τιμή 0,10 meq/100g στο σημείο E24. Η μέση τιμή των σημείων είναι 7,04 meq/100g.

Από τις τιμές του ανταλλάξιμου μαγνησίου συμπεραίνουμε ότι τα μελετηθέντα εδάφη δεν έχουν επάρκεια σε μαγνήσιο αφού οι τιμές είναι μικρότερες του 3 meq/100gr. Απ' την άλλη το ανταλλάξιμο ασβέστιο έχει τιμές μικρότερες του 10 meq/100gr πλειοψηφικά, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα μελετηθέντα εδάφη δεν έχουν επάρκεια σε ασβέστιο (Τσαπικούνης, 2004).

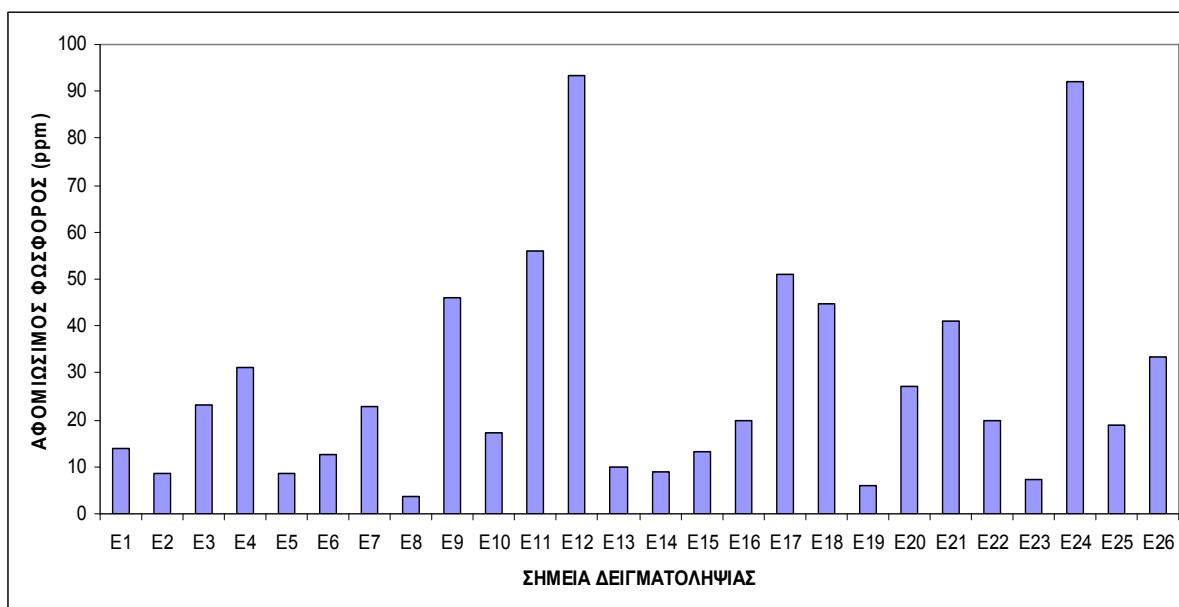
### 1.7 Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι τιμές του αφομιώσιμου φωσφόρου στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Η ελάχιστη τιμή εντοπίζεται στο σημείο E8 με τιμή 3,5 ppm και η μέγιστη στο σημείο E12 με τιμή 93,4 ppm. Η μέση τιμή των σημείων είναι 28,11 ppm. Οι τιμές γενικά παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, ενώ παρατηρούμε ότι στα 10 απ' τα 26 σημεία δειγματοληψίας οι τιμές κυμαίνονται από 12-15 ppm, που σημαίνει ότι η ποσότητα φωσφόρου είναι επαρκής. Στα υπόλοιπα σημεία η ποσότητα φωσφόρου θεωρείται υψηλή ενώ στα 7 σημεία η ποσότητα του φωσφόρου χαρακτηρίζεται χαμηλή εφ' όσον είναι χαμηλότερη των 12 ppm,.

**Πίνακας 11.** Τιμές του αφομιώσιμου φωσφόρου στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Αφομιώσιμος φώσφορος (ppm)
E1	13,8
E2	8,50
E3	23,2
E4	31,2
E5	8,70
E6	12,7
E7	23,0
E8	3,50
E9	46,0
E10	17,2
E11	56,0
E12	93,4
E13	10,0
E14	8,80
E15	13,4
E16	20,0
E17	51,0
E18	44,6
E19	6,00
E20	27,0
E21	41,2
E22	20,0
E23	7,20
E24	92,2
E25	19,0
E26	33,4
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>28,11</b>



**Εικόνα 23.** Διαγραμματική παρουσίαση του αφομιώσιμου φωσφόρου στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

## 1.8 Βαρέα μέταλλα

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι τιμές των ολικών μορφών βαρέων μετάλλων στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 12.** Τιμές ολικών μορφών βαρέων μετάλλων για 5 μέταλλα στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Ολικές μορφές βαρέων μετάλλων (TOTAL)				
	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)
E1	0,70	19,75	46,00	16,10	94,68
E2	0,65	10,28	62,25	14,15	79,73
E3	0,68	14,83	39,75	15,98	91,18
E4	0,75	28,40	47,00	18,68	90,63
E5	0,75	24,08	58,00	18,63	97,35
E6	0,70	18,28	54,50	15,43	82,35
E7	1,20	48,40	71,00	21,65	100,90
E8	0,73	54,80	139,00	25,23	103,88
E9	0,85	25,20	78,00	14,85	97,50
E10	0,78	22,75	55,50	15,03	99,58
E11	0,90	44,95	86,00	25,95	95,90
E12	0,80	21,80	66,75	16,25	93,15
E13	0,78	24,55	88,00	15,75	98,40
E14	0,83	15,80	51,25	18,88	92,93
E15	0,73	16,98	64,50	18,90	92,38
E16	0,83	28,73	63,75	18,60	91,38
E17	0,83	33,15	80,75	13,55	105,05
E18	0,85	37,15	78,00	21,70	96,68
E19	0,85	18,70	47,50	16,70	96,45
E20	0,85	47,90	119,50	23,75	100,15
E21	0,85	32,25	72,50	18,85	109,10
E22	0,93	18,05	64,50	11,48	91,98
E23	0,68	25,10	55,00	14,78	102,73
E24	0,78	50,03	101,00	23,00	136,13
E25	1,38	68,50	125,00	33,55	162,38
E26	0,78	44,93	88,25	24,48	99,10
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>0,82</b>	<b>30,59</b>	<b>73,2</b>	<b>18,92</b>	<b>100,06</b>

**Σημείωση: 1ppm = 1mg/kg**

Το ολικό κάδμιο κυμαίνεται από 0,65 ppm στο σημείο E2 έως 1,38 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 0,82 ppm. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Page και Bingham (1981) οι οποίοι υποστηρίζουν ότι τα εδάφη περιέχουν κάδμιο 0,1-1 mg/kg.

Ο ολικός χαλκός κυμαίνεται από 10,28 ppm στο σημείο E2 έως 68,50 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 30,59 ppm. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Aubert και Pinda (1977) ότι η μέση τιμή του χαλκού στο έδαφος κυμαίνεται από 20-30 mg/kg.

Ο ολικός ψευδάργυρος κυμαίνεται από 39,75 ppm στο σημείο E3 έως 139 ppm στο σημείο E8, με μέση τιμή 73,20 ppm. Σύμφωνα με ομάδες ερευνητών η μέση συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο έδαφος κυμαίνεται από 10-300 mg/kg.

Ο ολικός μόλυβδος κυμαίνεται από 11,48 ppm στο σημείο E22 έως 33,55 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 18,92 ppm. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τον Μήτσιο (2004) όπου αναφέρει, ότι σε μη ρυπασμένα εδάφη ο μόλυβδος βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 20mg/kg.

Το ολικό χρώμιο κυμαίνεται από 79,73 ppm στο σημείο E2 έως 162,38 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 100,06 ppm. Παρόμοιες αναφορές γίνονται απ' τον Μήτσιο (2004) για τη μέση συγκέντρωση του χρωμίου να είναι ίση με 100 mg/kg.

Σύμφωνα με τον Alloway (1990), οι τιμές των ολικών βαρέων μετάλλων σε μη ρυπασμένα εδάφη έχουν ως εξής:



Cu	20-30 mg/kg
Cr	70-100 mg/kg
Zn	50 mg/kg
Pb	10-30 mg/kg
Cd	0-1 mg/kg

Σύμφωνα με τις παραπάνω αναφορές συμπεραίνουμε ότι τα μελετηθέντα εδάφη μας μπορούν να θεωρηθούν μη ρυπασμένα εφ' όσον οι συγκεντρώσεις των ολικών μορφών των βαρέων μετάλλων είναι παρεμφερείς με τις προσδιδόμενες τιμές, με εξαίρεση τον Ψευδάργυρο ο οποίος φαίνεται να έχει μια ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή σε ορισμένες θέσεις δειγματοληψίας. Οι χαμηλές τιμές των ολικών συγκεντρώσεων υποδεικνύουν ότι τα εδάφη δεν έχουν επιβαρυνθεί από ανθρωπογενείς ή άλλους παράγοντες.

Στον πίνακα 13 παρουσιάζονται οι τιμές των αφομιώσιμων μορφών βαρέων μετάλλων στα 26 σημεία δειγματοληψίας:

**Πίνακας 13.** Τιμές αφομιώσιμων μορφών βαρέων μετάλλων για 5 μέταλλα στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Αφομιώσιμες μορφές βαρέων μετάλλων (DTPA)				
	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)
E1	0,11	1,84	1,50	1,35	1,59
E2	0,12	1,55	1,51	0,97	1,84
E3	0,12	1,71	1,31	1,13	1,73
E4	0,14	2,96	1,64	2,75	1,85
E5	0,14	3,04	1,71	2,64	1,98
E6	0,14	2,03	1,61	1,81	1,39
E7	0,18	8,29	2,88	2,85	2,53
E8	0,13	13,85	2,92	3,38	2,89
E9	0,14	3,17	2,22	2,30	1,89
E10	0,16	2,06	1,63	1,71	1,84
E11	0,15	3,87	2,44	2,82	1,88
E12	0,18	2,70	1,79	1,41	1,96
E13	0,14	3,20	2,27	2,14	1,88
E14	0,17	2,11	1,55	1,88	1,77
E15	0,16	4,09	1,81	2,54	2,08
E16	0,14	4,26	1,82	2,42	1,86
E17	0,15	4,58	1,89	1,71	2,53
E18	0,15	5,56	2,30	2,65	2,54
E19	0,15	2,87	1,75	1,85	1,88
E20	0,18	7,74	3,26	2,53	2,29
E21	0,18	6,25	2,44	2,79	2,52
E22	0,16	2,46	1,77	1,83	1,88
E23	0,15	2,56	1,67	1,82	2,55
E24	0,16	10,80	2,75	3,20	2,31
E25	0,20	15,93	3,26	3,98	3,12
E26	0,16	6,90	2,51	2,94	2,18
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>0,15</b>	<b>4,86</b>	<b>2,09</b>	<b>2,28</b>	<b>2,11</b>

Η διαθέσιμη μορφή του καδμίου κυμαίνεται μεταξύ 0,11 ppm στο σημείο E1 έως 0,20 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 0,15 ppm.

Η διαθέσιμη μορφή του χαλκού κυμαίνεται μεταξύ 1,55 ppm στο σημείο E2 έως 15,93 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 4,86 ppm.

Η διαθέσιμη μορφή του ψευδαργύρου κυμαίνεται από 1,31 ppm στο σημείο E3 έως 3,26 ppm στο σημείο E20, με μέση τιμή 2,09 ppm.

Η διαθέσιμη μορφή του μολύβδου κυμαίνεται μεταξύ 0,97 ppm στο σημείο E2 έως 3,98 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 2,28 ppm.

Η διαθέσιμη μορφή του χρωμίου κυμαίνεται από 1,39 ppm στο σημείο E6 έως 3,12 ppm στο σημείο E25, με μέση τιμή 2,11 ppm.

Οι συγκεντρώσεις των αφομιώσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλές.

Στον πίνακα 14 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των διαθέσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων σαν ποσοστό της περιεκτικότητας των ολικών μορφών στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

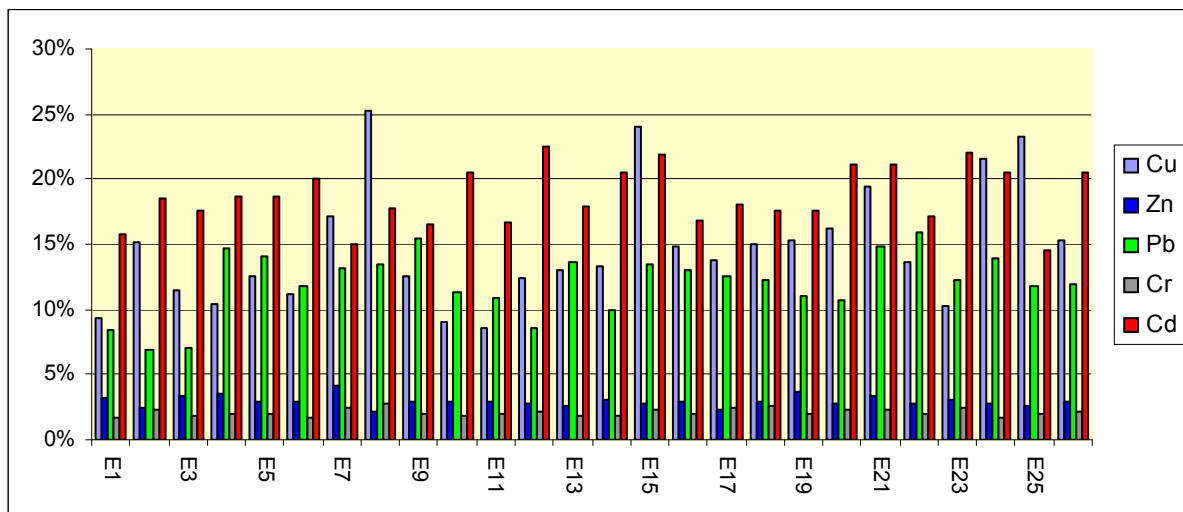
**Πίνακας 14.** Τιμές ποσοστών διαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων για τα 5 μέταλλα στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία	Ποσοστό διαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων %				
	Cd	Cu	Zn	Pb	Cr
E1	15,71	9,32	3,26	8,40	1,68
E2	18,46	15,08	2,43	6,82	2,31
E3	17,65	11,53	3,30	7,04	1,90
E4	18,67	10,42	3,49	14,74	2,04
E5	18,67	12,62	2,95	14,15	2,03
E6	20,00	11,11	2,95	11,72	1,69
E7	15,00	17,13	4,06	13,14	2,51
E8	17,81	25,27	2,10	13,40	2,78
E9	16,47	12,58	2,85	15,45	1,94
E10	20,51	9,05	2,94	11,38	1,85
E11	16,67	8,61	2,84	10,88	1,96
E12	22,50	12,39	2,68	8,65	2,10
E13	17,95	13,03	2,58	13,60	1,91
E14	20,48	13,35	3,02	9,96	1,90
E15	21,92	24,09	2,81	13,45	2,25
E16	16,87	14,83	2,85	12,98	2,04
E17	18,07	13,82	2,34	12,62	2,41
E18	17,65	14,97	2,95	12,19	2,63
E19	17,65	15,35	3,68	11,08	1,95
E20	21,18	16,16	2,73	10,64	2,29
E21	21,18	19,38	3,37	14,77	2,31
E22	17,20	13,63	2,74	15,90	2,04
E23	22,06	10,20	3,04	12,30	2,48
E24	20,51	21,59	2,72	13,89	1,70
E25	14,49	23,26	2,61	11,85	1,92
E26	20,51	15,36	2,84	11,99	2,20
<b>Μέσος Όρος</b>	<b>18,69</b>	<b>14,77</b>	<b>2,93</b>	<b>12,04</b>	<b>2,11</b>

Το μικρότερο διαθέσιμο κλάσμα είναι του χρωμίου με μέση τιμή 2,11% και εύρος από 1,68% (σημείο E1) έως 2,78% (σημείο E8). Ακολουθεί το επίσης χαμηλό διαθέσιμο κλάσμα του ψευδαργύρου με μέση τιμή 2,93% και διακύμανση από 2,10% (σημείο E8) έως 4,06% (σημείο E7). Πιο υψηλό από αυτό διαθέσιμο κλάσμα είναι του μολύβδου με μέση τιμή 12,04% και εύρος από 6,82% (σημείο E2) έως 15,90% (σημείο E22). Διαφοροποίηση παρατηρείται από τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από τους Hyo -Taek-Chon et al. (1998), στην πόλη Koyang της Κορέας όπου χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,16M) η μέση τιμή ήταν 8 % το εύρος όμως ήταν μικρότερο και κυμαινόταν από 5 % έως 9 %. Το αμέσως υψηλότερο διαθέσιμο κλάσμα είναι του χαλκού με μέση τιμή 14,77% και εύρος από 8,61% (σημείο E11) έως 25,27% (σημείο 8). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Covelo και Andade (2003) στην πόλη Galicia της Ισπανίας όπου η μέση τιμή ήταν 16,1% στα εδάφη που εξέτασαν. Το υψηλότερο απ' όλα διαθέσιμο κλάσμα είναι του καδμίου με μέσο όρο 18,69% και εύρος από 14,49% (σημείο E25) έως 22,50% (σημείο E12).

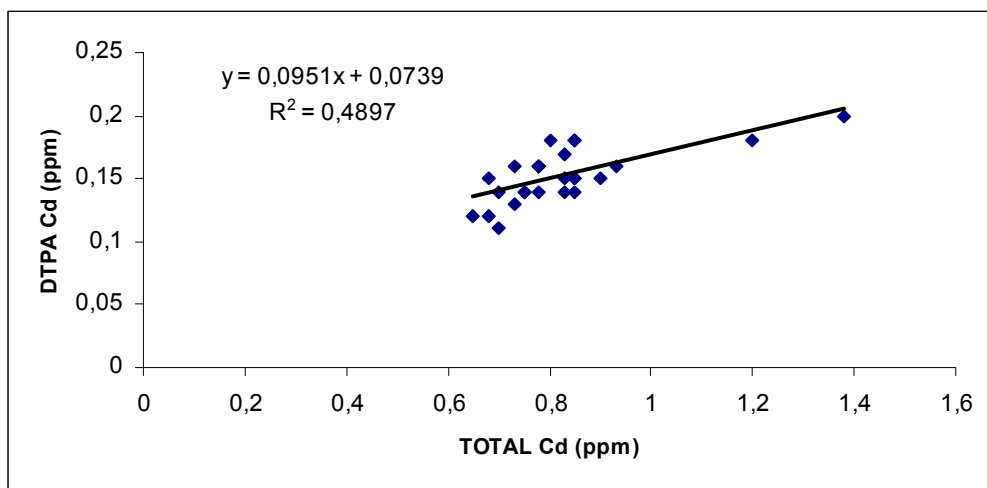
Η δυναμική διαθεσιμότητα των μελετηθέντων μετάλλων μειώνεται κατά τη σειρά  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr}$ . Αυτό προκύπτει απ' τους μέσους όρους των ποσοστών διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Τα κλάσματα του διαθέσιμου καδμίου, χαλκού, μολύβδου μπορεί να είναι περισσότερο δυναμικά διαθέσιμα στην πρόσληψη των φυτών, σε σχέση με αυτά του χρωμίου και του ψευδαργύρου, διότι κατά μέσο όρο είναι υψηλότερα του 10 %.

Μεταξύ των βαρέων μετάλλων, ο χαλκός έχει μία υψηλή σχέση με τα χουμικά συστατικά και το μεγάλο ποσοστό συμμετοχής του στο οργανικό κλάσμα φαίνεται να είναι υπεύθυνο για την υψηλή διαθεσιμότητα του, σε σχέση με τα άλλα μέταλλα.

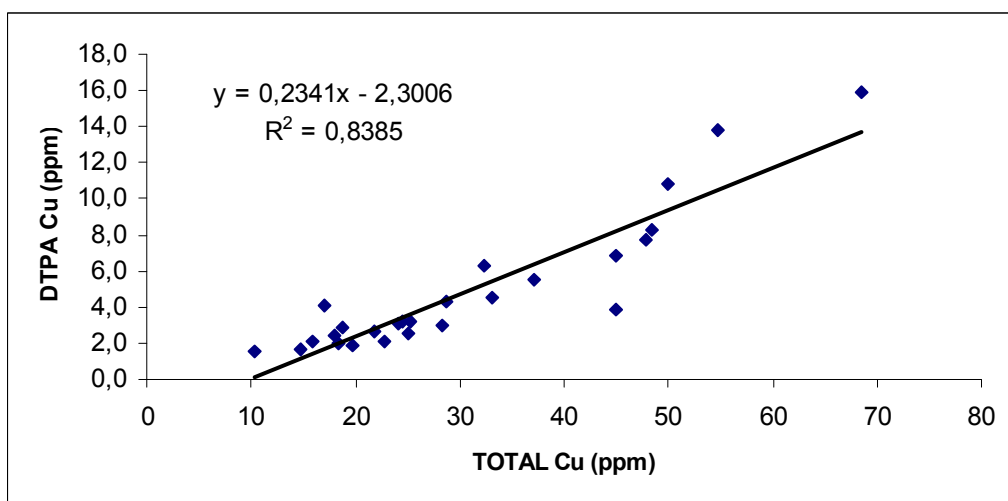


**Εικόνα 23.** Διαγραμματική παρουσίαση των ποσοστών διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στα 26 σημεία δειγματοληψίας.

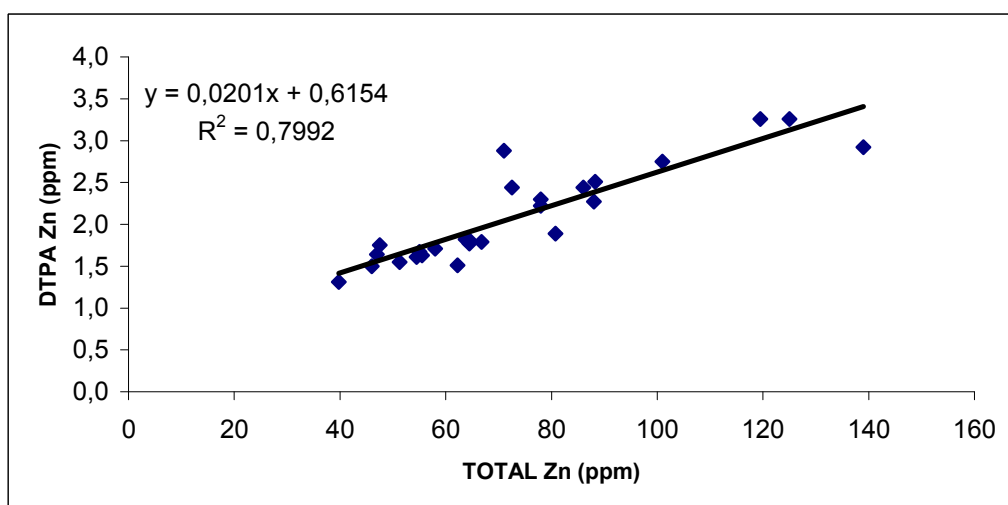
Παρακάτω παρουσιάζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ολικών και των αφομιώσιμων μορφών των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων:



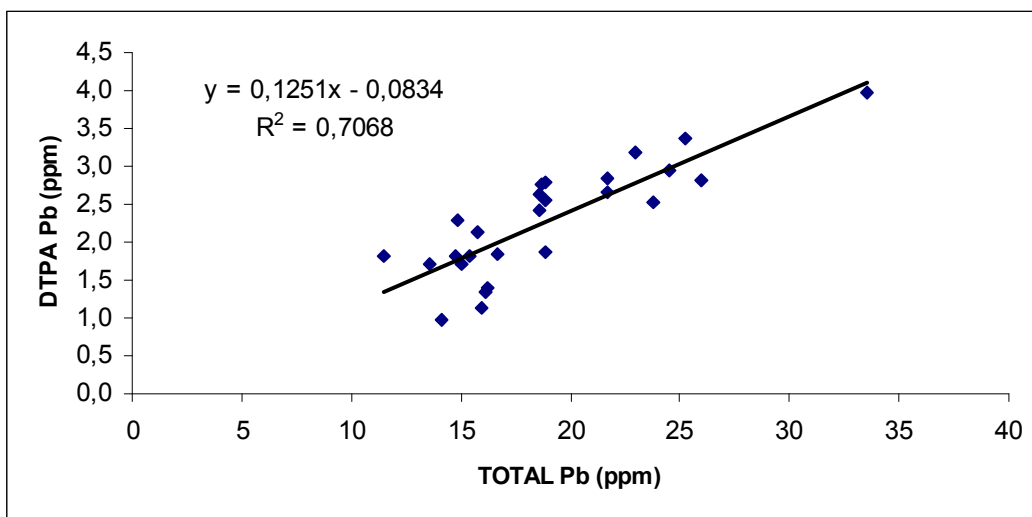
**Διάγραμμα 1.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ολικής και της αφομιώσιμης μορφής του Καδμίου (Cd).



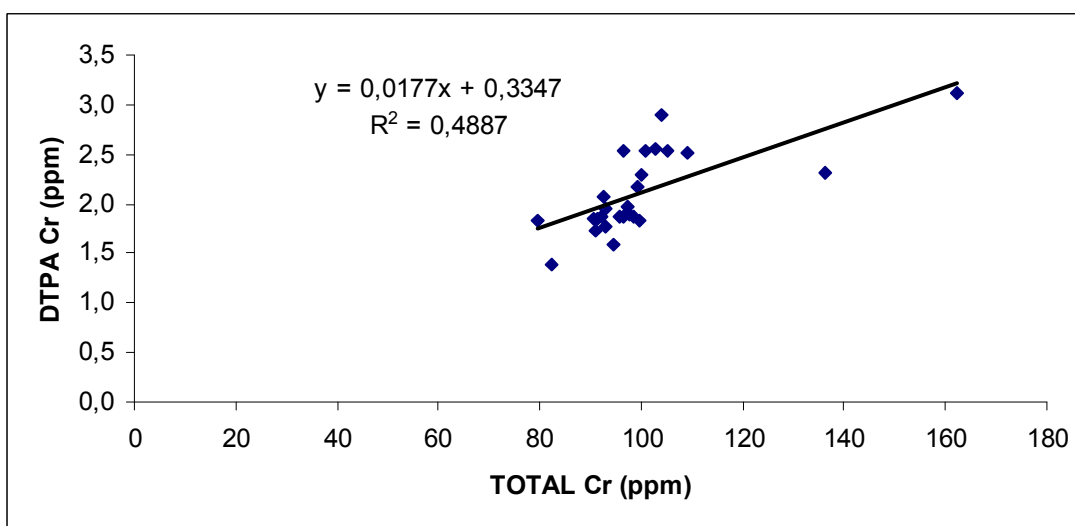
**Διάγραμμα 2.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ολικής και της αφομιώσιμης μορφής του Χαλκού (Cu).



**Διάγραμμα 3.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ολικής και της αφομιώσιμης μορφής του Ψευδαργύρου (Zn).



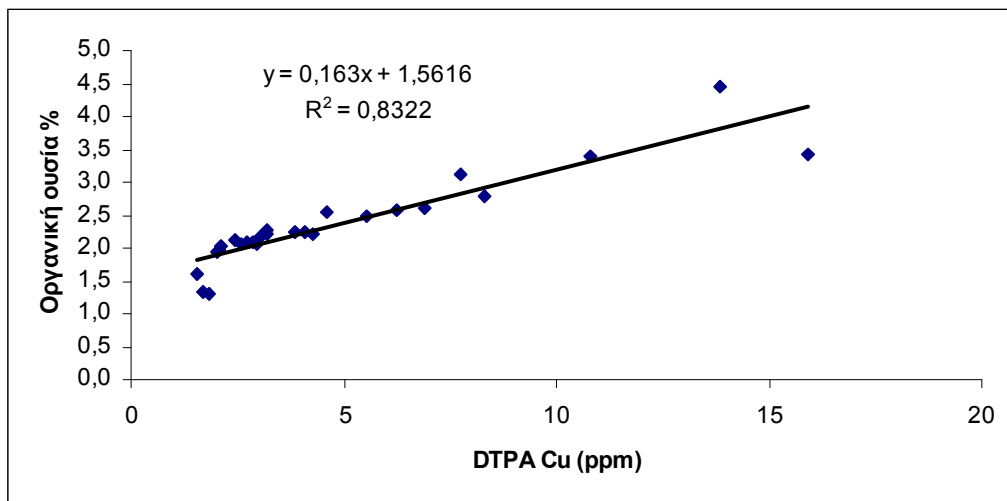
**Διάγραμμα 4.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ολικής και της αφομιώσιμης μορφής του Μολύβδου (Pb).



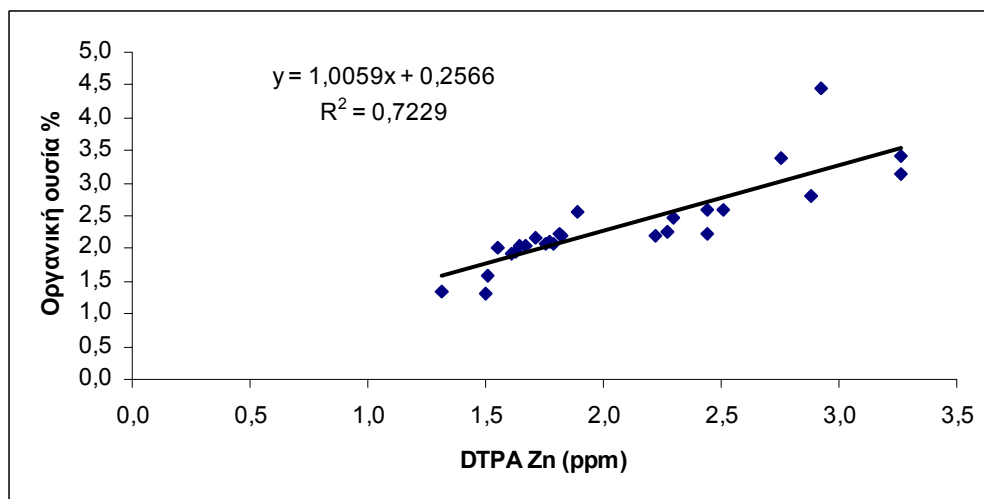
**Διάγραμμα 5.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ολικής και της αφομιώσιμης μορφής του Χρωμίου (Cr).

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ολικών και των αφομιώσιμων μορφών των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων βρέθηκε καλή. Αυτό σημαίνει ότι οι δύο αυτοί παράγοντες είναι αλληλοεξαρτώμενοι.

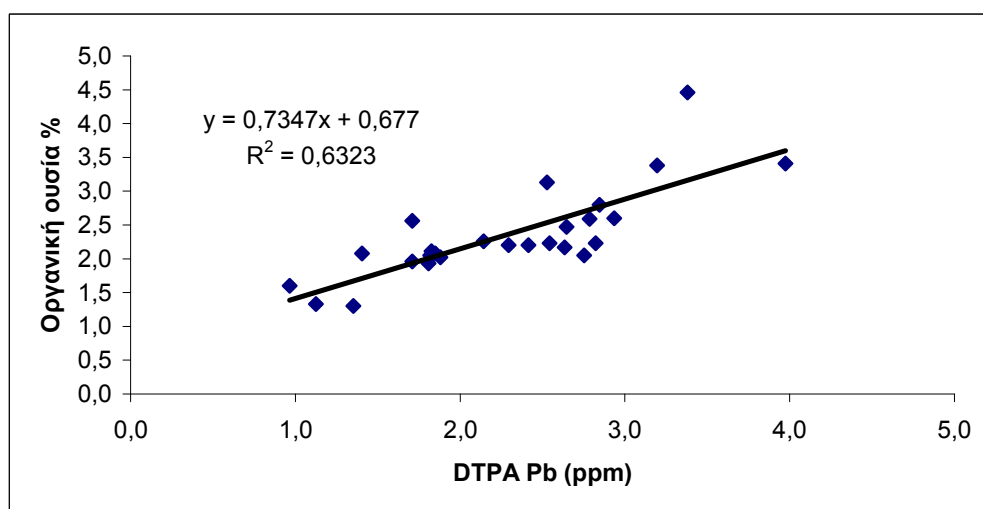
Παρακάτω παρουσιάζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής των βαρέων μετάλλων και της οργανικής ουσίας.



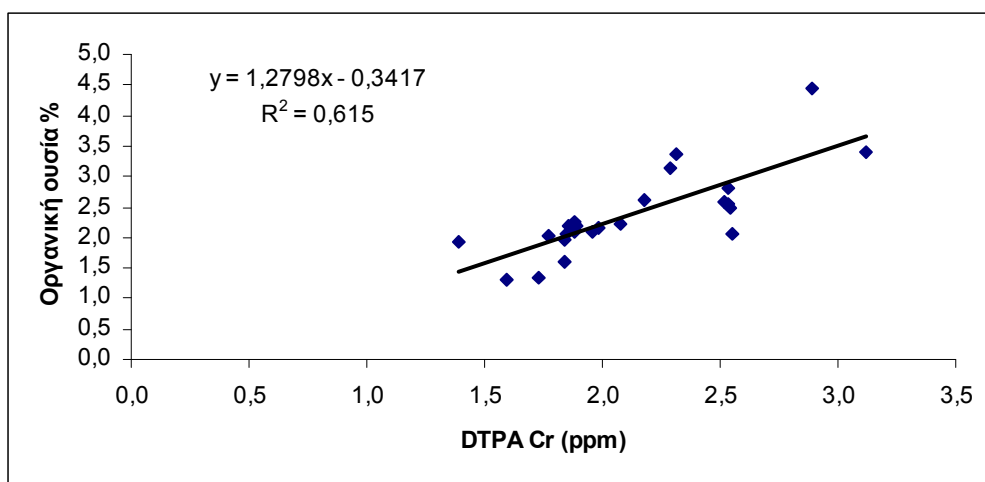
**Διάγραμμα 6.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χαλκού (Cu) και της οργανικής ουσίας.



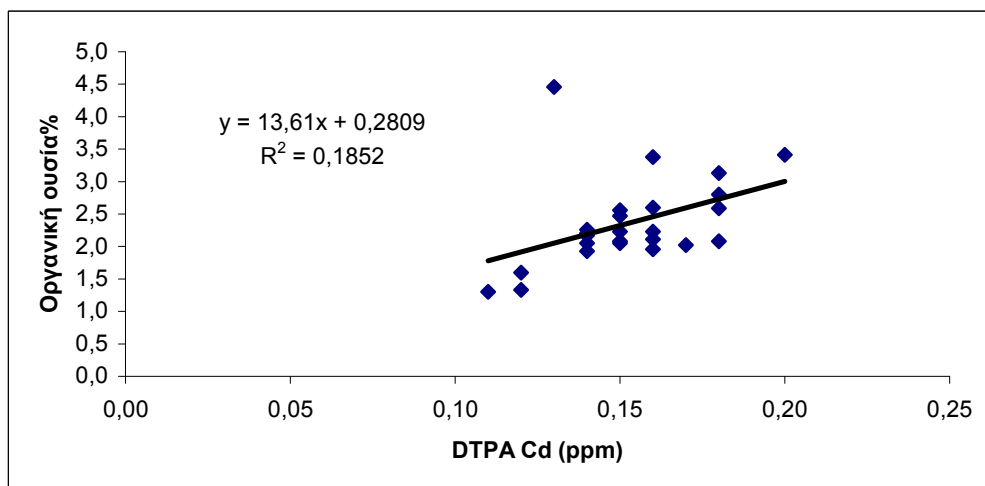
**Διάγραμμα 7.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Ψευδαργύρου (Zn) και της οργανικής ουσίας.



**Διάγραμμα 8.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Μολύβδου (Pb) και της οργανικής ουσίας.



**Διάγραμμα 9.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χρωμίου (Cr) και της οργανικής ουσίας.

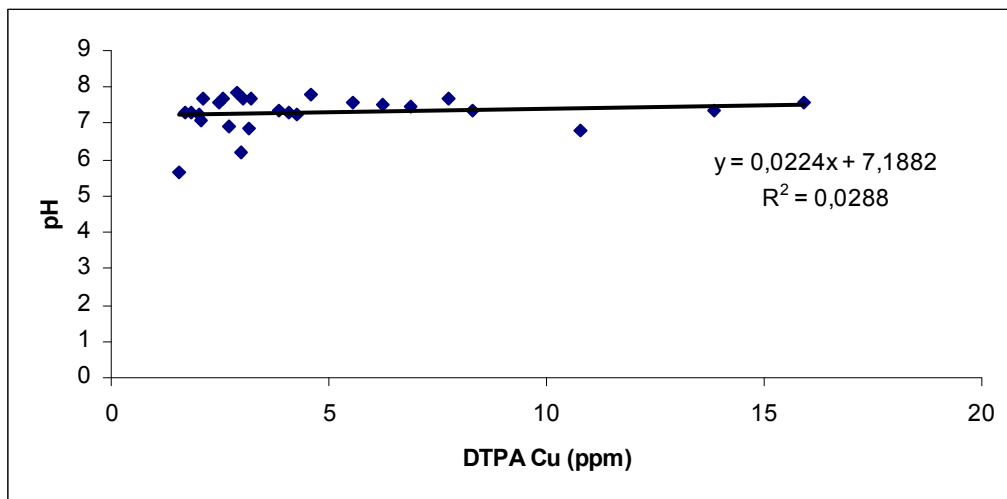


**Διάγραμμα 10.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Καδμίου (Cd) και της οργανικής ουσίας.

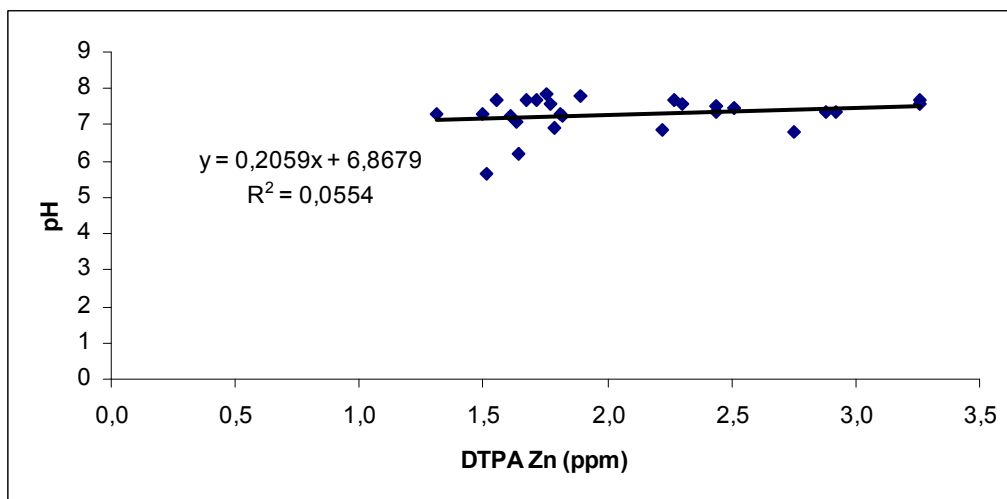
Η οργανική ουσία έδειξε μια ισχυρή συσχέτιση με τις αφομιώσιμες μορφές βαρέων λόγω του σχηματισμού οργανομεταλλικών συμπλόκων με τα βαρέα μέταλλα.

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής των βαρέων μετάλλων και του pH.

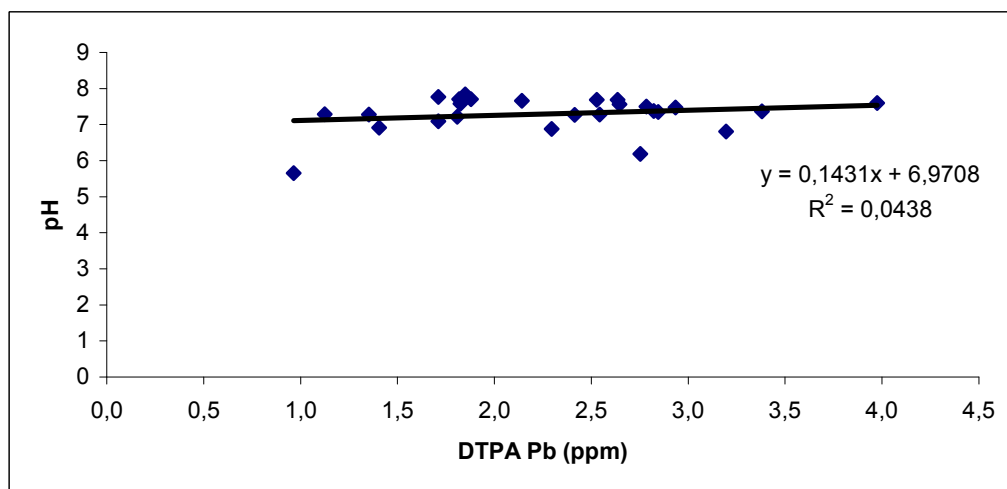




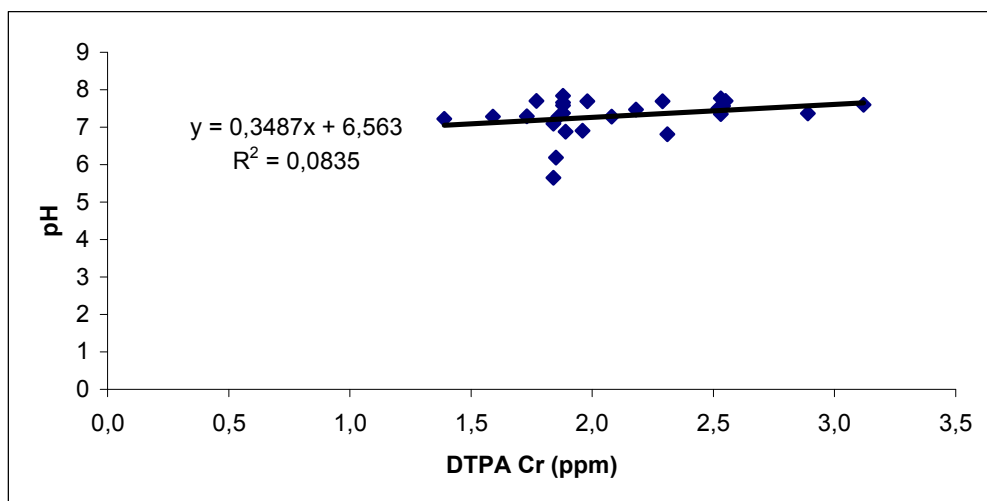
**Διάγραμμα 11.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χαλκού (Cu) και του pH.



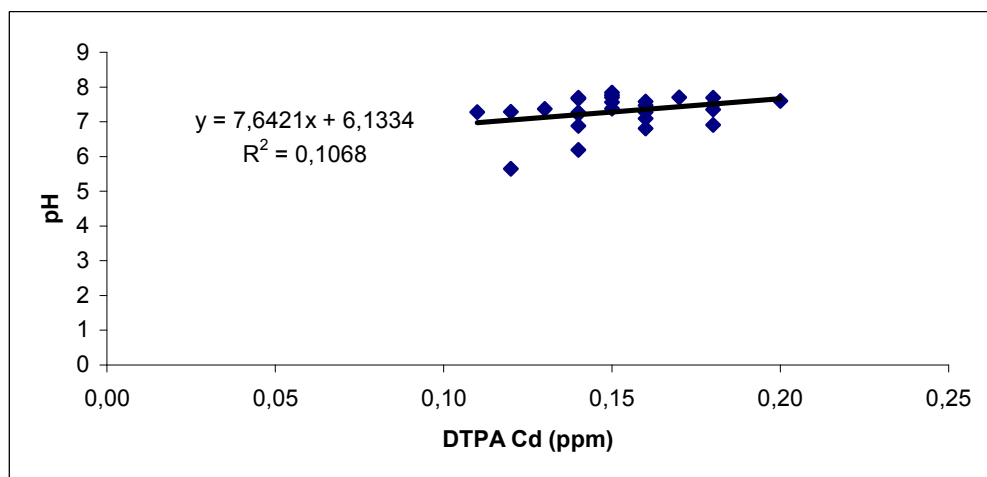
**Διάγραμμα 12.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Ψευδαργύρου (Zn) και του pH.



**Διάγραμμα 13.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Μολύβδου (Pb) και του pH.



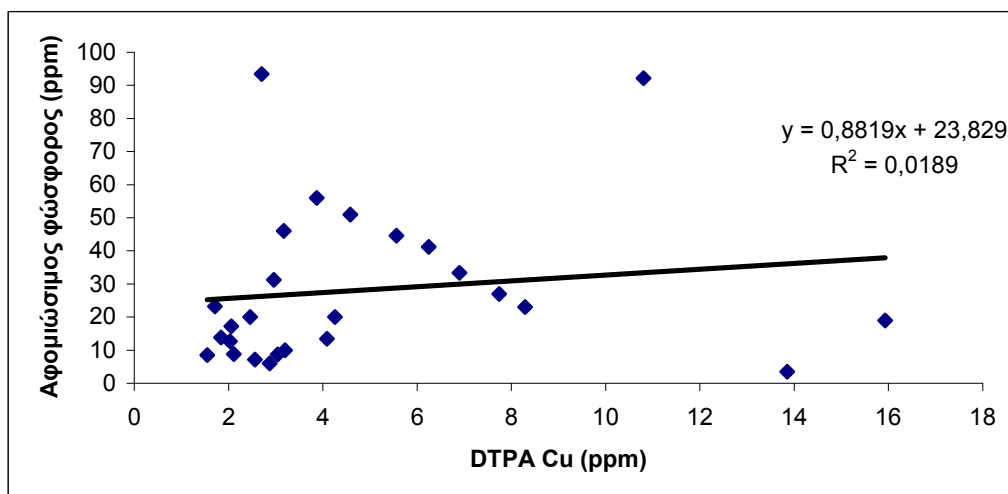
**Διάγραμμα 14.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χρωμίου (Cr) και του pH.



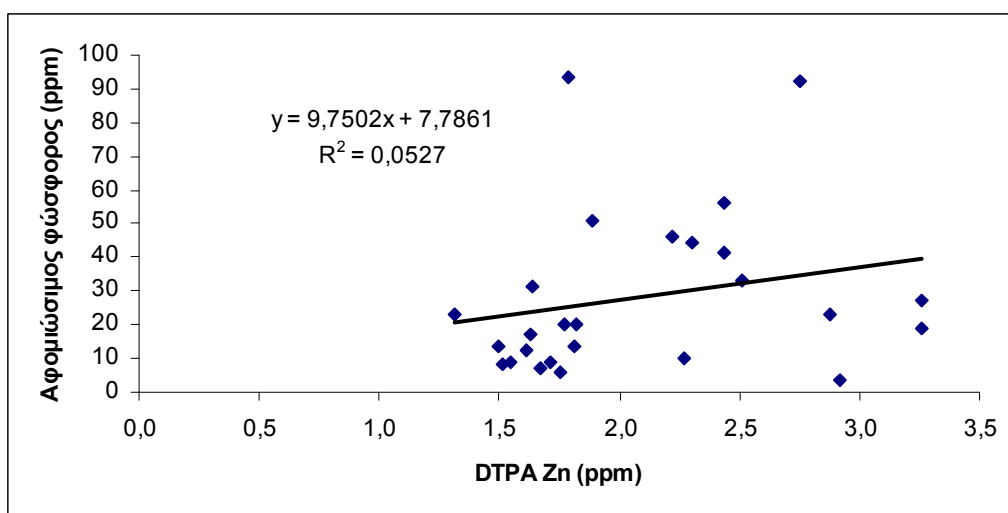
**Διάγραμμα 15.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Καδμίου (Cd) και του pH.

Όπως φαίνεται απ' τα διαγράμματα δεν βρέθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των αφομιώσιμων μορφών των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων και του pH.

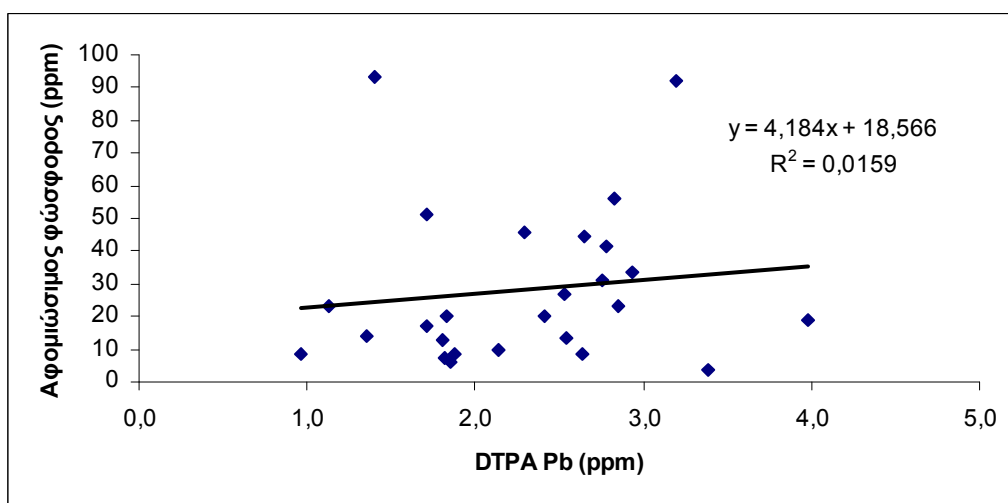
Παρακάτω παρουσιάζεται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής των βαρέων μετάλλων και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.



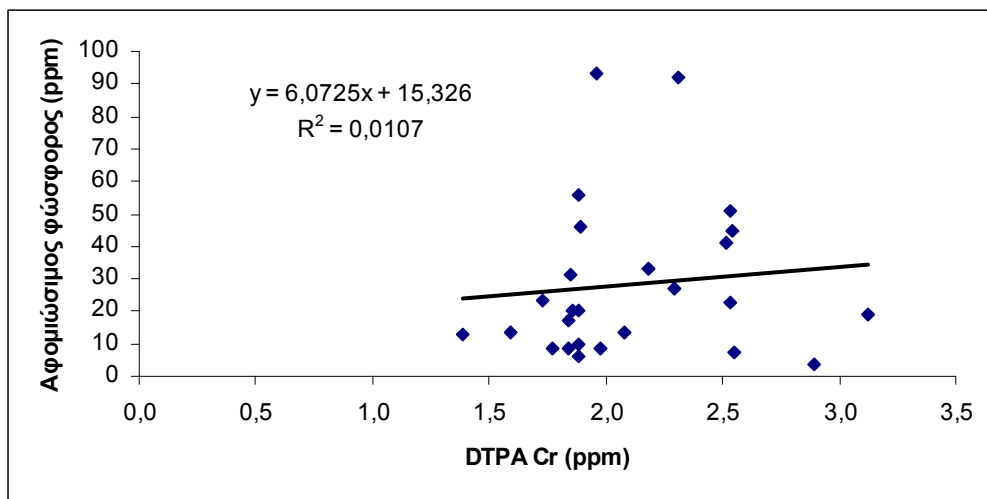
**Διάγραμμα 16.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χαλκού (Cu) και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.



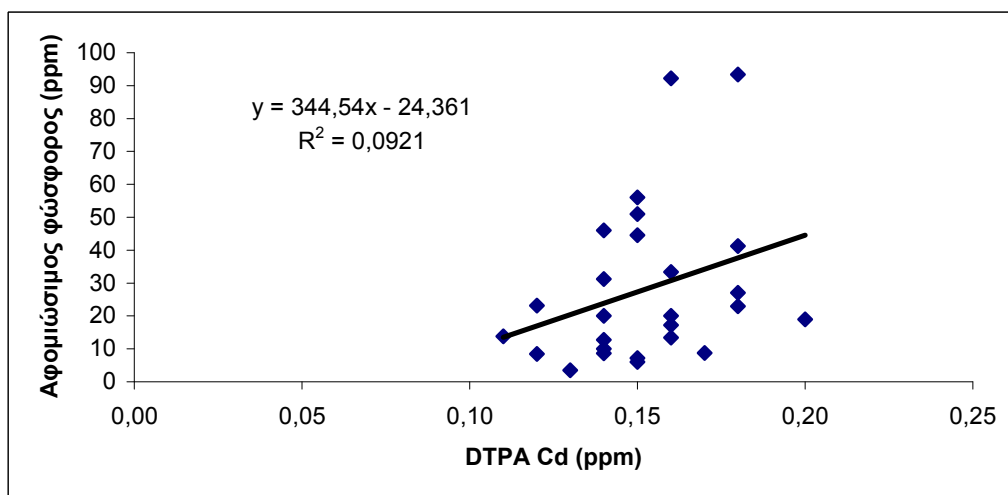
**Διάγραμμα 17.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Ψευδαργύρου (Zn) και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.



**Διάγραμμα 18.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Μολύβδου (Pb) και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.



**Διάγραμμα 19.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Χρωμίου (Cr) και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.



**Διάγραμμα 20.** Γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αφομιώσιμης μορφής του Καδμίου (Cd) και του Αφομιώσιμου φωσφόρου.

Όπως παρατηρούμε απ' τα διαγράμματα δεν βρέθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των αφομιώσιμων μορφών των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων και του αφομιώσιμου φωσφόρου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις αναλύσεις των 26 εδαφικών δειγμάτων της περιοχής του Κερίτη συνάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τα περισσότερα εδάφη βάσει της κοκκομετρική τους σύστασης χαρακτηρίζονται σε ελαφριά έως μέσα. Η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου των μελετηθέντων εδαφών θεωρείται γενικά χαμηλή εφ' όσον τα περισσότερα από αυτά κυμαίνονταν μεταξύ 0-2%. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία αφού κυμαίνεται μεταξύ 1,30-4,46% χαρακτηρίζεται επαρκής, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις περιεκτικότητες των ελληνικών εδαφών. Οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 5,65-7,84 και συνεπώς τα εδάφη είναι όξινα έως ελαφρώς αλκαλικά. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους βρέθηκε ότι έχει μέση τιμή 987,66  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , με εύρος 8,28-3150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Τα μελετηθέντα εδάφη είναι κάτω του ορίου που δίδεται απ' τη βιβλιογραφία, συνεπώς δεν εμφανίζουν προβλήματα αλατότητας. Οι συγκεντρώσεις του αφομιώσιμου φωσφόρου βρέθηκαν να είναι επαρκείς για τα περισσότερα εδάφη ενώ μειοψηφία αποτελούν τα εδάφη των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές. Οι συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου ασβεστίου και μαγνησίου βρέθηκαν να είναι μη επαρκής για τα περισσότερα μελετηθέντα εδάφη.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν βρέθηκαν να είναι παρόμοιες με αντίστοιχες άλλων γεωργικών περιοχών σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα εδάφη της υδρολογικής λεκάνης του Κερίτη θεωρούνται μη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται εντός των ορίων, που δίνονται από τη βιβλιογραφία για τα μη ρυπασμένα εδάφη.

Οι συγκεντρώσεις των αφομιώσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων, οι οποίες αποτελούν τις ποσότητες των μετάλλων που είναι προσλήψιμες από τους οργανισμούς, βρέθηκαν να είναι χαμηλές. Η βιοδιαθεσιμότητα ακολουθεί τη δυναμική σειρά  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr}$ . Το μεγαλύτερο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας βρέθηκε για το κάδμιο, ενώ το μικρότερο βρέθηκε για το χρώμιο.

Η γραμμική συσχέτιση των ολικών και αφομιώσιμων βαρέων μετάλλων βρέθηκε ικανοποιητική. Η οργανική ουσία έδειξε μια ισχυρή συσχέτιση με τις αφομιώσιμες μορφές λόγω του σχηματισμού οργανομεταλλικών συμπλόκων με τα βαρέα μέταλλα. Αντίθετα, οι γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των αφομιώσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων και του pH όπως και του διαθέσιμου εδαφικού φωσφόρου βρέθηκαν χαμηλές.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Δρετάκης Μιχάλης, 2005. Σημασία Τεχνητών Υγρότοπων Κρήτης για τη βιοποικιλότητα. Μουσείο Φυσικής Ιστορίας Κρήτης, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Θ., Φυτιάνου Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., 1998. «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- <http://www.ecocity.gr>
- Τσέζος Μάριος, 2001. Εργαστηριακές ασκήσεις. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Κ.Σαμαρά και Κωνσταντίνου, 2002. Εργαστήριο Ελέγχου ρύπανσης περιβάλλοντος. Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- <http://ekped.gr>
- <http://www.ecocrete.gr>
- Β. Περδικάτης, 2003. Αναλυτική Περιβαλλοντική Γεωχημεία
- Μαρία Λουκίδου, 2003. Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- <http://utopia.duth.gr>
- <http://www.waterinfo>.
- <http://www.itia.ntua.gr>
- <http://www.kepka.org>
- <http://11gym-patras.ach.sch.gr>
- <http://aqualex.org>
- <http://www.dap-gpa.org>
- Ευαγγελία Α. Παπαδημητρίου, 2005. Τοξικοκινητική και βιοχημική μελέτη της επίδρασης χαλκού σε διάφορους ιστούς του αμφίβιου *Rana ridibuda*. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Βιολογίας. Πανεπιστήμιο Αριστοτέλειο Θεσσαλονίκης
- Ιωάννης Κ. Μήτσιος 2004. Γονιμότητα εδαφών (θρεπτικά στοιχεία φυτών και Βαρέα Μέταλλα) Μέθοδοι και Εφαρμογές
- <http://www.minenv.gr>
- Νικολάου Χ.Τσοτσόλη 2005. Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη καδμίου από εδάφη καλλιεργούμενα με καπνό. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Γεωπονίας Πανεπιστήμιο Αριστοτέλειο Θεσσαλονίκης
- Κελεπέρτζης Α. Εισαγωγή στην Γεωλογία Περιβάλλοντος. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Συμβούλιο, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, την Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών - Προς μια θεματική στρατηγική για την προστασία του εδάφους /\* COM/2002/0179 τελικό \*/
- Τσαπικούνης Φάνης, 2004. Θρέψη-Λίπανση των Φυτών.
- Σαράντης Κανελλάκης 2003. Η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα. Μεταπτυχιακή διατριβή: Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Ευαγγελία Σ. Χριστοδούλου 2000. Προσδιορισμός διαθεσιμότητας στοιχείων χαλκού, σιδήρου, ψευδαργύρου, μαγγανίου, καδμίου και μολύβδου σε εδάφη της Θεσσαλίας. Πτυχιακή διατριβή: Τμήμα Γεωπονίας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Βουδούρη Σωτηρία, Στρωματιά Ειρήνη 2006. Επίδραση ανθρωπογενών παραμέτρων στους υδατικούς πόρους της υδρολογικής

λεκάνης του ποταμού Κερίτη. Πτυχιακή διατριβή: Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος.

- Ρίγλης, Σ., 1996. Το Υδατικό Δυναμικό Του Νομού Χανίων, Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Χανίων, Χανιά.
- Τάταρη Αθ., Χριστοδούλου Ε., 1969. Γεωλογικός χάρτης-Υδρολιθολογικός χάρτης, Φύλλο Αλικιανού, Κλίμακα: 1:50.000, (Ι.Γ.Μ.Ε.)
- Σινάνης Κωνσταντίνος 2003. Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας.
- Page, A. L., F. T. Bingham, 1981. In Effect of Heavy Metal Pollution on Plants. London
- Aubert, H., and M. Pinta, 1977. Trace Elements in Soils. Elsevier. Amsterdam
- Covelo E, and Andade M, 2003. Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. Spain
- Δ.Ε.Υ.Α.Χ., 2000. Μελέτη υδροφορίας λεκάνη Κερίτη, Χανιά
- Ο.Α.Δ.Υ.Κ, 1998. Διαχειριστικό σχέδιο για τον υγρότοπο της Αγυιάς. Χανιά
- Alloway, B.J., 1990. Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow and London
- Kabata, A., and Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. New York
- Gasparatos D. and Haidouti C. ,2001. A comparison of wet oxidation methods of total phosphorus in soils, Journal of Plant Nutrition and Soil Science
- Lindsay W.L. and Norvell W.A., 1978 Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper, Soil Science Society of America Journal