

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ  
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ

ΚΛΑΔΟΣ : Γεωλογικό και Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον για τον Σχεδιασμό  
Έργων Υποδομής

ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία  
με τίτλο:

«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ  
ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΑ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ  
ΒΑΡΗΣ – ΚΟΡΩΠΙΟΥ.  
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΑΛΛΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ  
ΑΤΤΙΚΗΣ»

ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΜΕΓΑΔΟΥΚΑ  
Γεωπόνος

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ  
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ

ΚΛΑΔΟΣ : Γεωλογικό και Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον για τον Σχεδιασμό  
Έργων Υποδομής

ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία  
με τίτλο:

«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ  
ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΒΑΡΥΜΕΝΑ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ  
ΒΑΡΗΣ – ΚΟΡΩΠΙΟΥ.  
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΑΛΛΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ  
ΑΤΤΙΚΗΣ»

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή  
Κος Κωνσταντίνος Σερέλης, Επίκουρος Καθηγητής  
Κα Αικατερίνη Χρονοπούλου, Καθηγήτρια  
Κος Ευθύμιος Γκάρτζος, Καθηγητής

Ορισμός θέματος μελέτης και Επιβλέποντα Καθηγητή:

Κωνσταντίνος Σερέλης,  
Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α ως επιβλέπων Καθηγητής

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κος Κωνσταντίνος Σερέλης, Επίκουρος Καθηγητής  
Κα Αικατερίνη Χρονοπούλου, Καθηγήτρια  
Κος Ευθύμιος Γκάρτζος, Καθηγητής

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
<b>ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
A. Περιοχή μελέτης.....	8
1. Γεωλογία της περιοχής ενδιαφέροντος.....	8
2. Μετεωρολογικές και κλιματικές συνθήκες της περιοχής .....	12
B. Γενικά για την σχέση των βαρέων μετάλλων και την δράση τους στα έμβια όντα..	17
Εισαγωγή .....	17
1. Γενικά για το Έδαφος .....	17
1.1 Διαδικασία εδαφογένεσης.....	18
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους .....	19
1.3 Εδαφικό διάλυμα .....	23
2. Ορισμός βιοδιαθεσιμότητας.....	24
2.1 Χημική μορφή στοιχείων .....	25
2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα .....	26
3. Διαχωρισμός των όρων Επιβάρυνση – Ρύπανση .....	27
4. Παρουσία Βαρέων Μετάλλων .....	28
4.1 Πηγές βαρέων μετάλλων .....	29
4.1.1 Επιπτώσεις εξόρυξης και μεταφοράς μεταλλευμάτων .....	30
4.1.2 Επιπτώσεις από την σύντηξη και τον εξευγενισμό των μετάλλων .....	31
4.1.3 Μεταλλουργία.....	31
4.2 Τρόποι έκθεσης.....	31
4.3 Φυτά και Βαρέα Μέταλλα .....	32
4.4 Άνθρωπος και Βαρέα Μέταλλα .....	32
4.4.1 Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο .....	34
5. Καθορισμός Υποβάθρου της περιοχής - γεωχημικές Baseline.....	35
6. Βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	38
6.1 ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	38
6.1.1 Παραγωγή και χρήση.....	38
6.1.2 Ο Μόλυβδος στα εδάφη.....	39
6.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του Μολύβδου.....	41
6.1.4 Επίδραση του Μολύβδου στα φυτά.....	43
6.1.5 Επίδραση του Μολύβδου στον Άνθρωπο .....	44
6.2 ΚΑΔΜΙΟ .....	46
6.2.1 Το Κάδμιο στη Φύση.....	46
6.2.2 Παραγωγή και χρήση.....	47
6.2.3 Επίδραση του Καδμίου στα εδάφη .....	48
6.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Καδμίου.....	50
6.2.5 Επίδραση του Καδμίου στα φυτά .....	53
6.2.6 Επίδραση του Καδμίου στον άνθρωπο .....	54
6.3 ΝΙΚΕΛΙΟ .....	56
6.3.1 Πηγές του Νικελίου στο Περιβάλλον .....	56
6.3.2 Παραγωγή και χρήση.....	57
6.3.3 Το Νικέλιο στα εδάφη .....	57
6.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Νικελίου .....	58

6.3.5 Επίδραση του Νικελίου στα φυτά.....	60
6.3.6 Επίδραση του Νικελίου στον άνθρωπο .....	61
6.3.7 Επίδραση του Νικελίου στα ζώα .....	62
6.4 ΚΟΒΑΛΤΙΟ.....	63
6.4.1 Παραγωγή και χρήση.....	63
6.4.2 Το Κοβάλτιο στα εδάφη .....	63
6.4.3 Επίδραση του Κοβάλτιου στον άνθρωπο .....	67
6.5 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ.....	68
6.5.1 Παραγωγή και χρήση.....	68
6.5.2 Πηγές Ψευδάργυρου στο Περιβάλλον .....	69
6.5.3 Ο Ψευδάργυρος στα εδάφη.....	70
6.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του Ψευδαργύρου.....	71
6.5.5 Επίδραση του Ψευδάργυρου στα φυτά.....	73
6.5.6 Επίδραση του Ψευδάργυρου στον άνθρωπο.....	74
6.5.7 Επίδραση του Ψευδάργυρου στα ζώα.....	74
7. Στατιστική Ανάλυση.....	75
7.1 Factor Analysis .....	75
7.2 Hierarchical Cluster Analysis .....	77

## **ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	80
Γενικά.....	80
1.1 Δειγματοληψία.....	80
1.2 Εργαστηριακές μέθοδοι αναλύσεων .....	80
1.3 Υπολογισμός γεωχημικών baselines.....	88
1.4 Στατιστική ανάλυση.....	88
2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	91
2.1 Περιοχή Βάρης – Κορωπίου .....	91
2.1.1 Γεωχημικές Baselines για την περιοχή Βάρης - Κορωπίου.....	103
2.1.2 Στατιστική επεξεργασία για την περιοχή Βάρης - Κορωπίου .....	105
2.1.2.1 Εδαφικό βάθος Α περιοχής Βάρης - Κορωπίου.....	105
2.1.2.2 Εδαφικό βάθος Β περιοχής Βάρης - Κορωπίου.....	108
2.2 Περιοχή Λαυρίου.....	112
2.2.1 Γεωχημική Baseline για την περιοχή του Λαυρίου .....	116
2.2.2 Στατιστική επεξεργασία για την περιοχή του Λαυρίου .....	117
2.3 Σύγκριση των δύο επιβαρυσμένων περιοχών .....	121
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	122
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	124

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η επιβάρυνση των οικοσυστημάτων από βαρέα μέταλλα, αποτελεί πλέον ένα παγκόσμιο πρόβλημα. Η αστικοποίηση, με τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες σε παραγωγή προϊόντων, σε συνδυασμό με το μητρικό πέτρωμα εμπλουτίζουν τα εδάφη με στοιχεία. Το γεγονός αυτό, πολλές φορές αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας ζωής. Έτσι όλα τα παραπάνω, αποτελούν κίνητρο για έρευνες με στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς των επικίνδυνων στοιχείων στο έδαφος, σε συνάρτηση με τις εδαφικές ιδιότητες αλλά και την τοπογραφία της κάθε περιοχής. Πιο συγκεκριμένα, η εύρεση των βιοδιαθέσιμων μορφών των μετάλλων αλλά και της πηγής προέλευσης τους, θα έδινε την δυνατότητα στον άνθρωπο για την έγκαιρη και ασφαλέστερη αντιμετώπιση τους.

Η παρούσα μελέτη έχει σκοπό να προσδιορίσει την επιβάρυνση των εδαφών, στην ευρύτερη περιοχή Βάρης – Κορωπίου σε πέντε βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Co, Ni και Zn) αλλά και να διερευνήσει την πηγή προέλευσης τους. Στα εδαφικά δείγματα που λήφθηκαν, προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες αλλά και οι βιοδιαθέσιμες μορφές των μετάλλων με την βοήθεια του εκχυλιστικού μέσου EDTA-CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Η εργασία αυτή χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη. Στο πρώτο (γενικό μέρος) περιλαμβάνονται εισαγωγικές έννοιες από εκτεταμένη βιβλιογραφική έρευνα, ελληνικών και ξένων πηγών. Η έρευνα αυτή, αφορά την παρουσία βαρέων μετάλλων και τους εδαφικούς παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα, τις μορφές και την βιοδιαθεσιμότητα τους στο έδαφος, όπως επίσης παρουσιάζεται και η περιοχή μελέτης. Στο δεύτερο μέρος (ειδικό μέρος) παρουσιάζονται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε καθώς και τα αποτελέσματα - συμπεράσματα που προέκυψαν.

Η ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας εργασίας έγινε από τον Κο Κωνσταντίνο Σερέλη, Επίκουρο Καθηγητή του τομέα Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος του Γενικού Τμήματος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια και την συνεχή καθοδήγηση, για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Κα Αικατερίνη Χρονοπούλου - Σερέλη, Καθηγήτρια του

τομέα Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος του Γενικού Τμήματος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και Κο Ευθύμιο Γκάρτζο, Καθηγητή του τομέα Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος του Γενικού Τμήματος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την Κα Ειρήνη Καφκαλά, Γεωλόγο υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Γεωλογίας και Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, τον Κο Κωνσταντίνο Παρπόδη, Γεωπόνο υποψήφιο διδάκτορα του εργαστηρίου Γεωλογίας και Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, και τον Κο Μανώλη Ψωμιάδη, Γεωπόνο διδάκτορα του εργαστηρίου Γεωλογίας και Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την βοήθεια τους στην επεξεργασία των δεδομένων.

Φεβρουάριος, 2011

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των βιοδιαθέσιμων μορφών πέντε βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Ni, Zn, Co) στην ευρύτερη περιοχή Βάρης – Κορωπίου και η παράλληλη διερεύνηση των πηγών προέλευσης τους.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η μελέτη: ‘‘Περιβαλλοντική Γεωχημική Μελέτη Λαυρεωτικής Χερσονήσου Αττικής – ‘‘Περιβαλλοντική Εδαφογεωχημική Έρευνα στη Λαυρεωτική Χερσόνησο Αττικής’’ του ΙΓΜΕ (Δημητριάδης, 1994b) για την περιοχή του Λαυρίου, με σκοπό να συγκριθούν τα δεδομένα της με τα αντίστοιχα της περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Η σκοπιμότητα της σύγκρισης αυτής ήταν, να διερευνηθούν οι σχέσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μετάλλων, σε δύο περιοχές που έχουν την ίδια αιτία επιβάρυνσης (μεταλλευτικές - μεταλλουργικές δραστηριότητες, αλλά διαφορετικής διάρκειας), προέρχονται από ανάλογα μητρικά υλικά (ανθρακικά πετρώματα, βασικά ηφαιστειακά πετρώματα και πρόσφατες αποθέσεις) και έχουν παρόμοιες μετεωρολογικές και κλιματικές συνθήκες.

Για τον σκοπό αυτό, στην περιοχή Βάρης - Κορωπίου λήφθηκαν εδαφικά δείγματα από 11 θέσεις. Τα δείγματα πάρθηκαν από δύο βάθη (A=0-10cm, B=10-25cm). Στην συνέχεια μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Γεωλογίας - Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, όπου έγιναν οι απαραίτητες αναλύσεις. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών (pH, κοκκομετρική σύσταση, οργανική ουσία και ολικά ανθρακικά) και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βιοδιαθέσιμων μορφών των μετάλλων.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις, πρόκειται για αλκαλικά εδάφη (pH=7,7-8,4) μέσης κοκκομετρικής σύστασης. Οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό μίας baseline της περιοχής. Όμως, λόγω της έλλειψης υγιούς δείγματος σε μία ήδη επιβαρυσμένη περιοχή, το πλαίσιο τιμών της baseline δεν αφορούσε τις φυσιολογικές αναμενόμενες συγκεντρώσεις αλλά έδειχνε τις εξτρεμιστικά υψηλές τιμές σε συγκεκριμένες θέσεις.

Στην συνέχεια, οι μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν στο στατιστικό πακέτο SPSS, με σκοπό την στατιστική ανάλυση με διαφορετικές μεθόδους (Correlation matrix, Factor Analysis και Hierarchical Cluster Analysis).



Τα αποτελέσματα των στατιστικών μεθόδων έδειξαν πως σύμφωνα με την Correlation matrix συσχετίζονται το κάδμιο με το ψευδάργυρο και ο μόλυβδος με το κοβάλτιο και στα 2 βάθη. Στην Factor Analysis βγήκαν τέσσερις παράγοντες και στα δύο βάθη. Στο επιφανειακό στρώμα, την μεγαλύτερη βαρύτητα έχει το ζεύγος Cd-Zn (εξηγεί το 44,7% της συνολικής διακύμανσης) και αφορά ανθρωπογενή επίδραση, ενώ στο κατώτερο στρώμα μεγαλύτερη βαρύτητα εμφανίζει το Ni (εξηγεί το 43,8% της συνολικής διακύμανσης) και αφορά λιθογενή επίδραση. Τέλος, σύμφωνα με την Hierarchical Cluster Analysis βρέθηκε ότι συσχετίζονται έντονα τα ζεύγη Cd-Zn και Pb-Co, ενώ το Ni δεν αναπτύσσει "συγγενικές" σχέσεις με κανένα από τα άλλα μέταλλα.

Όσον αφορά την περιοχή του Λαυρίου ακολουθήθηκαν οι ίδιες μέθοδοι στατιστικής επεξεργασίας, όπως επίσης βρέθηκε και η αντίστοιχη baseline. Σύμφωνα και με τις τρεις μεθόδους φάνηκε να συσχετίζονται ισχυρά ο μόλυβδος με το κάδμιο και να έχουν την μεγαλύτερη βαρύτητα και στο Factor Analysis (Pb- Cd εξηγούν το 75% της συνολικής διακύμανσης). Η ερμηνεία που δόθηκε για το συγκεκριμένο ζεύγος μετάλλων φαίνεται να αφορά αερομεταφερόμενη ρύπανση από τις μεταλλουργικές εργασίες που γνωστό ότι γίνονταν στην περιοχή από την αρχαιότητα ως το πρόσφατο παρελθόν.

Συγκρίνοντας λοιπόν, τις δύο περιοχές (Βάρης – Κορωπίου και Λαύριο) παρατηρήθηκε πως τα πέντε υπό μελέτη μέταλλα αναπτύσσουν εντελώς διαφορετικές συγγενικές σχέσεις μεταξύ τους.

## **ABSTRACT**

The aim of this study is to evaluate the bioavailable forms of five heavy metals (Pb, Cd, Ni, Zn, Co) in the region Vari – Koropi and the investigation of the sources of their origin.

Moreover, the study “Environmental Geochemical Study at Lavreotiki Peninsula, Attica - Environmental Soil Research at Lavreotiki Peninsula”, IGME (Demetriades, 1994b) for the area of Lavrion was used in order to compare data with those of Vari - Koropi. The relevance of this comparison was to investigate the relationship between metals, in two areas that have the same cause of burden (mining - metallurgical activities, but different duration), which come from similar parent material (carbonate rocks, basic volcanic rocks and recent deposits) and have similar weather and climatic conditions.

For this purpose, soil samples were taken from 11 locations in Vari - Koropi. These samples were taken from two depths (A = 0-10cm, B = 10-25cm) which were then taken in the laboratory of Geology - Mineralogy of the Agricultural University of Athens, where the necessary tests were carried out. More specifically, we studied the physicochemical properties of soil (pH, texture, organic matter and total carbon) and determined the concentrations of bioavailable forms of metals.

According to the analysis, it is about alkaline soils (pH = 7,7-8,4) with average particle composition. The concentrations found, were then used to calculate a baseline of the area. However, due to the lack of a sound sample in an already heavily polluted area, part of the baseline values did not affect the expected physiological concentrations, but showed the extremities of the values in certain positions.

Then, the measurements were used in the statistical package SPSS in order to supply further statistical analysis by using different methods (Correlation matrix, Factor Analysis and Hierarchical Cluster Analysis).

The results of the statistical methods showed that under Correlation matrix there is a direct association between cadmium (Cd) and zinc (Zn), as also between lead (Pb) and cobalt (Co) in both depths. In Factor Analysis four factors were risen at both depths. In the surface layer, of greater weight is the couple Cd-Zn (explaining 44.7% of total variance) and concerns anthropogenic influence, while the lower layer shows greater weight in Ni (explaining 43.8% of total variance) and concerns lithogenic impact.

Finally, using the Hierarchical Cluster Analysis a strong correlation was found between the pairs of Cd-Zn and Pb-Co, while Ni does not develop family relationships with any of the other metals.

Regarding the area of Lavrion the same methods of statistical analysis were followed, as well as the corresponding baseline was found. According to all three methods there is a strong correlation between lead and cadmium which in turn have the greatest weight in Factor Analysis (Pb-Cd explaining 75% of the total variance). The interpretation given for this pair of metals is that airborne pollution is transferred from metallurgical operations which are known to take place in the area from the ancient times till nowadays.

A direct comparison suggests that in the two areas (Vari - Koropi and Lavrion) the five metals which were under study, develop completely different family relationships.

# ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## **A. Περιοχή Μελέτης**

Η περιοχή ενδιαφέροντος (οικισμός Κίτσι) βρίσκεται στην ανατολική Αττική, νότια του Υμηττού ανάμεσα στο Κορωπί και την Βάρη κατά μήκος της Λεωφόρου Βάρης-Κορωπίου. Διοικητικά ανήκει στον δήμο Κρωπίας (25.325 κάτοικοι) και σύμφωνα με την απογραφή του 2001 έχει 3.204 κατοίκους ([www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE](http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE)).

### **1. Γεωλογία της περιοχής ενδιαφέροντος**

Η ευρύτερη περιοχή της λεωφόρου Βάρης – Κορωπίου, όπου έλαβε χώρα η έρευνα μας, αποτελείται από σχηματισμούς της αυτόχθονης ενότητας της Αττικής και από την ανώτερη και κατώτερη τεκτονική ενότητα.

Πιο συγκεκριμένα, οι γεωλογικοί σχηματισμοί που αποτελούν την αυτόχθονη ενότητα της Αττικής είναι:

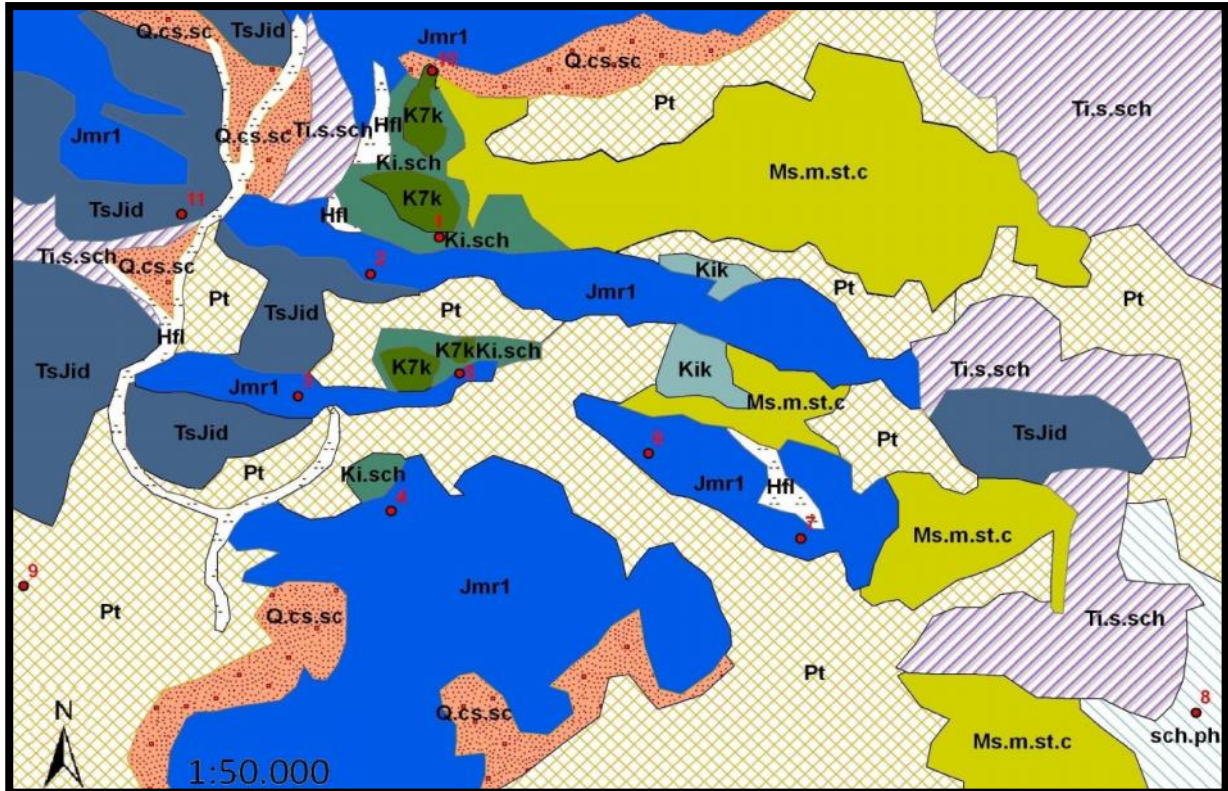
1. Σχιστόλιθοι Βάρης (διάφοροι τύποι σχιστόλιθων με παρεμβολές ασβεστόλιθων, δολομιτικών ασβεστόλιθων και πυροκλαστικών υλικών).
2. Δολομίτες Πιρναρής (ποικιλόχρωμοι δολομίτες σε εναλλαγές με μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους κυρίως προς την βάση τους).
3. Κατώτερο μάρμαρο (υπερκείμενο, κανονικά και με ασυμφωνία δολομιτών Πιρναρής).
4. Σχιστόλιθοι Καισαριανής (σχιστόλιθοι ποικίλου τύπου και περιέχουν σώματα σερπεντινιτών και φακοειδών ενστρώσεων μαρμάρων ενώ υπέρκειται κανονικά του κατώτερου μαρμάρου).

Στην κατώτερη τεκτονική ενότητα, οι σχηματισμοί που απαντώνται είναι σχιστόλιθοι με παρεμβολές ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων, οφιόλιθοι και ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι. Η ανώτερη τεκτονική ενότητα συνίσταται από σχηματισμούς του Αττικοκυκλαδικού συμπλέγματος. Στην περιοχή μελέτης βρίσκονται επωθημένοι μόνο στην αυτόχθονη ενότητα, ενώ αποτελούνται από σχιστόλιθους και φυλλίτες με ενστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστόλιθων. Οι σχιστόλιθοι αυτοί εμφανίζονται κανονικά προς τα επάνω σε ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους εναλλασσόμενους με ασβεστιτικούς και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους. Γενικά η ανώτερη τεκτονική ενότητα συναντάται επωθημένη είτε επί της κατώτερης είτε επί της αυτόχθονης ενότητας.

Στην περιοχή από όπου λήφθηκαν τα δείγματα εδάφους, οι γεωλογικοί σχηματισμοί ανήκουν στην αυτόχθονη ενότητα της Αττικής και στους τεκτονικά υπερκείμενους σχηματισμούς της ανώτερης τεκτονικής ενότητας. Οι παραπάνω σχηματισμοί καλύπτονται από τους νεότερους νεογενείς και τεταρτογενείς σχηματισμούς.

Παρακάτω δίνονται ο γεωλογικός και ο τοπογραφικός χάρτης της περιοχής, ψηφιοποιημένοι και απλοποιημένοι για να εξυπηρετήσουν τις ανάγκες της μελέτης αυτής. Μέσα στους σχιστολίθους K-sch βρίσκονται διεσπαρμένοι ολισθόλιθοι οφιολιθικών σχηματισμών (κυρίως βασικών ηφαιστειακών πετρωμάτων) τα οποία λόγω του μικρού μεγέθους τους δεν ήταν δυνατόν να αποτυπωθούν με απόλυτη σαφήνεια στην κλίμακα αυτή του χάρτη. Σε μικρή μάλιστα απόσταση από το δείγμα 10 εντοπίστηκε μία εμφάνιση του πετρώματος αυτού επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων. Στους χάρτες αυτούς έγινε και ψηφιοποίηση των θέσεων δειγματοληψίας οι οποίες αναγράφονται με τον κωδικό τους. Ο ψηφιοποιημένος γεωλογικός είναι τμήμα από το φύλλο Αθήνα - Κορωπί του ΙΓΜΕ και ο τοπογραφικός είναι τμήμα του φύλλου Κορωπί – Πλάκα της Γ.Υ.Σ. (Οι κλίμακες και των δύο είναι 1:50000).

x=482.391  
y=4.192.145



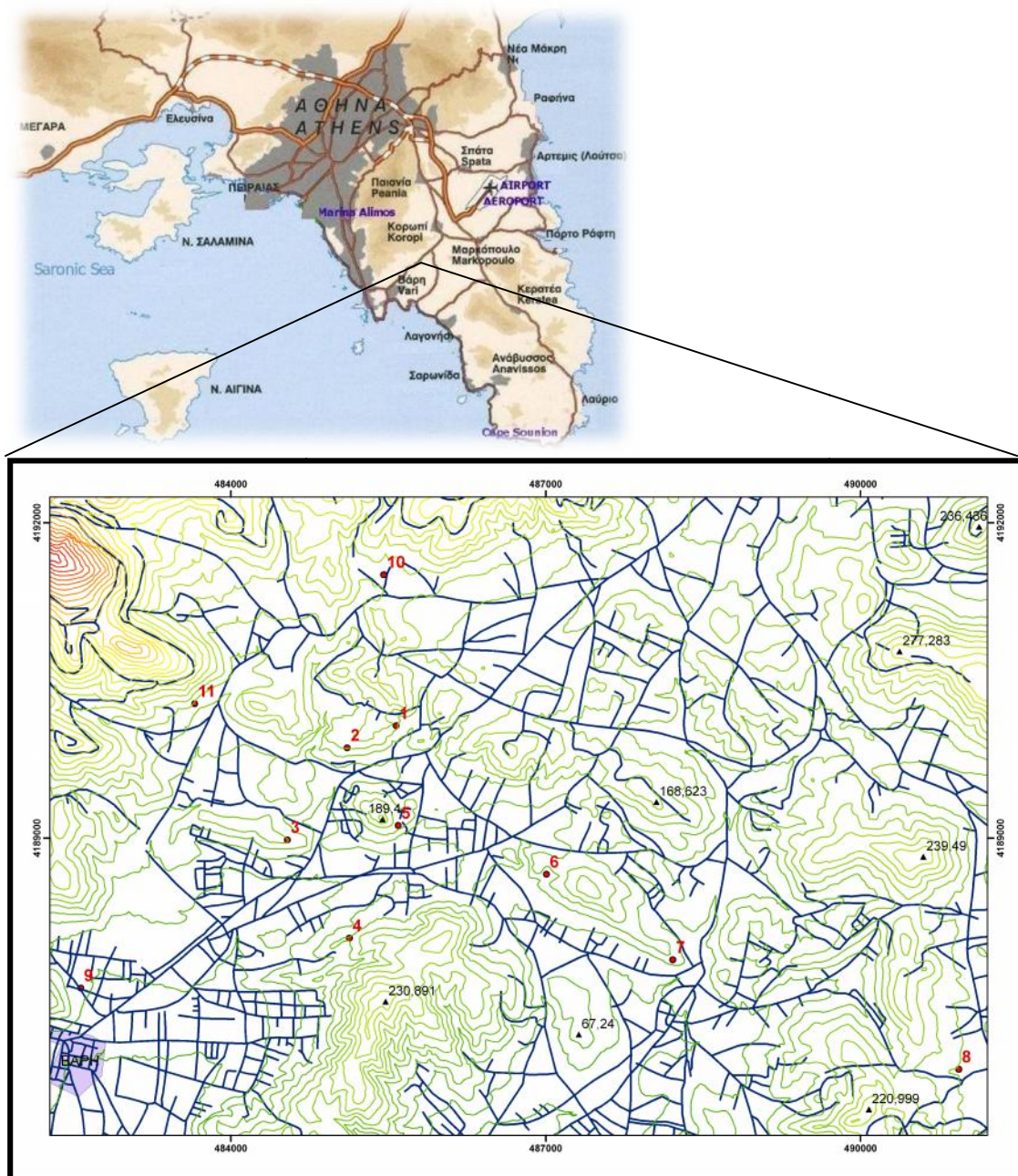
x=491.164  
y=4.185.944

### ΥΠΟΜΝΗΜΑ

	H.fl αποθέσεις χειμάρρων (πρόσφατα ασύνδετα υλικά)
	J.mr1 κατώτερο μάρμαρο
	K7.k ασβεστόλιθοι
	Ki.sch σχιστόλιθοι και οφιολιθικοί ολισθόλιθοι
	Ki.k ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι
	Ms.m.st.c μάργες, πηλοί, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή
	Pt πλειστοκαινικές αποθέσεις
	sch.ph σχιστόλιθοι και φυλλίτες
	Ti-s.sch Τριαδικοί σχιστόλιθοι
	Ts-Ji.d Δολομίτες Πιρναρής
	Q.cs.sc τεταρτογενείς αδιαίρετοι παλαιοί και νέοι κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα

Χάρτης 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης Βάρης – Κορωπίου (χρησιμοποιήθηκε ο γεωλογικός χάρτης του ΙΓΜΕ, φύλλο Αθήνα – Κορωπί).

Σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη της περιοχής, οι θέσεις δειγματοληψίας 2,3,4,5,6 και 7 βρίσκονται πάνω από κατώτερο μάρμαρο. Η θέση 1 βρίσκεται πάνω από σχιστόλιθο, η θέση 8 πάνω από σχιστόλιθους και φυλλίτες, ενώ η θέση 9 πάνω από πλειστοκαινικές αποθέσεις. Η θέση 10 βρίσκεται στα όρια των αδιαίρετων τεταρτογενών και των ασβεστολίθων. Τέλος η θέση δειγματοληψίας 11 βρίσκεται πάνω δολομίτες Πιρναρής.



**Χάρτης 2. Τοπογραφικός χάρτης περιοχής μελέτης με τις θέσεις δειγματοληψίας.**

Σύμφωνα με τον τοπογραφικό χάρτη της περιοχής μελέτης, οι θέσεις δειγματοληψίας 5, 7 και 9 βρίσκονται κοντά σε τοπικές οδούς, σε κατοικημένες περιοχές. Οι 1,2,3,4,8,10 και 11 βρίσκονται σχετικά κοντά σε τοπικές οδούς χωρίς όμως την παρουσία έντονης αστικοποίησης.



## **2. Μετεωρολογικές και κλιματικές συνθήκες της περιοχής μελέτης**

Για την μελέτη των μετεωρολογικών και κλιματικών συνθηκών της περιοχής ενδιαφέροντος (Βάρης - Κορωπίου), χρησιμοποιήθηκε ο μετεωρολογικός σταθμός της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας που βρίσκεται στα Σπάτα. Ο λόγος που οδήγησε στην επιλογή του συγκεκριμένου σταθμού, εκτός του ότι είναι ο πλησιέστερος, δεν υπάρχουν ιδιαίτερα φυσιογραφικά ή άλλα χαρακτηριστικά που να διαφοροποιούν τις κλιματικές συνθήκες των δύο περιοχών, εφόσον ανάμεσα στο σταθμό των Σπάτων και της περιοχής παρεμβάλλεται η πεδιάδα των Μεσογείων. Πιο συγκεκριμένα, ο σταθμός των Σπάτων βρίσκεται σε υψόμετρο 67 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας και σε απόσταση 12 χιλιομέτρων από αυτή. Έτσι, θεωρήθηκε ότι είναι μπορεί να δώσει αντιπροσωπευτικά στοιχεία για τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή μελέτης.

Η περιοχή μελέτης περιβάλλεται από 3 ορεινούς σχηματισμούς, Βόρειο-Βορειοδυτικά από τον Υμηττό, Νότιο-Νοτιοανατολικά από το Πάνειον Όρος και στα ανατολικά βρίσκεται το όρος Μερέντα και ο Νότιος Ευβοϊκός κόλπος.

Τα καιρικά συστήματα που επικρατούν στην περιοχή παρουσιάζουν σημαντική εποχική μεταβλητότητα (Φλόκας, 1997, Ζαμπάκας 1981). Κατά τη χειμερινή περίοδο επικρατούν υφέσεις, οι οποίες ανάλογα με την προέλευση τους κινούνται νοτιοανατολικά ή βορειοανατολικά, ιδιαίτερα προς το τέλος της περιόδου. Επίσης, στην περιοχή συχνά εμφανίζονται στάσιμα αντικυκλωνικά συστήματα. Κατά την διάρκεια της Άνοιξης συνεχίζεται η διέλευση υφέσεων κινούμενων βορειοανατολικά, ενώ σταδιακά εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά για τη θερινή περίοδο συστήματα. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζεται το θερμικό χαμηλό της Ανατολίας και ο αντικυκλώνας, που συνήθως εντοπίζεται πάνω από την Κεντρική Ευρώπη, από τη σχετική θέση των οποίων καθορίζεται ο καιρός της Αττικής. Ο πλέον χαρακτηριστικός τύπος κυκλοφορίας είναι οι ετήσιοι βόρειοι - βορειοανατολικοί άνεμοι. Τέλος, το φθινόπωρο σημειώνεται ταχεία μετάβαση από το θερινό στο χειμερινό τύπο ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας.

Οι μέσης και τοπικής κλίμακας ατμοσφαιρικές κυκλοφορίες, που αναπτύσσονται στην περιοχή Βάρης - Κορωπίου, δεν αναμένεται να είναι σημαντικές. Αυτό συμβαίνει επειδή η θαλάσσια αύρα που εμφανίζεται το καλοκαίρι (από τους όρμους Πόρτο Ράφτη και Βραυρώνας), παρεμποδίζεται ως προς τη διείσδυση της στο εσωτερικό της πεδιάδας από μία σειρά λόφων κοντά στην ακτογραμμή. Επίσης, η απόσταση από τους σημαντικούς ορεινούς όγκους (Υμηττός και Πάνειον Όρος) είναι

μεγάλη με αποτέλεσμα να μην γίνονται αισθητοί στην περιοχή τυχόν αναβατικοί και καταβατικοί άνεμοι.

Σύμφωνα με τα πολυετή δεδομένα της περιόδου 1974 - 1997 για τον σταθμό Σπάτων, από τα κλιματικά στοιχεία σταθμών της ΕΜΥ (πίνακας 1,2) παρατηρείται ότι η μέση μηνιαία τιμή της θερμοκρασίας αέρος στο σταθμό κυμαίνεται από 8,6°C έως 27,1°C (Ιανουάριος-Ιούλιος αντίστοιχα), με ετήσια μέση τιμή 17,2°C. Η μέση μέγιστη ετήσια τιμή θερμοκρασίας είναι 21,2°C και αντίστοιχη ελάχιστη 11,6°C. Η απόλυτη ελάχιστη θερμοκρασία που έχει σημειωθεί από το έτος 1974 έως το 1997 είναι -6,8°C (14/2/1993) και η απόλυτως μέγιστη 42,0°C (29/8/1993).

Όσον αφορά την μέση ετήσια σχετική υγρασία είναι 61,5% με την μέγιστη τιμή (72,4%) να παρουσιάζεται το Δεκέμβριο και την ελάχιστη (46,1%) τον Ιούλιο. Η μηνιαία διακύμανση της σχετικής υγρασίας κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα με ελάχιστο κατά τη θερινή περίοδο (ΕΜΥ).

Το μέσο ολικό ετήσιο ύψος υετού στην περιοχή είναι 268,4 mm με βροχερότερο μήνα το Δεκέμβριο (52,2mm), ενώ η θερινή περίοδος είναι ουσιαστικά ξηρή, παρουσιάζοντας ελάχιστες βροχοπτώσεις οφειλόμενες κυρίως σε καταιγίδες. Το ετήσιο μέσο μέγιστο ύψος υετού σε ένα εικοσιτετράωρο είναι 93,3 mm, ενώ κατά μέσο όρο, σημειώνονται 6,2 ημέρες καταιγίδας ανά έτος (πίνακας 1).

Η χιονόπτωση στην περιοχή εμφανίζεται τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο, με μέγιστο εμφάνιση τον Φεβρουάριο. Σε ετήσια βάση χιονίζει 2,1 ημέρες, κατά μέσο όρο. Σε αντίθεση με το χιόνι, η εμφάνιση παγετού δεν είναι σπάνιο φαινόμενο. Παγετός σημειώνεται κατά την χειμερινή περίοδο έως και τον Απρίλιο (πίνακας 2). Σε ετήσια βάση σημειώνονται, κατά μέσο όρο 10,4 ημέρες μερικού παγετού, με μέγιστο 3,9 ημέρες κατά το Φεβρουάριο ενώ ολικός παγετός δεν παρατηρείται στην περιοχή μελέτης (ΕΜΥ). Επίσης, το φαινόμενο της ομίχλης εμφανίζεται στην περιοχή σε ετήσια βάση, κατά μέσο όρο, 3,7 ημέρες.

Οι άνεμοι στην περιοχή μελέτης πνέουν κυρίως από βόρειες έως βορειανατολικές διευθύνσεις με ένταση η οποία κυμαίνεται από 5,6 έως 7,8 κόμβους (πίνακας 1).

Γενικά, το κλίμα της περιοχής μελέτης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μεσογειακό με ξηρό και θερμό καλοκαίρι και ήπιο χειμώνα (Ζαμπάκας, 1981). Οι επικρατούσες κλιματικές συνθήκες χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση υψηλών θερμοκρασιών κατά τους θερινούς μήνες, οι οποίες ωστόσο συνδυάζονται με μικρή σχετική υγρασία οπότε δεν αναμένεται να δημιουργήσουν καταστάσεις θερμικής δυσφορίας στους κατοίκους της περιοχής.

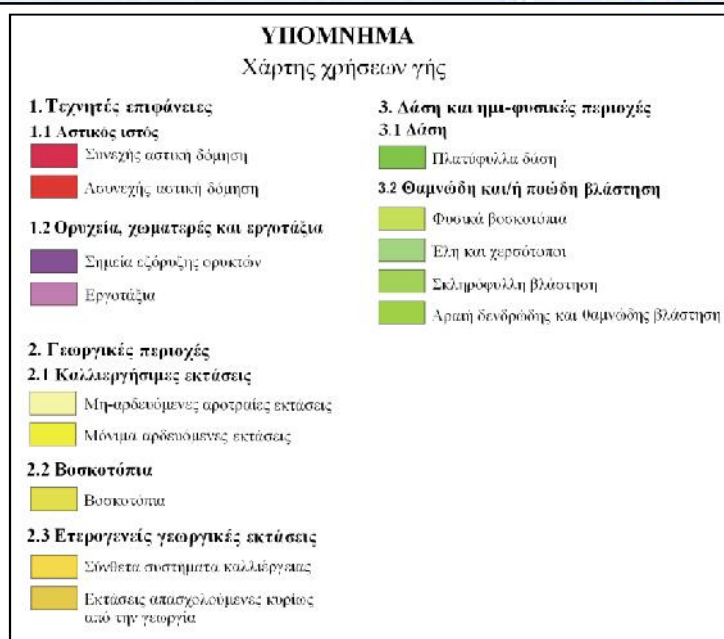
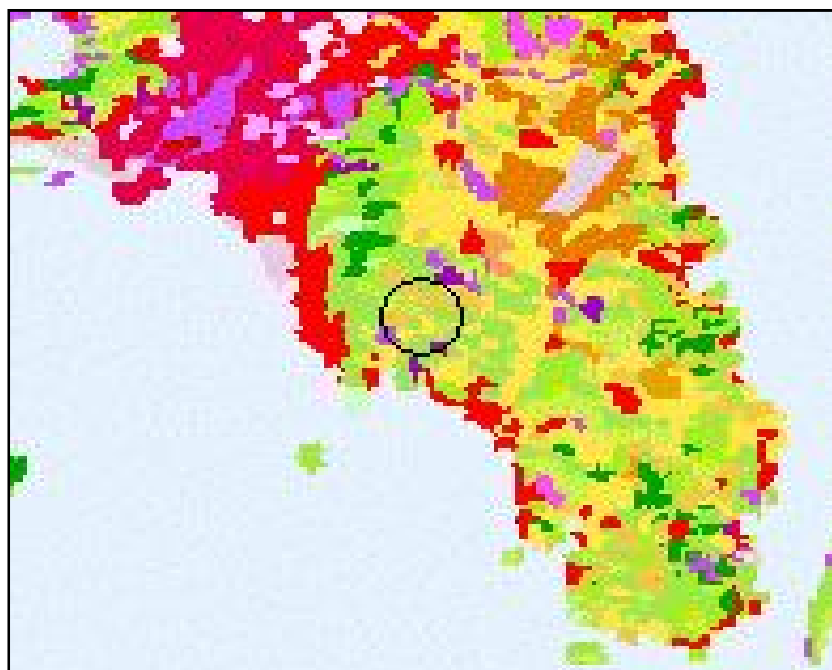
**Πίνακας 1. Κλιματικά δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού των Σπάτων. Περίοδος Παρατηρήσεων 1974-1997.**

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(C°)					ΥΓΡΑΣΙΑ(%)	ΥΕΤΟΣ(mm)		ΑΝΕΜΟΣ (κόμβοι)	
	Μέση μηνιαία	Μέση μέγιστη	Μέση ελάχιστη	Απολύτως μέγιστη	Απολύτως ελάχιστη	Μέση Σχετική Υγρασία	Μέσο μηνιαίο ύψος	Μέγιστο ύψος 24ώρου	Διεύθυνση ανέμου	Μέση ένταση ανέμου
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	8.6	12.2	4.3	20.2	-6.5	69.9	42,4	67.1	B	7,0
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	9.0	12.7	4.7	25.0	-6.8	69.7	33,2	60.0	B	7,6
ΜΑΡΤΙΟΣ	11.1	15.1	6.3	24.1	-3.6	67.2	28,5	38.8	B	7,2
ΑΠΡΙΛΙΟΣ	14.7	18.5	8.6	27.4	-3.0	62.8	13,1	29.3	B	6,2
ΜΑΙΟΣ	19.9	24.0	13.0	36.2	1.6	56.9	9,0	22.0	BA	6,5
ΙΟΥΝΙΟΣ	25.0	29.5	17.3	42.0	5.0	49.8	3,6	16.0	BA	6,0
ΙΟΥΛΙΟΣ	27.1	31.1	20.1	40.2	11.0	46.1	1,2	7.9	BA	7,6
ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	26.4	30.4	19.9	42.0	11.0	50.0	3,5	15.0	BA	7,8
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	22.8	27.7	16.5	37.2	5.8	55.8	2,7	17.4	B	6,5
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	18.1	22.6	13.1	38.4	0.0	65.7	32,4	93.3	B	6,1
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	13.5	17.3	9.3	30.2	-3.3	72.0	46,6	91.9	B	5,6
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	10.2	13.7	6.2	21.8	-4.4	72.4	52,2	84.2	B	6,5
<b>ΕΤΟΣ</b>	17.2	21.2	11.6	42.0	-6.8	61.5	268,4	93.3		6,7

**Πίνακας 2. Κλιματικά δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού των Σπάτων  
Περίοδος Παρατηρήσεων 1974-1997.**

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΥΕΤΟΣ	ΧΙΟΝΙ	ΧΑΛΑΖΙ	ΚΑΤΑΠΙΓΔΑ	ΟΜΙΧΛΗ	ΜΕΡΙΚΟΣ ΠΑΓΕΤΟΣ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	6,0	0,6	0,0	0,3	0,3	3,5
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	5,7	0,7	0,0	0,4	0,3	3,9
ΜΑΡΤΙΟΣ	5,1	0,3	0,0	0,4	0,5	1,3
ΑΠΡΙΛΙΟΣ	3,9	0,0	0,0	0,5	0,2	0,1
ΜΑΙΟΣ	2,4	0,0	0,0	0,6	0,1	0,0
ΙΟΥΝΙΟΣ	1,3	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0
ΙΟΥΛΙΟΣ	0,7	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	1,0	0,0	0,0	0,6	0,5	0,0
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	1,3	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	3,9	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	6,1	0,0	0,0	0,9	0,7	0,5
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	7,4	0,5	0,0	0,8	0,6	1,1
<b>ΕΤΟΣ</b>	44,8	2,1	0,0	6,2	3,7	10,4

Παρακάτω δίνεται ο χάρτης χρήσεων γης της ευρύτερης περιοχής.



**Χάρτης 3. Χάρτης χρήσεων γης στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/corine-land-cover-2000-by-country>).**

Σύμφωνα με τον χάρτη 3, παρατηρείται πως στην ευρύτερη περιοχή μελέτης οι εκτάσεις καλύπτονται από θαμνώδη και ποώδη βλάστηση αλλά και από τμήματα γεωργικών περιοχών. Επίσης, παρατηρείται πως απουσιάζει ισχυρή αστική δόμηση, ενώ εμφανίζονται και περιοχές σημείων εξόρυξης ορυκτών και εργοταξίων.

## **B. Γενικά για την σχέση των βαρέων μετάλλων και την δράση τους στα έμβια όντα (άνθρωπος, ζώα, φυτά – τροφική αλυσίδα)**

### **Εισαγωγή**

Η γεωλογία, μπορεί να θεωρείται πως δεν σχετίζεται με την υγεία του ανθρώπου. Ωστόσο, τα πετρώματα και τα διάφορα ορυκτά, περιέχουν τα θεμελιώδη δομικά συστατικά του πλανήτη και περιλαμβάνουν την πλειονότητα των χημικών στοιχείων. Πολλά στοιχεία είναι ουσιαστικής σημασίας για τα φυτά, τα ζώα και την ανθρώπινη υγεία. Τα περισσότερα από αυτά τα στοιχεία, εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής, του νερού και του αέρα. Τα πετρώματα, μέσω της αποσάθρωσης, δημιουργούν το έδαφος στο οποίο οι καλλιέργειες και τα ζώα διαβιώνουν. Το πόσιμο νερό διέρχεται μέσα από τα πετρώματα και τα εδάφη ως μέρος του υδρολογικού κύκλου, ενώ ένα μεγάλο μέρος της ατμοσφαιρικής σκόνης είναι γεωλογικής προέλευσης. Ως εκ τούτου, μέσω της τροφικής αλυσίδας και της εισπνοής, η υγεία του ανθρώπου είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη γεωλογία (Selinus et al, 2005).

### **1. Γενικά για το Έδαφος**

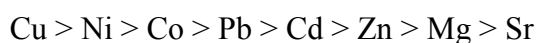
Το έδαφος είναι ένα σημαντικό μέρος του οικοσυστήματος μας, με αποτέλεσμα να έχει έναν πολύ βασικό ρόλο στην επιβίωση του άνθρωπου. Έτσι, αυτομάτως η διατήρηση της παραγωγικότητας του αποτελεί πρωτεύοντα στόχο. Το έδαφος λειτουργεί ως φίλτρο διάφορων στοιχείων, αποθηκεύει θρεπτικά συστατικά και αποτελεί σύστημα προστασίας από τις επιπτώσεις της ρύπανσης. Επίσης συμβάλει σε αυτές τις λειτουργίες καθώς και στην βιολογική δραστηριότητα, μόνο εφόσον διατηρεί την ικανότητά του να ανταλλάσει κατιόντα με το περιβάλλον.

Το έδαφος αποτελεί την κύρια πηγή ιχνοστοιχείων στα φυτά τόσο σε θρεπτικά στοιχεία όσο και σε ρύπους, με αποτέλεσμα να είναι μια άμεση πηγή στοιχείων που περνούν και στον άνθρωπο (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Τα στοιχεία που περιέχονται στα εδάφη προέρχονται συνήθως από διαφορετικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα είναι: α) η λιθογενής προέλευση, στοιχεία δηλαδή που προέρχονται από τη λιθόσφαιρα (μητρικό υλικό), β) από λιθογενείς πηγές που άλλαξαν μορφή λόγω των διεργασιών εδαφογένεσης και γ) η ανθρωπογενής προέλευση, από την εναπόθεση των στοιχείων που καταλήγουν στα εδάφη ως αποτέλεσμα δραστηριοτήτων του ανθρώπου. Πρέπει να σημειωθεί πως η συμπεριφορά των στοιχείων στο έδαφος και κατά συνέπεια η βιοδιαθεσιμότητά τους

εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση τους (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Οι παράγοντες που ελέγχουν το πολύπλοκο σύνολο των χημικών διεργασιών διάβρωσης στα πετρώματα, από το οποίο εμπλουτίζονται σε μέταλλα τα εδάφη είναι: η οξειδωση, η αναγωγή, η υδρόλυση, η ενυδάτωση, η διάλυση και η χήλωση. Όλες αυτές οι γεωχημικές αντιδράσεις ελέγχονται από χημικές ισορροπίες του περιβάλλοντος που φαίνονται από τα διαγράμματα Eh και pH (Garrels and Christ, 1965). Σε διαφορετικά κλιματικά περιβάλλοντα, η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων διαφέρει. Επίσης, η κινητικότητα τους ελέγχεται και από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των στοιχείων. Για παράδειγμα, η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την σειρά "προτίμησης" απορρόφησης των μετάλλων. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το μέταλλο τόσο ισχυρότερος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός του με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια του ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα έχουν μελετηθεί διάφορα δισθενή μέταλλα, στα οποία η προβλεπόμενη σειρά δημιουργίας δεσμών είναι η εξής (McBride, 1994):



Οι διεργασίες εδαφογένεσης δεν μπορούν να διαχωριστούν εύκολα από τις κλιματολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και στις ίδιες θέσεις. Οι κυριότερες από αυτές είναι: η οξύνιση εδαφών, αλκαλίωση, αργιλίωση, λατεριτίωση και οι υδρολογικές διαδικασίες. Όλες αυτές οι διαδικασίες, ελέγχουν την κατανομή και την συμπεριφορά των στοιχείων στα διάφορα εδαφικά προφίλ και σχετίζονται με την απορρόφηση και την ελευθέρωση τους όπως και με τον σχηματισμό διαφόρων ενώσεων (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

### 1.1 Διαδικασία εδαφογένεσης

Η εδαφογένεση είναι η διαδικασία με την οποία ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα εδάφους αναπτύσσεται στην επιφάνεια ενός πετρώματος. Σταδιακά αυξάνει σε πάχος και υφίσταται κάθετη διαφοροποίηση στη μορφολογία του για να σχηματιστεί το προφίλ του εδάφους. Το εδαφικό προφίλ λοιπόν, αποτελείται από ξεχωριστά οριζόντια στρώματα (ορίζοντες), τα οποία διαφέρουν σε χρώμα, υφή, δομή καθώς και στη περιεχόμενη οργανική ύλη. Αυτό το προφίλ του εδάφους δίνει τα στοιχεία για την ταξινόμηση και την χαρτογράφηση των εδαφών.

Η εδαφογένεση, είναι ουσιαστικά διαδικασία χημικής αποσάθρωσης των θραυσμάτων των πετρωμάτων σε ένα περιβάλλον που είναι γενικά πλούσιο σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο, υγρασία, διοξείδιο του άνθρακα, χουμικά υλικά και βιοχημικά προϊόντα από την διαβίωση και την αποσύνθεση της βιόσφαιρας (π.χ. βλάστηση). Αυτές οι διαδικασίες εδαφογένεσης, επηρεάζονται έντονα από κλιματικούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι η θερμοκρασία, η υγρασία και η εξάτμιση. Επίσης επηρεάζονται από την αποστράγγιση της περιοχής, που εξαρτάται από την τοπογραφία και τη διαπερατότητα των στρωμάτων που αποσαθρώνονται (Selinus et al., 2005).

## 1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους

### ✓ pH

Το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος. Το pH του εδάφους αφορά την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) στο εδαφικό διάλυμα σύμφωνα με τον τύπο  $pH = -\log(H^+)$ . Τα  $H^+$  είναι σε δυναμική ισορροπία κατά κύριο λόγο με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των σωματιδίων του εδάφους που έρχονται σε επαφή. Τα θετικά φορτισμένα  $H^+$  προσελκύονται έντονα στην επιφάνεια των αρνητικών φορτίων και έχουν τη δύναμη να αντικαταστήσουν τα περισσότερα από τα υπάρχοντα μεταλλικά κατιόντα.

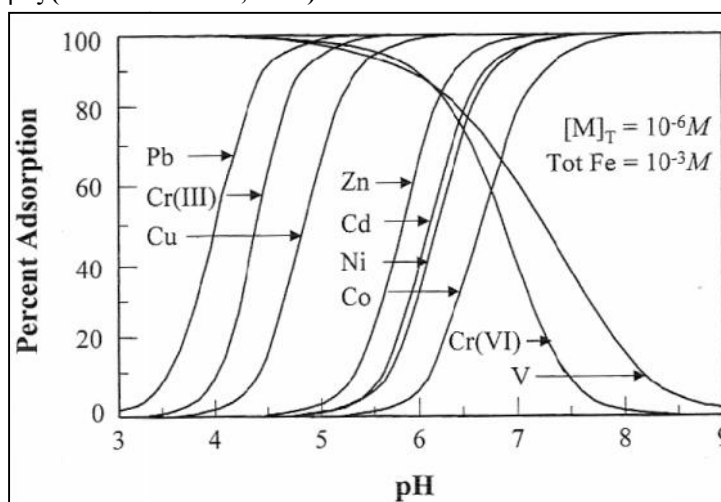
Τα δισθενή κατιόντα έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, είναι περισσότερο φυτοδιαθέσιμα και προσροφώνται λιγότερο υπό όξινες εδαφικές συνθήκες από ότι σε ουδέτερο περιβάλλον ή σε ελαφρώς αλκαλικό pH. Επίσης, το pH του εδάφους ελέγχει σημαντικά τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ.

Ένας επιπλέον σημαντικός ρόλος του pH του εδάφους αφορά τον έλεγχο της διαθεσιμότητας/κινητικότητας των στοιχείων. Το pH επηρεάζει την ειδική σύνθεση των στοιχείων (speciation) και την διαλυτότητα των στοιχείων του εδαφικού διαλύματος. Επίσης, επηρεάζει την πόλωση των φορτίων των στερεών τεμαχιδίων στα εδάφη (όπως είναι τα οξειδία του Fe που έχουν μεταβλητά φορτία), την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη διάλυση ορισμένων ιζημάτων και μετάλλων (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) και τέλος επιδρά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στη πανίδα (Selinus et al, 2005).



Η ικανότητα των εδαφών να κατακρατούν τα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η μέγιστη τιμή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση των κατιόντων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH (διάγραμμα 1), επηρεάζει επίσης τις διαδικασίες καθίζησης-διάλυσης, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κινητικότητα και την έκπλυση, τη διασπορά των κολλοειδών και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων (Adriano, 2001).

**Διάγραμμα 1.** Ποσοστό απορρόφησης ορισμένων ιχνοστοιχείων από τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου στο έδαφος (από Evans et al., 1995).



- ✓ Προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στο έδαφος η οποία εξαρτάται από:

1. Ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροστατική έλξη των θετικά φορτισμένων κατιόντων από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Είναι ο σχηματισμός της εξωτερικής στοιβάδας των ενώσεων, με την επιφάνεια στην οποία δεσμεύονται ηλεκτροστατικά. Η ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου να προσελκύει και να διατηρεί κατιόντα αναφέρεται ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και οι μονάδες μέτρησης της είναι τα centimoles ανά kg. Αυτό συμβαίνει σε πολλά ορυκτά της αργίλου (ανάλογα με την ποσότητα και τον τύπο), στην οργανική ύλη καθώς και σε οξείδια του Fe σε υψηλότερες τιμές pH.

Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η ΙΑΚ του εδάφους, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των μετάλλων που μπορεί να διατηρηθεί στο έδαφος. Η ΙΑΚ μπορεί να θεωρηθεί ως ένας γενικός, αλλά ελλιπής δείκτης των συστατικών του εδάφους, που μπορεί να περιορίσει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων.

## 2. Συνίζηση

Ως συνίζηση ορίζεται η ταυτόχρονη καταβύθιση ενός χημικού στοιχείου σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία με οποιονδήποτε μηχανισμό και σε κάθε αναλογία. Τα είδη των μικτών στερεών που σχηματίζονται περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά, οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και ασβεστίτη στα οποία έχει γίνει ισόμορφη υποκατάσταση. Επίσης στην συνίζηση, είναι πιθανό να συμβεί αντικατάσταση του  $\text{Ca}^{2+}$  στην ένωση  $\text{CaCO}_3$  από άλλα στοιχεία. Για παράδειγμα, το κάδμιο όταν βρεθεί κοντά στο  $\text{CaCO}_3$ , είναι πιθανό να σχηματίσει μορφή ανθρακικού καδμίου ( $\text{CdCO}_3$ ).

## 3. Οργανικά σύμπλοκα

Η στερεά φάση του χουμικού υλικού εμπλέκεται στη διατήρηση των ιχνοστοιχείων, δημιουργώντας σύμπλοκα, όπως είναι οι χηλικές ενώσεις. Οι χουμικές ουσίες με ενεργές ομάδες, οι οποίες περιλαμβάνουν υδροξύλιο, φαινοξύλιο και καρβοξυλικές ομάδες, σχηματίζουν σύμπλοκα με μέταλλα και άλλα ιόντα (Selinus et al, 2005).

## 4. Ειδική προσρόφηση

## 5. Καθίζηση αδιάλυτων στοιχείων στα εδάφη

### ✓ Οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Το ισοζύγιο των αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών στο έδαφος είναι σημαντικό λόγω της επίδρασής του στις χημικές μορφές πολλών στοιχείων, όπως: του Mn, Cr, Cu, As, Hg και του Pb. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος με περισσότερους από έναν βαθμούς οξείδωσης. Γενικά, οι διεργασίες οξειδοαναγωγής στα εδάφη προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται και άλλα δημιουργούν ιζήματα.

Ο καθοριστικός παράγοντας για το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι η έντονη άρδευση που εμποδίζει την κυκλοφορία του οξυγόνου μέσα στο προφίλ του εδάφους και πιο συγκεκριμένα στους πόρους με τη μεγαλύτερη διάμετρο που περιέχουν αέρα. Η οξειδοαναγωγική ισορροπία ελέγχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και μπορεί να εκφραστεί είτε ως τιμή pE (αρνητικός λογάριθμος της δραστηριότητας/ συγκέντρωσης ηλεκτρονίων), είτε ως οξειδοαναγωγικό δυναμικό, Eh. Μεγάλες θετικές τιμές του pE ή Eh (300 έως 800 mV) δείχνουν την παρουσία οξειδωμένων μορφών (οξειδωτικές συνθήκες) και οι χαμηλές ή αρνητικές τιμές Eh (+118 έως -414mV) συνδέονται με αναγωγικές συνθήκες.

✓ Οργανική ουσία στο έδαφος

Η σημασία και ο ρόλος της οργανικής ύλης (χουμικές και μη χουμικές ενώσεις) στις χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι:

1. Η προσρόφηση των κατιόντων σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες.
2. Η κινητικότητα και η προστασία ορισμένων μετάλλων από τα ιόντα που προσροφώνται μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων (π.χ. χηλικές ενώσεις), με χαμηλό μοριακό βάρος χουμικές ουσίες.
3. Στη διατήρηση πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, σε στερεές χουμικές μορφές.

Η οργανική ύλη του εδάφους είναι η κύρια δεξαμενή του άνθρακα, αζώτου, φώσφορου και θείου στα εδάφη. Αυτά μπορεί σταδιακά να αποδεσμεύονται σαν εκχυλίσμα ιόντα ή σε αέρια μορφή, μέσω της δράσης των μικροοργανισμών του εδάφους.

Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν ιδιαίτερα ισχυρές σχέσεις με την οργανική ύλη του εδάφους. Αυτά περιλαμβάνουν το κοβάλτιο, το χαλκό, τον υδράργυρο, το νικέλιο και το μόλυβδο. Άλλα μέταλλα, όπως το κάδμιο φαίνεται να είναι κυρίως απορροφημένα στο έδαφος μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και της ειδικής προσρόφησης ενώ δεν διατηρούνται σε μεγάλο βαθμό από την στερεά φάση του εδάφους στην οργανική ύλη.

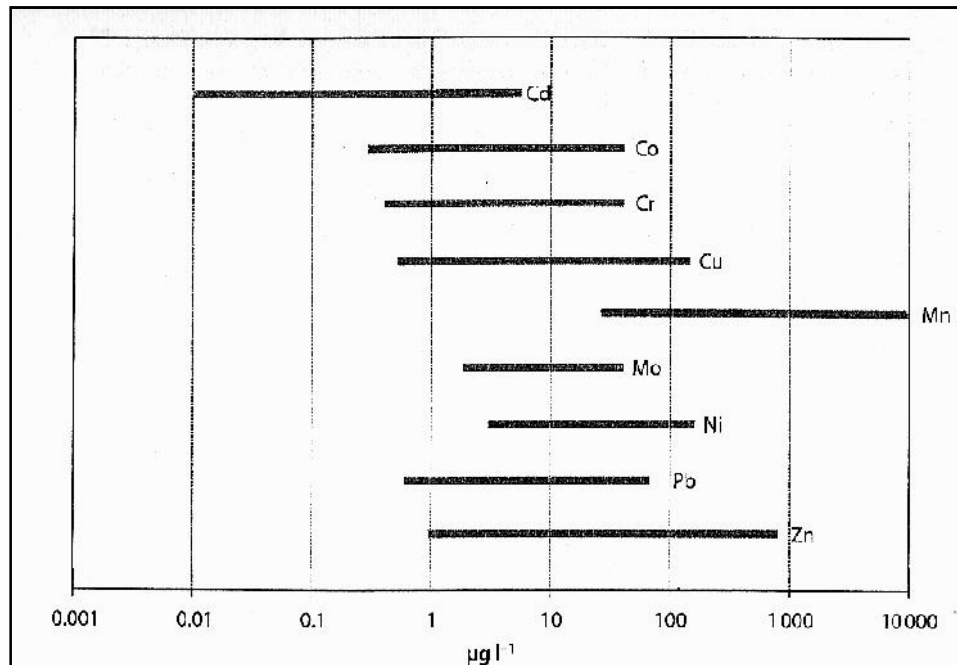
✓ Χημικώς ενεργά συστατικά των ορυκτών

Τα ανόργανα συστατικά των εδαφών περιλαμβάνουν συνήθως πάνω από το 90% της μάζας των εδαφών. Η προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στις επιφάνειες των υλικών αυτών ασκεί σημαντική επίδραση στη διαθεσιμότητα των φυτών και την κινητικότητα των στοιχείων. Το ανόργανο κλάσμα μπορεί να περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα θραυσμάτων από πετρώματα και ορυκτά που υποβάλλονται σε αποσάθρωση όπως αργιλικά ορυκτά, οξειδία του σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου, ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο (Selinus et al, 2005).

### 1.3 Εδαφικό διάλυμα

Η μεταφορά των ιχνοστοιχείων μεταξύ των φάσεων του εδάφους θα πρέπει να θεωρείται ως η κύρια διαδικασία της συμπεριφοράς και της βιοδιαθεσιμότητας τους. Η υδατική φάση του εδάφους (εδαφικό διάλυμα) αποτελείται από νερό με κolloειδή, καθώς και διαλυμένες ουσίες από διάφορες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των βιοανόργανων ενώσεων. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο εδαφικό διάλυμα είναι στενά συνδεδεμένες με την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα τους. Ωστόσο, το εδαφικό διάλυμα μεταβάλλεται διαρκώς και ταχύτατα ως προς την ποσότητα και τη χημική σύνθεση, που οφείλεται στην επαφή με την στερεά φάση αλλά και από την απορρόφηση νερού και ιόντων από τις ρίζες των φυτών. Η χημεία του εδαφικού διαλύματος παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες του εδάφους που είναι σημαντικές τόσο στις γεωργικές όσο και στις περιβαλλοντικές επιστήμες. Οι συγκεντρώσεις ορισμένων στοιχείων που μετρήθηκαν στο εδαφικό διάλυμα με διάφορες τεχνικές σε υγιή εδάφη φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

**Σχήμα 1.** Φυσιολογικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα μη επιβαρυσμένων εδαφών (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



Σε γενικές γραμμές, οι συνολικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εδαφικά διαλύματα σε υγιή εδάφη κυμαίνονται από 1 έως 100 µg l<sup>-1</sup> (ppb), ενώ σε επιβαρυσμένα εδάφη αυτές οι τιμές μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες.

## **2. Ορισμός βιοδιαθεσιμότητας**

Η συνολική ποσότητα των μετάλλων σε ένα πέτρωμα, έδαφος ή στα ιζήματα είναι μια φτωχή εκτίμηση για το τι μπορεί να γίνει γενικά βιοδιαθέσιμο, έτσι ώστε να είναι σε θέση να διαπεράσει τα κύτταρα. Ένας γενικός ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας είναι η δυνατότητα των ζωντανών οργανισμών να λαμβάνουν χημικές ουσίες (βιολογικά διαθέσιμες) από το φαγητό ή από το αβιοτικό περιβάλλον, σε βαθμό που να μπορούν να παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό του οργανισμού τους (Selinus et al, 2005).

Με βάση την επικινδυνότητα, η Αμερικανική Ακαδημία Μηχανικών Περιβάλλοντος ορίζει τη διαθεσιμότητα ως το ρυθμό και την έκταση που η χημική ουσία απελευθερώνεται από το έδαφος στο περιβάλλον και τη βιοδιαθεσιμότητα ενός χημικού στοιχείου, αυτή που εισέρχεται από το περιβάλλον στον άνθρωπο με τη δερματική επαφή, την κατάποση ή την εισπνοή. Έτσι με βάση αυτό τον ορισμό, με την ευρύτερη έννοια η διαθεσιμότητα περιλαμβάνει ένα φυσικό παράγοντα (κινητικότητα, μεταφορά, διάχυση) και ένα βιολογικό παράγοντα (πρόσληψη, μεταβολισμός). Ουσιαστικά, η έννοια αυτή συνεπάγεται τη μεταφορά των χημικών ουσιών στα ύδατα ή την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς.

Τα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό, εξαρτώνται από την ρυθμιστική (φυσιολογική) συγκέντρωσή τους και αυτή με την σειρά της εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων. Μερικοί από αυτούς είναι το είδος και η φύση των μετάλλων, η ευαισθησία ή ανοχή του οργανισμού και οι ιδιότητες των εδαφών (τύπος εδάφους, χημικές ιδιότητες αλλά και η ικανότητα εξουδετέρωσης).

Έτσι, για να εκτιμηθεί καλύτερα η βιοδιαθεσιμότητα στα φυτά και η διαθέσιμη ποσότητα ενός στοιχείου στο έδαφος, τα ύδατα και όλους τους ζωντανούς οργανισμούς έχει αναπτυχθεί μια ευρεία ποικιλία πρωτοκόλλων. Δηλαδή, αντιδράσεις με συγκεκριμένες ενώσεις (χηλικές ή όχι) με τις οποίες δεσμεύονται και απομακρύνονται με εκχυλίσματα ορισμένα μέταλλα (Adriano, 2001).

Πρέπει να σημειωθεί όμως, πως σημαντικές διαφωνίες έχουν αναπτυχθεί για τις μεθόδους επιλεκτικής εξαγωγής του προσδιορισμού των ποσοτήτων των στοιχείων που σχετίζονται με τις διάφορες φάσεις του εδάφους και των ενώσεων.

Ο προσδιορισμός των διάφορων αυτών κλασμάτων των στοιχείων χρησιμοποιείται κυρίως για δύο λόγους. Για τον υπολογισμό της πιθανής βιοδιαθεσιμότητας, καθώς και για να προβλέψει την κινητικότητα που επηρεάζει τη μεταφορά τους εντός των εδαφικών στρωμάτων και στα υπόγεια νερά (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Μερικές από αυτές τις μεθόδους προσδιορισμού είναι:

- οξέα: οργανικά οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις (οξικό οξύ, οξικό νάτριο)
- χηλικές ουσίες: π.χ., EDTA, DTPA
- ρυθμιστικά άλατα: π.χ., AAAC
- ουδέτερα άλατα:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- εκχυλιστικές ενώσεις

Άλλες τεχνικές είναι η ηλεκτροδιάλυση, διάχυση μέσω μεμβρανών, διάχυση σε λεπτές ταινίες, καθώς και βιοδείκτες (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

### 2.1 Χημική μορφή στοιχείων (Speciation)

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, οι επιστήμονες άρχισαν να αντιλαμβάνονται ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων δεν μπορεί να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα τους και την ενδεχόμενη επίπτωσή τους στα οικολογικά συστήματα και τους βιολογικούς οργανισμούς. Μόνο η γνώση των χημικών μορίων ενός στοιχείου μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις και επομένως, να οδηγήσει στην μεγαλύτερη κατανόηση της τοξικότητας ή της αναγκαιότητας του στοιχείου αυτού (Selinus et al, 2005).

Καθώς τα εδάφη αποτελούνται από ετερογενή μείγματα (οργανικές ουσίες, αργιλικά ορυκτά, οξείδια και υδροξείδια του Fe, Mn, και Al, στερεά συστατικά και διάφορες διαλυτές ουσίες) οι δεσμευτικοί μηχανισμοί των ιχνοστοιχείων και οι τύποι εμφάνισής τους στο έδαφος είναι πολλαπλοί και ποικίλλουν ανάλογα με τη σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών. Η χημική μορφή των ιχνοστοιχείων στο έδαφος δεν είναι σταθερή και παρατηρείται η μετατροπή τους σε άλλες μορφές στα διάφορα εδάφη (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Γενικά οι δύο κανόνες που συσχετίζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών κατιόντων με την χημική τους μορφή (speciation) είναι:

- Η βραχυπρόθεσμη τοξικότητα στα φυτά και στους μικροοργανισμούς είναι στενά συνδεδεμένη με την συγκέντρωση των ελεύθερων κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Η πρόσληψη μετάλλων για μεγάλο χρονικό διάστημα εξαρτάται ως ένα βαθμό από τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα και από την ικανότητα του εδάφους να διατηρεί αυτές τις συγκεντρώσεις (McBride, 1994).

## 2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα

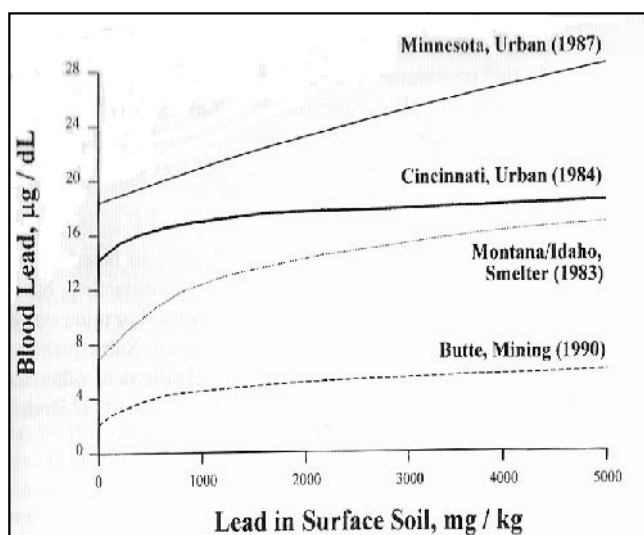
Η βιοδιαθεσιμότητα με την ευρύτερη σημασία, είναι συνάρτηση της διαλυτότητας και της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων. Οι παράγοντες που ρυθμίζουν αυτές τις διαδικασίες (pH, οργανική ουσία, οξειδοαναγωγικό δυναμικό, οξείδια του Fe και Mn), επηρεάζουν επίσης σε μεγάλο βαθμό τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στους οργανισμούς (Adriano, 2001).

Τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τον άνθρωπο αποτελούν τα μέταλλα που είναι σε μορφές βιολογικά διαθέσιμες. Έτσι λοιπόν, η βιοδιαθεσιμότητα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση των μετάλλων, η οποία προϋποθέτει την χημική μορφή του στοιχείου καθώς και τον γεωχημικό τύπο των μετάλλων. Για παράδειγμα, ο μόλυβδος και το αρσενικό υπάρχουν σε διάφορες φυσικές μορφές (σκουριές, απορρίμματα, τέφρες, απόβλητα μεταλλεύματος, σκόνη καπναγωγών) και σε γεωχημικές μορφές (οξείδια, φωσφορικά άλατα) σε μολυσμένες περιοχές που επηρεάζονται από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές εκπομπές. (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Με βάση τις τοξικολογικές μελέτες και χρησιμοποιώντας καθαρά άλατα As και Pb έχει διαπιστωθεί ότι περισσότερο από το 90% της ποσότητας του As και το 10-30% του Pb λόγω κατάποσης είναι βιοδιαθέσιμο. Πρόσφατα δεδομένα έδειξαν ότι τα επίπεδα μόλυβδου στο αίμα των παιδιών που ζουν σε αστικές περιοχές (π.χ., Cincinnati, Ohio) είναι σημαντικά μεγαλύτερα από αυτά που προσδιορίζονται στις κοινότητες μεταλλουργείων, στις οποίες οι συγκεντρώσεις μόλυβδου στο έδαφος είναι σημαντικές (διάγραμμα 2).

Οι διαφορές αυτές οφείλονται σε μια σειρά μεταβλητών, και κυρίως στην προέλευση του Pb στο έδαφος, στις μορφές διαθέσιμου Pb καθώς και τις συγκεντρώσεις του Pb στις βαφές και στη σκόνη των σπιτιών (Davis et al., 1994).

**Διάγραμμα 2.** Σύγκριση του μολύβδου στο αίμα κατοίκων που ζουν κοντά σε ορυχεία - χυτήρια και αστικές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών (Davis et al., 1992).



### **3. Διαχωρισμός των όρων Επιβάρυνση – Ρύπανση στα εδαφικά συστήματα**

Αν και η ρύπανση με την επιβάρυνση στο περιβάλλον θεωρούνται συνώνυμοι όροι και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται εναλλακτικά στην βιβλιογραφία, δεν έχουν απαραίτητα πάντα την ίδια έννοια. Και οι δύο όροι θα πρέπει να εξεταστούν και να αξιολογηθούν σε σχέση με τις αρχικές (φυσιολογικές) συγκεντρώσεις των ρυπογόνων στοιχείων. Ο όρος 'φυσιολογικές συγκεντρώσεις' συνήθως αναφέρεται στη συγκέντρωση στοιχείων στο έδαφος που δεν αναμένεται να προκαλέσει φυτοτοξικές ή οικοτοξικολογικές επιδράσεις. Ο όρος επιβάρυνση χρησιμοποιείται για περιπτώσεις, όπου ένα μέταλλο βρίσκεται στο περιβάλλον και η συγκέντρωσή του αποκλίνει από το βασικό επίπεδο του εδάφους της περιοχής, αλλά δεν προκαλεί καμία ζημιά σε οποιοδήποτε οργανισμό. Η έννοια της ρύπανσης, ωστόσο, ανταποκρίνεται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες μπορούν να ανιχνευθούν βλαβερές συνέπειες στους ζωντανούς οργανισμούς. Ως εκ τούτου, η ρύπανση είναι μια πιο έντονη μορφή επιβάρυνσης. Ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος ορισμός της ρύπανσης είναι "η εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας από τον άνθρωπο στο περιβάλλον που ενδέχεται να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, βλάβες στους βιολογικούς πόρους και στα οικολογικά συστήματα, ζημιές στις κατασκευές ή να παρεμποδίσουν νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος".



Στην έννοια της ρύπανσης, υπάρχουν δύο τύποι ρυπογόνων πηγών: οι σημειακές πηγές και οι διάχυτες πηγές. Οι σημειακές πηγές αναφέρονται σε διακριτές και τοπικές εστίες μόλυνσης. Οι σημειακές φυσικές πηγές εκπροσωπούνται από συγκεκριμένες επιφάνειες, πλούσιες σε κάποια ιχνοστοιχεία. Η σημειακή συσσώρευση των ρύπων μπορεί να προέρχεται επίσης από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η υγειονομική ταφή καθώς και διαδικασίες εξόρυξης μεταλλευμάτων και μεταλλουργικά χυτήρια. Οι μη σημειακές πηγές σχετίζονται με τις διάχυτες ή τις ανθρώπινες δραστηριότητες που καλύπτουν μεγάλες εκτάσεις. Η ατμοσφαιρική μεταφορά των σωματιδίων, από ηφαιστειακές εκπομπές και από την καύση ορυκτών καυσίμων, αποτελούν μια από τις πιο συχνές διαδικασίες διάδοσης των ρύπων στο περιβάλλον. Γεωργικές πρακτικές αποτελούν ένα ακόμη παράδειγμα των διάχυτων πηγών ρύπανσης που αφορούν μεγάλες περιοχές. Ουσιαστικά ολόκληρο το περιβάλλον του πλανήτη έχει μολυνθεί, λόγω της μεταφοράς των μετάλλων από τις πηγές τους, χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά (Adriano, 2001).

#### **4. Παρουσία Βαρέων Μετάλλων**

Η λίστα των μετάλλων – ρυπαντών της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών περιλαμβάνει 13 μέταλλα (Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, και Zn), τα οποία προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Η γηγενής (φυσική) προέλευση τους είναι το μητρικό υλικό και τα μεταλλικά ορυκτά, ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές τους περιλαμβάνουν τη γεωργία, τη μεταλλουργία, την παραγωγή ενέργειας καθώς και τη διάθεση απόβλητων (Adriano, 2001).

Οι περιεχόμενες ποσότητες των ιχνοστοιχείων σε υγιή εδάφη όσο και σε επιβαρυσμένα, παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα τόσο στην οριζόντια όσο και στην κατακόρυφη κατανομή. Η ετερογένεια των εδαφών, ιδίως σε μικροσκοπική κλίμακα, δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην αντιπροσωπευτική δειγματοληψία. Το γεγονός αυτό, έχει σοβαρές επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και στη σύγκριση των αναλυτικών δεδομένων. Έτσι, προκύπτει κάποια σύγχυση για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στο υπόβαθρο (μητρικό υλικό) του εδάφους.

Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει μη επιβαρυσμένο έδαφος από ιχνοστοιχεία στις μέρες μας (ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές), μερικές τιμές βαρέων μετάλλων σε "αμόλυντα" εδάφη αποτελούν τιμές αναφοράς για την αξιολόγηση της ρύπανσης του εδάφους.

Αρκετές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο υπόβαθρο του εδάφους. Οι πιο γνωστές μέθοδοι είναι (Kabata-Pendias and Pendias, 2001):

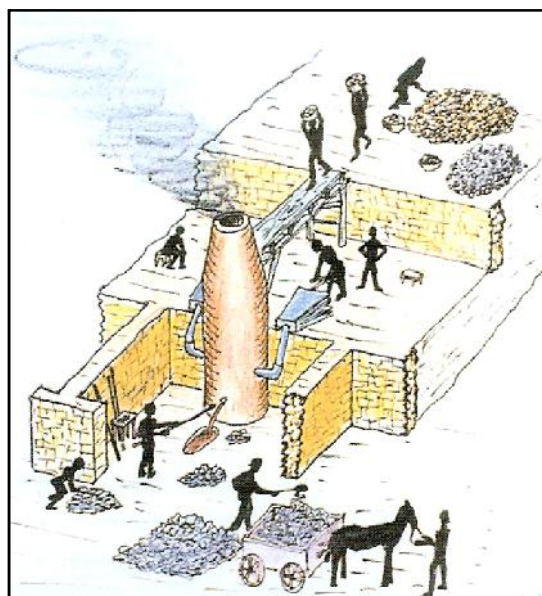
- GB: Γεωχημική Baseline
- GD: Δείκτης Γεωχημικής Κατανομής
- IGL: Δείκτης Γεωχημικού Φορτίου
- IPD: Δείκτης Πεδογενετικής Κατανομής
- PEF: Πεδογενετικός Παράγοντας Εμπλουτισμού
- ΠΕΑ: Παράγοντας των εδαφικών παραμέτρων
- SCV: Συγκέντρωση Χωρικής Μεταβλητότητας
- GIS, MA: Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφοριών, Πολυδιάστατη Ανάλυση

#### 4.1 Πηγές βαρέων μετάλλων

Η χημική σύσταση του εδάφους και των επιφανειακών ιζημάτων επηρεάζονται έντονα από τη σύνθεση του μητρικού υλικού. Ομοίως η χημεία των ρευμάτων και των ποταμών, εξαρτάται από τη χημεία των πετρωμάτων, των ιζημάτων και των εδαφών με τα οποία έρχονται σε επαφή και αλληλεπιδρούν. Ωστόσο, με την εξέλιξη του ανθρώπου (αστικοποίηση, εκβιομηχάνιση), στο σχετικά πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν υπήρξαν ανθρωπογενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, οι οποίες έχουν αυξηθεί δραματικά με την αύξηση του πληθυσμού της Γης. Έτσι, οι άνθρωποι έχουν μολύνει ή ρυπάνει το κάποτε παρθένο περιβάλλον και η επίπτωση αυτή εκδηλώνεται με τη διαφοροποίηση της ‘φυσιολογικής’ χημικής σύστασης των υλικών του περιβάλλοντος, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Selinus et al, 2005).

Είναι γνωστό πως η ρύπανση του εδάφους ξεκινά από την προσπάθεια του ανθρώπου να εξορύσσει μεταλλεύματα από την Εποχή του Χαλκού το 2500 π.Χ. Σχεδόν όλες οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν αυξήσει τα επίπεδα των στοιχείων στα εδάφη.

**Εικόνα 1.** Αναπαράσταση της οργάνωσης της εργασίας τήξης γύρω από μία κάμινο στην Πάνορμο (Κονοφάγος, 1980).



Τα βαρέα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές, υπάρχουν κυρίως στις επιφάνειες των εδαφών σε υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές, συνδεδεμένες με οργανική ύλη, ανθρακικές ρίζες, οξείδια του Fe, Al και Mn και πυριτικά άλατα (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Έτσι, στις ανθρώπινες δραστηριότητες, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του εδαφικού περιβάλλοντος περιλαμβάνονται:

1. Εξόρυξη ορυκτών και επεξεργασία
2. Σύντηξη και εξευγενισμός των μεταλλευμάτων
3. Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος- ορυκτά καύσιμα, πυρηνική ενέργεια, γεωθερμική και υδροηλεκτρική
4. Άλλες βιομηχανικές και κατασκευαστικές δραστηριότητες, μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες, κατασκευή αγωγών και τούβλων, τσιμέντου, κεραμική και βιομηχανία γυαλιού, πλαστικού και παρασκευή χρωμάτων και την παραγωγή λιπασμάτων
5. Διάθεση απόβλητων και απορριμμάτων των νοικοκυριών, τέφρας, πυρηνικά λύματα και την καύση των απορριμμάτων
6. Γεωργικές πρακτικές, εφαρμογές με βάση τα ορυκτά λιπάσματα και κοπριά σε συνδυασμό με την ιλύ καθαρισμού λυμάτων, η εφαρμογή φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων καθώς και η αποψίλωση των δασών
7. Μεταφορικά μέσα, μηχανοκίνητα οχήματα
8. Εξυγίανση και μεταφορά (μέσω μεταλλικών σωλήνων και εξαρτημάτων) του πόσιμου νερού
9. Ρύποι από μεταφορά σε μεγάλη απόσταση (Selinus et al, 2005).

#### 4.1.1 Επιπτώσεις εξόρυξης και μεταφοράς μεταλλευμάτων

Αν και είναι πιθανό να υπάρχει σε σημαντικό βαθμό φυσικός εμπλουτισμός πολλών στοιχείων στην περιοχή των κοιτασμάτων, η εξόρυξη και η μεταφορά των μετάλλων προσθέτει σημαντικά στον εν λόγω εμπλουτισμό. Η εξόρυξη και επακόλουθα, ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων και ο διαχωρισμός και εξευγενισμός των διαφόρων συστατικών τους είναι μία από τις σοβαρότερες πηγές μόλυνσης των εδαφών, των υδάτων και γενικότερα της βιόσφαιρας.

#### 4.1.2 Επιπτώσεις από την σύντηξη και τον εξευγενισμό των μετάλλων

Μετά την εξόρυξη και την επεξεργασία εμπλουτισμού, τα μεταλλεύματα μεταφέρονται στο εργοστάσιο μεταλλουργείας. Η πυρομεταλλουργική τήξη συνεπάγεται υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων δυνητικά επιβλαβών στοιχείων. Οι εκπομπές των μεταλλουργιών μπορεί να είναι υπό μορφή αερίων, όπως το διοξείδιο του θείου, τα αερολύματα (όπως PbO, CdO) καθώς και μεγαλύτερα σωματίδια. Σε ένα σύγχρονο μεταλλουργείο οι καπνοδόχοι είναι εξοπλισμένες με ηλεκτροστατικά φίλτρα και άλλους μηχανισμούς συλλογής της σκόνης (σακόφιλτρα), που έχουν ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση του μεγαλύτερου μέρους των σωματιδίων. Μερικά από τα αέρια όμως εξακολουθούν να απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι τα σωματίδια που απελευθερώνονται είναι πιθανόν να αποτεθούν κοντά στην πηγή, τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα (aerosols) μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Αυτό έχει πολύ σοβαρότερες συνέπειες από ότι η εξόρυξη και η επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων.

#### 4.1.3 Μεταλλουργία

Πολλά μέταλλα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κραμάτων, που έχουν ως βασικό προϊόν το χάλυβα. Η κατασκευή και η ανακύκλωση των προϊόντων χάλυβα συμβάλλει στην απελευθέρωση πολλών στοιχείων στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την εναπόθεση και τη μόλυνση του περιβάλλοντος της περιοχής (Selinus et al, 2005).

### 4.2 Τρόποι έκθεσης

Ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται σε ιχνοστοιχεία, κυρίως από το πόσιμο νερό και τα τρόφιμα αλλά και με την εισπνοή του αέρα. Οι ενήλικες εισπνέουν καθημερινά 20 m<sup>3</sup> περίπου αέρα και πίνουν περίπου 2L νερό.

Ο άνθρωπος προσλαμβάνει ιχνοστοιχεία από διάφορες πηγές, μέσω τριών οδών απορρόφησης:

- του γαστρεντερικού σωλήνα από: τρόφιμα, νερό, φάρμακα, έδαφος και αερολύματα
- του αναπνευστικού συστήματος από: αερολύματα, καθώς και διάφορα αέρια
- του δέρματος από: έδαφος, νερό, αερολύματα, αέρια (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 4.3 Φυτά και Βαρέα Μέταλλα

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα φυτά αντικατοπτρίζουν, στις περισσότερες περιπτώσεις, την αφθονία τους στις πηγές τροφοδοσίας και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η μεταβολική πορεία και ο ρόλος του κάθε στοιχείου στα φυτά μπορεί να προσδιορισθεί σε σχέση με ορισμένες βασικές διαδικασίες, όπως είναι η απορρόφηση, η μεταφορά ή συγκέντρωση μέσα στα φυτά, οι μεταβολικές διαδικασίες, η τοξικότητα και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Ορισμένα ιχνοστοιχεία, κυρίως μέταλλα όπως ο Cu, Fe, Mn, Mo, Zn διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών και αποτελούν συστατικά πολλών ενζύμων.

Τα φυτά παρουσιάζουν μια ποικίλη και μερικές φορές εξειδικευμένη ικανότητα να απορροφούν ιχνοστοιχεία από το έδαφος και τον αέρα, μέσω των ριζών και των υπέργειων τμημάτων τους. Η απορρόφηση από τις ρίζες μπορεί να είναι τόσο ενεργητική (μεταβολική) όσο και παθητική (μη μεταβολική). Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, το ποσοστό πρόσληψης ενός ιχνοστοιχείου συσχετίζεται θετικά με τις διαθέσιμες υποδοχές στην επιφάνεια της ρίζας (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την βιοδιαθεσιμότητα ενός ιχνοστοιχείου στα φυτά, είναι οι δεσμοί προς τα συστατικά του εδάφους. Σε γενικές γραμμές, τα φυτά απορροφούν εύκολα όλα τα είδη των στοιχείων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα. Ωστόσο, οι ρίζες των φυτών έχουν μια μεγάλη ικανότητα να απορροφούν και μορφές στοιχείων χαμηλής κινητικότητας λόγω διάφορων εκκριμάτων των ριζών που αλλάζουν το pH του περιβάλλοντος τους. Τέλος, οι ρίζες των φυτών που καλλιεργούνται σε μολυσμένες από μέταλλα περιοχές μπορεί να αναπτύξουν μηχανισμούς για την προστασία των φυτών από την υπερβολική πρόσληψη ενός μετάλλου (Santa Maria and Cogliatti, 1998).

#### 4.4 Άνθρωπος και Βαρέα Μέταλλα

Η ιατρική γεωλογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τη σχέση μεταξύ των γεωλογικών παραγόντων και τα προβλήματα υγείας στον άνθρωπο και τα ζώα. Η γεωγραφική κατανομή των ιχνοστοιχείων και των μετάλλων στην φύση μπορεί να εξηγήσει τη φυσική ανεπάρκεια ή την τοξικότητα, στις οποίες οφείλονται η εμφάνιση προβλημάτων υγείας και ασθενειών. Η σχέση μεταξύ των οργανισμών και του οικοσυστήματος / περιβάλλοντος με τις ασθένειες που υπάρχουν και των γεωλογικών παραγόντων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον.

Η ποσότητα των στοιχείων πρέπει να βρίσκεται σε ισορροπία. Σε αντίθετη περίπτωση, σαν πρώτο σημάδι τοξικότητας, θα αναπτυχθούν λειτουργικές αλλαγές με δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία του οργανισμού, βλάβη των οργάνων και την επακόλουθη εκδήλωση της ασθένειας. Πρέπει να σημειωθεί, πως οι περισσότερες μελέτες για την τοξικότητα των μετάλλων έχουν διεξαχθεί με την παραδοχή ότι η πρόσληψη των απαραίτητων ιχνοστοιχείων βασίζεται σε συγκεκριμένα επίπεδα.

Η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα, τις μορφές χημικής σύνδεσης καθώς και από τον τρόπο έκθεσης. Τα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη ζωή μπορούν επίσης να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία εάν η έκθεση είναι υπερβολική ή εάν η χημική σύσταση ή η οδός έκθεσης είναι διαφορετική από τη φυσιολογική. Η χαμηλή συγκέντρωση του σιδήρου και άλλων διατροφικών παραγόντων, όπως η χαμηλή πρόσληψη πρωτεϊνών, ασβεστίου και ψευδαργύρου, μπορεί να αυξήσουν την τοξικότητα επικίνδυνων μετάλλων όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος. Παρά το γεγονός ότι ένα στοιχείο μπορεί να έχει ταξινομηθεί ως ουσιαστικής σημασίας για τον οργανισμό μπορεί επίσης να προκαλέσει τοξικότητα σε υπερβολικές ποσότητες ή σε αλληλεπιδράσεις με άλλες ενώσεις (Selinus et al, 2005).

Γενικά, οι οργανισμοί έχουν αναπτύξει την εσωτερική τους βιοχημεία σε στενή σχέση με την σύνθεση του φυσικού περιβάλλοντος. Οι άνθρωποι, καθώς και όλα τα θηλαστικά, δεν είναι σε θέση να προσαρμόζονται εύκολα σε κάθε αλλαγή στη χημική σύνθεση του περιβάλλοντος τους. Αλλαγές στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι ιδιαίτερης ζωτικής σημασίας. Ο μηχανισμός ισορροπίας των χημικών στοιχείων σε έναν οργανισμό είναι βασική προϋπόθεση για την υγεία. Οι ιοντικές σχέσεις στο εσωτερικό κάθε οργανισμού είναι πολύ εύθραυστες και διέπονται από πολλούς παράγοντες. Η ισορροπία τους ελέγχεται από τη βιοδιαθεσιμότητα του στοιχείου, την ικανότητα των ιστών ή των οργάνων να συσσωρεύουν και να εκκρίνουν ένα στοιχείο και την αλληλεπίδραση μεταξύ των στοιχείων που μπορεί να είναι ανταγωνιστική ή συνεργιστική, εξαρτώμενη κυρίως από την ποσοτική τους αναλογία.

Οι γεωχημικές ανωμαλίες στο μητρικό υλικό, οι μεταβαλλόμενες παράμετροι του εδάφους, οι γεωργικές πρακτικές και η ανθρωπογενής ρύπανση επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στις καλλιέργειες σιτηρών και άλλων φυτών με αποτέλεσμα την υπερβολική ή μειωμένη πρόσληψη τους. Διάφορες αρρώστιες και διαταραχές του μεταβολισμού, οφείλονται στην ανεπάρκεια ή στην υπερβολική συγκέντρωση κάποιου ιχνοστοιχείου όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 3. Επιπτώσεις στην υγεία από υπερβολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).**

<b>Στοιχείο</b>	<b>Σύμπτωμα τοξικότητας</b>
Cd	Μυοκαρδιοπάθεια, βλάβες στο συκώτι και στα νεφρά, γαστρεντερίτιδα και καρκίνο
Pb	Δυσλειτουργίες στο νευρικό σύστημα, επιδράσεις στο αίμα, στα νεφρά, εντερικές δυσλειτουργίες και υπέρταση
Ni	Δυσλειτουργίες στα νεφρά, στο συκώτι και στο γαστρικό σύστημα, επιδράσεις στο νευρικό σύστημα, εμφύσημα και καρκίνος του πνεύμονα
Co	Μυοκαρδιοπάθεια, υπερβολική παραγωγή ερυθρών κυττάρων
Zn	Αναιμία και βλάβες στους ιστούς

Η ρύπανση του περιβάλλοντος επιδρά σημαντικά ώστε η περιεκτικότητα των μετάλλων στους ανθρώπινους ιστούς να βγαίνει εκτός των φυσιολογικών ορίων. Για παράδειγμα, έχουν βρεθεί υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στα οστά ανδρών από βιομηχανική περιοχή σε σύγκριση με αυτές στους άνδρες μιας πόλης (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 4.4.1 Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο

Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και των ενώσεών τους στον άνθρωπο, είναι μια περίπλοκη διαδικασία και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνεται η φυσική και χημική ιδιαιτερότητα του στοιχείου, η οδός προσπέλασης του στοιχείου, η απορρόφηση και η διατήρηση του στοιχείου στο σώμα, η διατροφή καθώς και άλλες αλληλεπιδράσεις με άλλα στοιχεία, πρωτεΐνες και άλλα μακρομόρια.

Η μεταφορά των μετάλλων στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, εξαρτάται από την εναπόθεση των εισπνεύσιμων σωματιδίων διαμέτρου <10 μm στους πνεύμονες. Τα μέταλλα που περνούν στην κυκλοφορία του αίματος καταλήγουν σε όργανα και ιστούς, η έκταση των οποίων ποικίλλει και σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι η ομοιότητα των στοιχείων με τους υποδοχείς αλλά και η ικανότητα διήθησης (Adriano, 2001).

## 5. Καθορισμός γεωχημικού υποβάθρου της περιοχής - γεωχημικές Baselines

Η διατύπωση των νομοθετικών κατευθυντήριων γραμμών που σχετίζονται με τη μόλυνση του περιβάλλοντος απαιτεί σαφή κατανόηση και προσδιορισμό συγκεκριμένων παραμέτρων, όπως το ιστορικό (φυσιολογικό) υπόβαθρο και οι τιμές baseline. Ενώ έχουν καθοριστεί συγκεκριμένα όρια για τα ασφαλή επίπεδα των στοιχείων στο πόσιμο νερό και στα τρόφιμα, δεν υπάρχουν αντίστοιχοι κανονισμοί για τα εδάφη, τα φυτά και τα ιζήματα. Έτσι, για να καθοριστεί αν ένα φυτό ή ένα έδαφος περιέχει υψηλή ή ασυνήθιστη ποσότητα μιας συγκεκριμένης μολυσματικής ουσίας, είναι απαραίτητο να καθοριστεί ποια ποσότητα θεωρείται φυσιολογική ή συνηθισμένη. Τα επίπεδα αυτά αναφέρονται ως ιστορικό της περιοχής ή τιμές baseline.

Μια μέτρηση του υποβάθρου που αντιπροσωπεύει τα φυσικά επίπεδα ενός στοιχείου χωρίς την ανθρώπινη επίδραση, εκφράζει μια εξιδανικευμένη κατάσταση και συνήθως είναι δύσκολο να μετρηθεί από τις τιμές baseline. Αληθινό υπόβαθρο μπορεί να επιτευχθεί με τη δειγματοληψία και την ανάλυση στοιχείων, όπου αυτά είναι πρακτικά απαλλαγμένα από ανθρωπογενείς επεμβάσεις, όπως σε μεγάλα βάθη, σε πυρήνες παγετώνων, από τους δαχτύλιους των δέντρων ή στα στρώματα ιζημάτων από μια λίμνη ή των βυθών των ωκεανών. Ένα παράδειγμα ασφαλούς δείγματος θα είναι το έδαφος ή απομονωμένοι γεωλογικοί σχηματισμοί κάτω από το Σινικό Τείχος της Κίνας (Adriano, 2001).

Έτσι, οι γεωχημικές έρευνες διεξάγονται για δύο βασικούς λόγους. Πρώτον για την ανίχνευση γεωχημικών ανωμαλιών τόσο φυσικής προέλευσης, όσο και ανθρωπογενούς και δεύτερον για τη χαρτογράφηση και τη δημιουργία φυσιολογικών επιπέδων υποβάθρου ή baselines. Στην πρώτη περίπτωση, οι έρευνες έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να μπορεί να ανιχνευθεί ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, διαφοροποιημένο γεωχημικά από την φυσική συγκέντρωση του υποβάθρου της περιοχής. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται σε καθορισμένη έκταση, ενός ιδιαίτερου γεωλογικού ανάγλυφου (π.χ. κλάδος υδρογραφικού δικτύου). Σε περίπτωση που οι έρευνες διενεργούνται για τον προσδιορισμό του φυσικού υποβάθρου και των baselines της περιοχής, έχει σχεδιαστεί η δειγματοληψία της περιοχής ενδιαφέροντος κατά τρόπο αμερόληπτο, έτσι ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί ο μέσος όρος σε συνδυασμό με την μέτρηση της μεταβλητότητας των δεδομένων (Garrett, 1983).



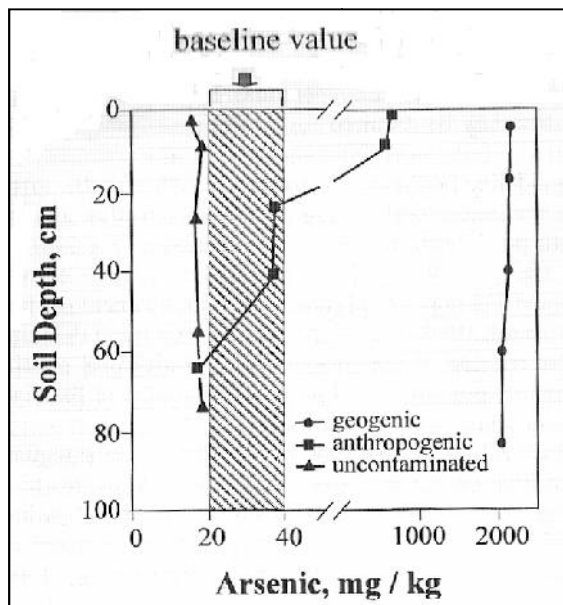
Για να εκτιμηθεί αξιόπιστα το γεωχημικό επίπεδο (π.χ. μέση τιμή και διασπορά) μιας περιοχής, πρέπει α) να συλλέγεται και να αναλύεται ένας επαρκής αριθμός δειγμάτων. Θα πρέπει να λαμβάνονται δείγματα σε 30 θέσεις, ενώ για πιο ασφαλή αποτελέσματα καλό θα είναι να λαμβάνονται δείγματα σε 60 θέσεις. Οι 120 θέσεις θεωρούνται υπερβολικές. β) Για να θεωρηθεί μια περιοχή μελέτης ως ομοιογενής έκταση, χρήσιμος κανόνας είναι η εκτίμηση του τυπικού σφάλματος του μέσου όρου ( $SE = s.n^{-0.5}$ ). Προκειμένου να επιτευχθούν αμερόληπτες εκτιμήσεις των δειγμάτων πρέπει να κατανέμονται τυχαία σε όλη την περιοχή μελέτης. Μία εναλλακτική στρατηγική είναι η χρήση της γνώσης των πετρωμάτων ή του τύπου του εδάφους και να συλλεχτεί υλικό σε επαρκή αριθμό από αυτές τις ομοιογενείς μονάδες (Selinus et al, 2005).

Γενικά, η μέτρηση των τιμών baseline αντιπροσωπεύει τα επίπεδα συγκεντρώσεων που θα υπήρχαν σε μια περιοχή στο παρελθόν και δεν αντιπροσωπεύουν γενικά το πραγματικό υπόβαθρο. Σε κάθε μελέτη των baselines τηρούνται πρωτόκολλα που είναι απαραίτητα τόσο για την εργασία υπαίθρου όσο και στο εργαστήριο. Οι δειγματοληψίες στην υπό μελέτη έκταση πρέπει να ορίζονται πολύ συγκεκριμένα. Για παράδειγμα: α) δείγμα νερού από ποτάμι – ρεύμα - νερό που συλλέγεται στο μέσο του ποταμού 10 εκατοστά κάτω από την επιφάνεια ή β) σε επιφανειακά εδάφη που συλλέγονται σε βάθος 0-25 εκατοστά σε περιοχές τουλάχιστον 100 μέτρα από ένα δρόμο οι οποίες είναι εμφανώς αμόλυντες (Selinus et al, 2005).

Οι τιμές baseline εκφράζονται συνήθως σαν εύρος τιμών και δεν είναι μια ενιαία τιμή. Μια baseline υπολογίζεται ως δύο αποκλίσεις σχετικά με τον μέσο όρο των δειγμάτων. Οι δύο αποκλίσεις περιλαμβάνουν περίπου το 95% της έκτασης της διανομής σύμφωνα με την κανονική καμπύλη συχνότητας. Έτσι, η τιμή της baseline για ένα στοιχείο επιβάρυνσης μπορεί να αντιπροσωπεύει το ανώτερο όριο του φυσιολογικού εύρους συγκέντρωσης. Κατά τη διαμόρφωση των φυσιολογικών ορίων για τα επίπεδα συγκέντρωσης των στοιχείων, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα ιστορικά επίπεδα (Adriano, 2001).

Σε μερικές περιπτώσεις τα επίπεδα μετάλλων στα εδάφη σχετίζονται με το μητρικό υλικό στο κάτω στρώμα του εδαφικού προφίλ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προσδιορίζονται ασυνήθιστα υψηλές τιμές που οφείλονται στο φυσικό υπόβαθρο του μητρικού υλικού, υπερβαίνοντας κατά πολύ τις ανθρωπογενείς τιμές επιβάρυνσης και έτσι μπορεί να φέρουν κάποια σύγχυση στους παραπάνω ορισμούς.

Ένα καλό παράδειγμα εμφανίζεται στο διάγραμμα 3 για το As όπου απεικονίζει τρία σενάρια: i) μη επιβαρημένα προφίλ εδάφους, ii) με ανθρωπογενή επιβάρυνση και iii) επηρεασμένο από το μητρικό υλικό προφίλ εδάφους. Το έδαφος βρίσκεται στην Αυστρία, κοντά σε μια μεταλλευτική περιοχή. Επειδή στην τρίτη περίπτωση οι τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ τις καθιερωμένες αρχικές τιμές αλλά και το πλαίσιο τιμών baseline, μπορεί κανείς να συμπεράνει μια σοβαρή μόλυνση. Το γεγονός όμως, ότι οι τιμές αυτές υπερβαίνουν επίσης κατά πολύ τις ανθρωπογενείς τιμές επιβάρυνσης δείχνει ότι οι ασυνήθιστα υψηλές τιμές οφείλονται στο φυσικό υπόβαθρο των μητρικών υλικών (Adriano, 2001).



Διάγραμμα 3. Συγκέντρωση Αρσενικού σε τρία εδαφικά προφίλ: α)μη επιβαρημένα, β)επιβαρημένα από ανθρωπογενή επίδραση και γ)με επιβάρυνση που οφείλεται στο μητρικό υλικό (Wenzel, Universitat fur Bodenkultur, Vienna).

## **6. Βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία**

### **6.1 ΜΟΛΥΒΔΟΣ**

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο, με ατομικό αριθμό 82, που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο στερεό φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα από 13 έως 16 ppm. Έχει μεταλλική λάμψη, είναι μαλακό, πολύ ελαστικό, εύπλαστο, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και πολύ ανθεκτικό μέταλλο στη διάβρωση. Ανήκει στην ομάδα IV-A του περιοδικού πίνακα, με ατομικό βάρος 207,2, σημείο τήξης στους 328°C και ειδικό βάρος 11,4. Έχει βαθμό οξειδωσης II ή IV. Ο μόλυβδος έχει τέσσερα σταθερά ισότοπα:  $^{204}\text{Pb}$  (1,48%),  $^{206}\text{Pb}$  (23,6%),  $^{207}\text{Pb}$  (22,6%) και  $^{208}\text{Pb}$  (52,3%). Επίσης έχει δύο ραδιενεργά ισότοπα,  $^{210}\text{Pb}$  (χρόνος ημιζωής,  $T_{1/2} = 22$  χρόνια) και  $^{212}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 10$  ώρες) που χρησιμοποιούνται σε πειράματα ιχνηθέτησης. Ο καθαρός Pb είναι αδιάλυτος στο νερό (Adriano, 2001).

Ο μόλυβδος, είναι ένας από τους γνωστούς περιβαλλοντικούς ρύπους και έχει λίγους ανταγωνιστές ως προς την ανθεκτικότητά του, ενώ έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στον άνθρωπο, τα ζώα και τα οικοσυστήματα. Ωστόσο, είναι ένα χρήσιμο μέταλλο. Εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως ως  $\text{Pb}^{2+}$ . Γενικά, υπάρχουν μεγάλες ποσότητες Pb, κυρίως ως  $\text{PbSO}_4$  και  $\text{PbCO}_3$  που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Το μέταλλο αυτό, κινητοποιείται σε οικοσυστήματα και προκαλεί τοξικές επιπτώσεις σε χερσαία και υδρόβια είδη. Στις δεκαετίες του 1970 και του 1980, η μεγαλύτερη ρύπανση Pb εκπεμπόταν από τη χρήση μολυβδούχου βενζίνης (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### **6.1.1 Παραγωγή και χρήση**

Η συνολική παραγωγή καθαρού Pb σύμφωνα με το WMSY (2004) για το έτος 2000, ήταν 3,1 εκατομμύρια τόνοι και το 2003 ήταν 2,9 εκατομμύρια τόνοι. Σήμερα, βρίσκονται σε όλο τον κόσμο ορυχεία εξόρυξης και διύλισης Pb. Περίπου 50 χώρες έχουν ορυχεία μολύβδου που μπορούν να εξορύσσουν εμπορικά Pb. Το πιο σημαντικό μέταλλευμα μολύβδου είναι ο γαληνίτης,  $\text{PbS}$ . Άλλα κοινά μέταλλα είναι:  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$  και  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  (Adriano, 2001).

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο ζωτικής σημασίας σε κάθε βιομηχανική οικονομία. Η βασική χρήση του μολύβδου είναι στις μεγάλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν σήμερα περίπου το 65% της παγκόσμιας χρήσης Pb. Άλλες κύριες χρήσεις του Pb, περιλαμβάνουν χρωστικές, ελαστικά προϊόντα, μανδύες

καλωδίων, κράματα, σφαίρες και πυρομαχικά, καθώς και πρόσθετα της βενζίνης. Μικρότερης σημασίας χρήσεις του Pb περιλαμβάνουν τα προστατευτικά από την ακτινοβολία, κεραμικά, βερνίκια, κρύσταλλα, βάρη της αλιείας και ως σταθεροποιητής θερμότητας στα PVC πλαστικά (OECD, 1993). Επιπλέον, χρησιμοποιείται στα χυτήρια, για κράματα, για χημικά προϊόντα, βάρη μολύβδου, μαλλί και για πολλούς άλλους σκοπούς, που οφείλονται στις ειδικές φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Σήμερα, η χρήση του μολύβδου στη βενζίνη ως πρόσθετο, έχει σταδιακά καταργηθεί στις ανεπτυγμένες χώρες σε μια προσπάθεια μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης Pb. Υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί σε πολλές χώρες για την απελευθέρωση του μολύβδου στο περιβάλλον, αλλά ακόμα συνεχίζει να είναι μία από τις πιο σοβαρές παγκόσμιες απειλές (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 6.1.2 Ο Μόλυβδος στα εδάφη

Η φυσική συγκέντρωση μολύβδου στο έδαφος προέρχεται από τα μητρικά πετρώματα. Η αφθονία του στα ιζήματα είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του αργιλικού κλάσματος και συνεπώς, τα αργιλικά ιζήματα περιέχουν περισσότερο Pb από τις άμμους, ψαμμίτες και ασβεστόλιθους. Η συνολική μέση τιμή του μολύβδου για διάφορα εδάφη έχει υπολογιστεί να είναι κατά μέσο όρο, στα  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Οι Angelone και Bini (1992) ανέφεραν ότι η εδαφική συγκέντρωση Pb σε υγιή εδάφη είναι μικρότερη του  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Το περιεχόμενο του Pb στο έδαφος παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το περιεχόμενο των λεπτών κοκκομετρικών κλασμάτων. Η χαμηλότερη τιμή του, μέχρι  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ , είναι σε ελαφρά αμμώδη εδάφη και η υψηλότερη, έως  $90 \text{ mg kg}^{-1}$  είναι σε βαριά εδάφη με αργίλους.

Η ρύπανση του εδάφους από Pb, εμφανίζεται στην περιοχή των ορυχείων και των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, στις αστικές περιοχές και κατά μήκος των δρόμων υψηλής κυκλοφορίας.

Οι διεργασίες εδαφογένεσης, οι κλιματικές και τοπογραφικές επιδράσεις και η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να επηρεάσουν την κατανομή του Pb στο εδαφικό προφίλ. Σε γενικές γραμμές, ο Pb συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους, συνήθως στα λίγα πρώτα εκατοστά και μειώνεται με το βάθος.

Λόγω της ισχυρής συγγένειας του Pb και της οργανικής ουσίας και της δυσκινητικότητας του στο εδαφικό διάλυμα, ο Pb αναμένεται να συσσωρευτεί στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Για παράδειγμα, το σύνολο του Pb που έχει συσσωρευτεί από τις εκπομπές των αυτοκινήτων έχει παραμείνει στην επιφάνεια σε λίγα εκατοστά του εδαφικού προφίλ.

Ο μόλυβδος δεν κατανέμεται ομοιόμορφα στους ορίζοντες του εδάφους και σχετίζεται ισχυρώς με υδροξείδια, ιδίως των Fe και Mn. Επίσης, μπορεί να είναι συγκεντρωμένος σε ανθρακικά ή φωσφορικά σωματίδια. Η κινητοποίηση του Pb είναι συνήθως αργή, αλλά υπό ορισμένες εδαφολογικές συνθήκες (όπως η αυξημένη οξύτητα), με το σχηματισμό Pb-οργανικών σύμπλοκων, μπορεί να αυξηθεί η διαλυτότητά και η κινητικότητα του.

Οι συγκεντρώσεις Pb στο εδαφικό διάλυμα είναι σχετικά χαμηλές και ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη λήψη του εδαφικού διαλύματος, κυμαίνονται από 1 έως 60  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Ο μόλυβδος που απορροφάται μέσα στο εδαφικό διάλυμα μπορεί εύκολα να μετακινηθεί από τον πάνω ορίζοντα προς τους κατώτερους, με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπόγειων υδάτων (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Όπως με τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, η συνολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος συνήθως δεν είναι καλός δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας του. Ως εκ τούτου, ως δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας για την απορρόφηση από τα φυτά συνήθως χρησιμοποιείται το εκχυλιστικό ποσό Pb. Ένας αριθμός από εκχυλιστικά μέσα, ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{CaCl}_2$  και οργανικά οξέα) έχει χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του Pb από το έδαφος ώστε να προβλεφθεί η βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Αυτό φαίνεται να εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος του εκχυλίσματος, οι ιδιότητες του εδάφους και κυρίως το pH και το είδος του φυτού.

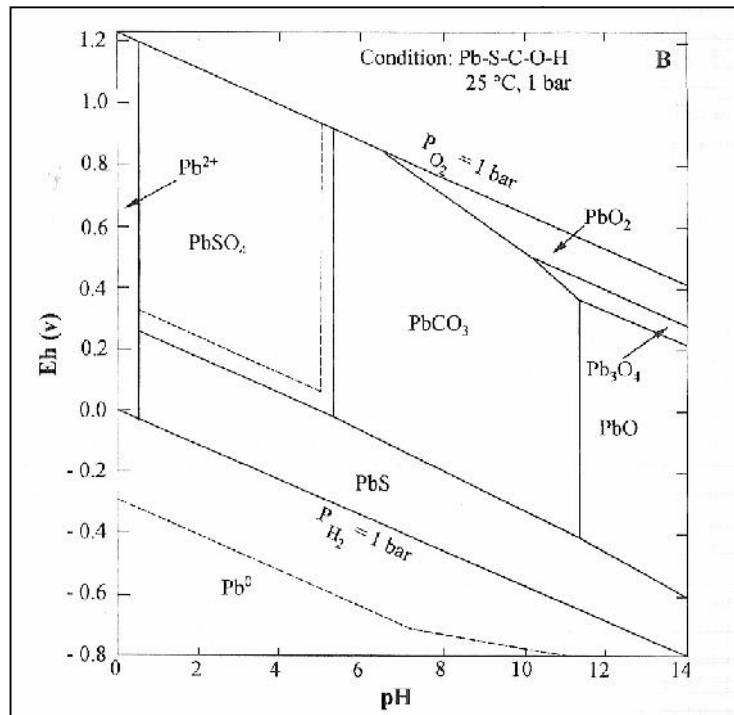
Τα κύρια είδη που παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον σε σχέση με τη μεταφορά και την βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου είναι τα μέταλλα που φέρουν Pb, τα οργανικά σύμπλοκα με Pb και ο απορροφούμενος Pb, δεδομένου ότι αποτελούν τις κύριες πιθανές πηγές μολύβδου στο περιβάλλον (Adriano, 2001).

### 6.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του Μολύβδου

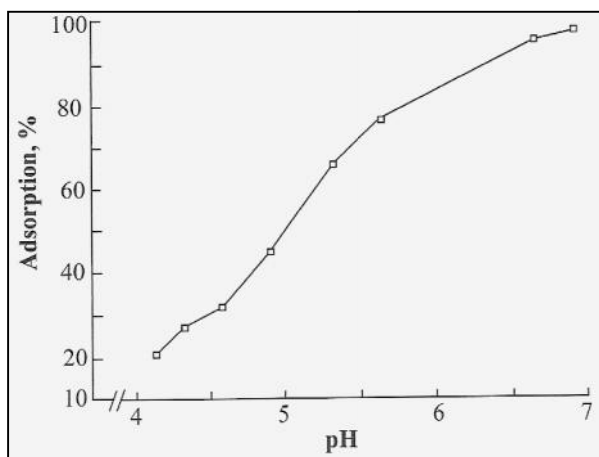
#### 1. pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα, την χημική μορφή και τη βιοδιαθεσιμότητα του Pb (διάγραμμα 4).

Είχε βρεθεί από νωρίς πως η διαλυτότητα και συνεπώς η τοξικότητα του Pb ήταν αντιστρόφως ανάλογη με το pH του εδάφους (Griffeth, 1919). Αυξάνοντας το pH του εδάφους μειώθηκε ο Pb στις ρίζες των φυτών.



Διάγραμμα 4. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το μολύβδο (Brookins, 1988).



Διάγραμμα 5. Προσρόφηση του μολύβδου σε καολινίτη ως συνάρτηση του pH (0.01M NaClO<sub>4</sub>) (τροποποιήθηκε από Puls et. al., 1991).

Επίσης, από το pH επηρεάζεται η σταθερότητα του Pb στα υδατικά διαλύματα, οι μορφές του Pb στα συστατικά του εδάφους καθώς και η ένταση της προσρόφησης των συστατικών του εδάφους. Ο βαθμός υδρόλυσης του Pb στο εδαφικό διάλυμα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH (διάγραμμα 5).

## 2. Οργανική ουσία

Ο Pb εμφανίζεται σημαντικά υψηλότερος στην επιφάνεια σε σχέση με τον υπόγειο ορίζοντα. Η συσσώρευση του μολύβδου στην επιφάνεια του ορίζοντα συνδέεται με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Ενδεχομένως η οργανική ουσία είναι πιο σημαντική από την καταβύθιση με ανθρακικά άλατα ή την προσρόφηση από ένυδρα οξείδια δεδομένου ότι η πλειοψηφία του Pb που ακινητοποιείται από τα εδάφη συνδέεται με την οργανική ουσία.

Ενώ η οργανική ουσία μπορεί να χρησιμεύσει ως παράγοντας ακινητοποίησης του Pb, μπορεί επίσης να διευκολύνει τη μεταφορά του στο έδαφος μέσω του σχηματισμού διαλυτών σύμπλοκων με την οργανική ύλη.

## 3. Τύπος εδάφους και τα ορυκτά της αργίλου

Το είδος του εδάφους και ειδικότερα η περιεκτικότητα σε άργιλο, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την απορρόφηση του Pb από τα φυτά όσο και την προσρόφηση του Pb από τα υλικά του εδάφους. Εδάφη με υψηλότερη περιεχόμενη ποσότητα σε άργιλο, (θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα στοιχεία του εδάφους είναι σταθερά) έχουν γενικά υψηλότερη ΙΑΚ και κατά συνέπεια, μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης κατιόντων.

## 4. Παράγοντες των φυτών

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση και απορρόφηση στις ρίζες αποτελούν τις δύο κύριες οδούς έκθεσης των φυτών σε Pb. Έτσι, τα φυτικά είδη και οι ποικιλίες τους καθώς και η μορφολογία των φύλλων και τα χαρακτηριστικά τους, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την διατήρηση του Pb και την απορρόφηση του από τα φυτά. Κατά συνέπεια, η διατήρηση του Pb πάνω στα φύλλα, εξαρτάται εν μέρει από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους, όπως η τραχύτητα και η ηλικία. Δεδομένου ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση Pb γίνεται κατά κύριο λόγο σε μορφή σωματιδίων, οι φυτικοί ιστοί με τραχιά, χνουδωτή επιφάνεια μπορεί να συσσωρεύσουν σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα Pb από άλλους με λεία επιφάνεια. Ο μολύβδος κατά κύριο λόγο συγκεντρώνεται στις ρίζες και ελάχιστα μετατοπίζεται σε φυτικά μέρη και ιδιαίτερα στα όργανα αναπαραγωγής.

## 5. Μορφή ρύπου

Η μορφή και τα είδη του Pb ποικίλλουν ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για παράδειγμα, οι μορφές Pb αναμένεται να είναι πιο διαλυτές στα εδάφη στις άκρες του δρόμου από ό,τι στο έδαφος κοντά σε χυτήρια ή σε ορυχεία. Τα εδάφη στις άκρες των δρόμων περιέχουν υψηλότερο ποσοστό Pb σε πιο εύκολα διαλυτή μορφή προερχόμενη από τις εκπομπές των αυτοκινήτων, σε σύγκριση με τα οξείδια Pb σε εδάφη μολυσμένα από εργασίες χυτηρίων (Adriano, 2001).

### 6.1.4 Επίδραση του Μολύβδου στα φυτά

Ο μόλυβδος στα φυτά προέρχεται από το μητρικό υλικό αλλά και από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων Pb στα φυτά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Ο μόλυβδος εμφανίζεται φυσιολογικά σε όλα τα φυτά, όμως δεν υπάρχουν αποδείξεις ακόμη ότι παίζει κάποιο ουσιαστικό ρόλο στο μεταβολισμό τους (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Η βιοδιαθεσιμότητα του Pb για τα φυτά είναι περιορισμένη, αλλά μπορεί να ενισχυθεί από το μειωμένο pH του εδάφους, την οργανική ύλη και τα ανόργανα κolloειδή, οξείδια του σιδήρου και την περιεκτικότητα σε φώσφορο. Η ικανότητα δέσμευσης και ανταλλαγής των εδαφών είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας του Pb στα φυτά.

Λόγω της ισχυρής σχέσης του Pb με την οργανική ουσία του εδάφους, ο Pb δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα σε γεωργικά εδάφη. Ακόμη και σε βαριά λασπώδη εδάφη, ο Pb δεν θα πρέπει να είναι πρόβλημα λόγω της οργανικής ουσίας και των άλλων συστατικών (Adriano, 2001).

Η τοξικότητα του μολύβδου δεν εξαρτάται μόνο από τη συνολική συγκέντρωση του αλλά και από την μορφή του. Η αντίσταση του φυτού ποικίλει και έχει μεγάλη σημασία. Τα επίπεδα φυτοτοξικότητας του Pb στο έδαφος δεν είναι εύκολο να αξιολογηθούν, αλλά είναι γενικά αποδεκτό ότι συγκέντρωση που κυμαίνεται από 100 έως 500 mg kg<sup>-1</sup> θεωρείται μεγάλη. Τα συμπτώματα τοξικότητας του Pb στα φυτά είναι σκούρα πράσινα φύλλα, μαρασμός στα μεγάλα φύλλα και μικρές καφέ ρίζες (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



Εκτός από τις γεωργικές πρακτικές, τα φυτά μπορούν να έχουν ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου σε παλαιά ορυχεία εξόρυξης και τήξης μετάλλων. Σε αυτήν την περίπτωση, η φυτοτοξικότητα από τα μέταλλα μπορεί να εμφανιστεί σε περιοχές με εκπομπές SO<sub>x</sub> προκαλώντας μεγαλύτερη διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα του Pb (Dudka and Adriano, 1997). Η οξειδωση του σιδηροπυρίτη που βρίσκεται στα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας μπορεί να ανυψώσει την οξύτητα του εδάφους που προκαλεί παρόμοια αποτελέσματα με τα SO<sub>x</sub> (Adriano, 2001).

#### 6.1.5 Επίδραση του Μόλυβδου στον Άνθρωπο

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε αφθονία στους ιστούς των θηλαστικών και κυμαίνεται από 0,2 έως 4,8 mg kg<sup>-1</sup> (η χαμηλότερη στους μύες και η υψηλότερη στο ήπαρ και τους νεφρούς).

Η οδός έκθεσης του Pb στον πληθυσμό είναι από τα τρόφιμα, το νερό και τον αέρα. Η εισπνοή του Pb αποτελεί τον κυριότερο τρόπο για τους εργαζόμενους διαφόρων κλάδων, ιδίως των ατόμων που εργάζονται σε Pb-Zn χυτήρια και ορυχεία. Η παγκόσμια μέση πρόσληψη διατροφής Pb από ενήλικες έχει εκτιμηθεί στα 440 μg d<sup>-1</sup>. Τα παιδιά απορροφούν και διατηρούν περισσότερο τον Pb, λόγω των φυσιολογικών και μεταβολικών διαφορών. Τα μικρά παιδιά μπορούν να απορροφήσουν μέχρι και το 50% του Pb από τη διατροφή ενώ ένας ενήλικας παίρνει μόνο το 10% περίπου (WHO, 1995). Η απορρόφηση του μολύβδου από τον άνθρωπο είναι συνάρτηση και της μορφής του Pb και του είδους της διατροφής (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Ο ρυθμός με τον οποίο ο Pb απορροφάται εξαρτάται από την χημική και φυσική του μορφή και τα χαρακτηριστικά του εκτεθειμένου ατόμου (διατροφική κατάσταση και ηλικία). Ο εισπνεόμενος Pb που κατατίθεται στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα απορροφάται πλήρως. Το ποσό του Pb που απορροφάται από τη γαστρεντερική οδό των ενηλίκων είναι συνήθως το 10 - 15% του συνολικού ποσού που προσλαμβάνεται. Η ποσότητα που απορροφάται αυξάνεται σημαντικά υπό συνθήκες έλλειψης Fe και Ca. Λόγω της κινητικότητας του Pb στον οργανισμό, μπορεί να χρειαστούν αρκετοί μήνες ή μερικές φορές και χρόνια για να επιτευχθεί σημαντική πτώση του επιπέδου του Pb στο αίμα ενός ατόμου, ακόμη και μετά την πλήρη απομάκρυνση από την πηγή έκθεσης (Adriano, 2001).

Ο Pb που απορροφάται, διανέμεται στο αίμα, στους μαλακούς ιστούς και ειδικότερα στα οστά, συμπεριλαμβανομένων και των δοντιών. Το ανθρώπινο σώμα δεν μπορεί να ξεχωρίσει τον Pb από το Ca. Ως εκ τούτου, η πλειοψηφία του Pb είναι αποθηκευμένη στα οστά και τα δόντια. Η υπέρβαση του Pb μπορεί να προκαλέσει πολλές επιπτώσεις στην υγεία:

- βλάβη στο νευρικό σύστημα
- αναστολή του σχηματισμού του αίματος
- βλάβη στα νεφρά
- αναιμία
- διαταραγμένη ψυχική ανάπτυξη των μικρών παιδιών
- καρκινογένεση και γονιδιατοξικότητα
- μειωμένη αναπαραγωγικότητα (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007)

Έχει αναφερθεί ότι οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα παραμένουν, ακόμη και όταν τα επίπεδα Pb στο αίμα επανέλθουν στο φυσιολογικό. Αν και δεν υπάρχει οριακή τιμή, έχει προκύψει από έρευνες ότι η τοξικότητα Pb μπορεί να συμβεί σε επίπεδα των 100-150  $\mu\text{g l}^{-1}$  ή ακόμη λιγότερο (ATSDR, 1988).

Το σώμα συσσωρεύει το μέταλλο αυτό, κατά τη διάρκεια της ζωής του και το απελευθερώνει αργά, έτσι ώστε ακόμη και μικρές δόσεις με την πάροδο του χρόνου μπορούν να προκαλέσουν δηλητηρίαση. Η συνολική επιβάρυνση του οργανισμού σε Pb σχετίζεται με τον κίνδυνο ανεπιθύμητων επιδράσεων. Η τοξικότητα Pb στην παιδική ηλικία μπορεί να έχει μόνιμες συνέπειες. Μια μελέτη έδειξε ότι οι βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα που προέκυψαν ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε Pb σε παιδιά ηλικίας 2 ετών, προκάλεσαν ελλείψεις στην νευρολογική ανάπτυξη, αλλά και σε χαμηλότερες τιμές IQ. Σε μία άλλη μελέτη, που μετρήθηκε η συνολική επιβάρυνση του οργανισμού σε παιδιά δημοτικού σχολείου με υψηλά επίπεδα μόλυβδου στα δόντια, αλλά χωρίς γνωστό ιστορικό δηλητηρίασης από Pb, είχαν προβλήματα σε τεστ νοημοσύνης, την ομιλία, την επεξεργασία της γλώσσας, την προσοχή και την απόδοση στην τάξη σε σχέση με παιδιά με χαμηλότερα επίπεδα Pb (Adriano, 2001).

## 6.2 ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε το 1817. Είναι ένα μαλακό, όλκιμο, ηλεκτροθετικό μέταλλο με ατομικό βάρος 112,4, πυκνότητα  $8,64 \text{ g cm}^{-3}$  και σημείο τήξης στους  $321^\circ\text{C}$ . Είναι ένα μέταλλο μετάβασης στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα και είναι παρόμοιο στην εμφάνιση με τον ψευδάργυρο. Το κάδμιο, δεν έχει καθορισμένη γεύση ή οσμή και συνήθως συνδέεται με τον ψευδάργυρο. Είναι σχεδόν πάντα δισθενές σε όλες τις σταθερές ενώσεις και τα ιόντα του είναι άχρωμα. Τα ιόντα καδμίου σχηματίζουν αδιάλυτες συνήθως ένυδρες ενώσεις, με ανθρακικά, φωσφορικά και οξαλικά άλατα και σιδηροκυανιούχα. Γενικά, το μέταλλο παραμένει έντονα δεσμευμένο με άλλες ενώσεις στο έδαφος και το νερό (WHO, 1992).

### 6.2.1 Το Κάδμιο στη Φύση

Το κάδμιο είναι ευρέως διασπαρμένο στο περιβάλλον. Στη φύση υπάρχει στο στάδιο οξειδωσης II. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου προκύπτουν σε ορισμένα θειούχα μεταλλεύματα αλλά και σε πολλά εδάφη, πετρώματα και σε ανόργανα λιπάσματα περιέχεται κάποια ποσότητα. Μεταξύ των πυριγενών πετρωμάτων υπάρχει μικρή διαφορά στην συγκέντρωση Cd. Ανάμεσα στα ιζηματογενή πετρώματα, οι ανθρακικοί σχιστόλιθοι που έχουν συσταθεί υπό αναγωγικές συνθήκες, περιέχουν το περισσότερο Cd. Η αναλογία Zn / Cd στα πετρώματα είναι περίπου 250. Η μέση συγκέντρωση καδμίου στον φλοιό της Γης είναι 0,15 έως 0,20 ppm.

Οι πηγές του καδμίου στο περιβάλλον είναι από φωσφορικά λιπάσματα, από μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, λυματολάσπη και ατμοσφαιρική εναπόθεση. Με την ευρεία χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, η πηγή αυτή μπορεί ενδεχομένως να συμβάλει στη μόλυνση των αροτραίων εδαφών με Cd. Εξαιτίας του μεγάλου όγκου του Cd που προέρχεται από τα λιπάσματα αυτά, προκύπτει πρόβλημα με τη μόλυνση της τροφικής αλυσίδας από τη μακροχρόνια συσσώρευση του εν λόγω στοιχείου στο έδαφος (Adriano, 2001).

Επίσης, σύμφωνα με την ηλεκτρονική διαμόρφωση και από τις τιμές  $1^{\text{ου}}$ ,  $2^{\text{ου}}$  και  $3^{\text{ου}}$  δυναμικού ιονισμού, το κάδμιο υποκαθιστά τον Zn στον κρύσταλλο του σφαλερίτη (ZnS) και δίνει μικτούς κρυστάλλους. Κατά την διαδικασία της μεταλλουργίας των μικτών θειούχων μολύβδου, ψευδαργύρου και σιδήρου στο στάδιο του εμπλουτισμού δια της μεθόδου της επίπλευσης (flotation) απομακρύνεται ο σφαλερίτης, ο οποίος αποχωρίζεται σε λεπτοκοκκώδη διαμερισμό και τα ρευστά χημικά διαλύματα οδηγούνται σε λεκάνες διαδοχικών καθιζήσεων των αποβλήτων (τέλματα).

Έτσι, εμπλουτίζονται οι χώροι αυτοί σε Cd αφού το στοιχείο αυτό υπάρχει έστω και σε μικρές ποσότητες στον κρύσταλλο του σφαλερίτη υποκαθιστώντας τον Zn. Όπως είναι αναμενόμενο στα εδάφη των περιοχών αυτών έχουμε δύο στοιχεία (Zn, Cd) που συσχετίζονται πολύ καλά με γραμμική σχέση. Αυτό επαληθεύτηκε και σε περιοχές της Λαυρεωτικής. Εκτός από τις περιοχές των λεκανών καθίζησης όμως έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις του καδμίου και του ψευδαργύρου και σε εδάφη άλλων περιοχών της Λαυρεωτικής σε διάφορες άλλες μορφές (ολικές, ανταλλάξιμες και βιοδιαθέσιμες). Αξιοσημείωτο πάντως είναι ότι σε μερικές περιπτώσεις εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις του Cd με άλλα μέταλλα του συμπλέγματος των μικτών θειούχων και μάλιστα με τον Pb, ιδίως δε στην ανταλλάξιμη μορφή τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα δύο αυτά μέταλλα δείχνουν να έχουν σημαντική συσχέτιση (Μούσουλος, 1976, Τοσσίδης, 1998, Καραγιαννίδης, 1986).

Επίσης, η μόλυνση των ποταμών και των χειμάρρων με Cd από υγρά απόβλητα και εξορυκτικές δραστηριότητες μπορούν να επηρεάσουν μεγάλες περιοχές και μπορεί να ταλαιπωρούν εκατοντάδες κατοίκους. Τέλος, οι πρωτογενείς πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης που εκπέμπουν Cd κατατάσσονται ως εξής: χυτήρια > καύση πλαστικών υλών και χρωστικών ουσιών που περιέχουν Cd > ορυκτά καύσιμα > εργοστάσια χάλυβα > μεταλλουργία. Άλλες πηγές της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης Cd προέρχονται από την καύση του άνθρακα, το πετρέλαιο, το χαρτί και τα αστικά οργανικά σκουπίδια. Περιοχές κοντά σε δρόμους, σε λάδια κινητήρων και ελαστικά οχημάτων είναι πηγές Cd και άλλων μετάλλων (Adriano, 2001).

### 6.2.2 Παραγωγή και χρήση

Η παγκόσμια παραγωγή Cd το 2000 ήταν 19,2 kt, και το 2003 10,8 kt (USGS, 2004, WMSY, 2004). Το κάδμιο παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν στην εξόρυξη και διύλιση του ψευδάργυρου. Συνεπώς, η παραγωγή του εξαρτάται περισσότερο από την παραγωγή Zn παρά από την ζήτηση του Cd. Σε γενικές γραμμές, 3 κιλά Cd παράγονται από ένα τόνο παραγωγής Zn. Το κάδμιο επίσης ανακτάται από ανακυκλωμένα υλικά, όπως οι Zn-Cd μπαταρίες (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Οι σημαντικότερες χρήσεις του Cd είναι σε κράματα, σε επιμεταλώσεις (βιομηχανία αυτοκινήτων), σε χρωστικές, ως σταθεροποιητές για τα πλαστικά πολυβινυλίου και στις μπαταρίες (επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd). Επίσης, περιέχονται σημαντικές ποσότητες Cd ως πρόσμειξη στον Zn στα γαλβανισμένα μέταλλα.

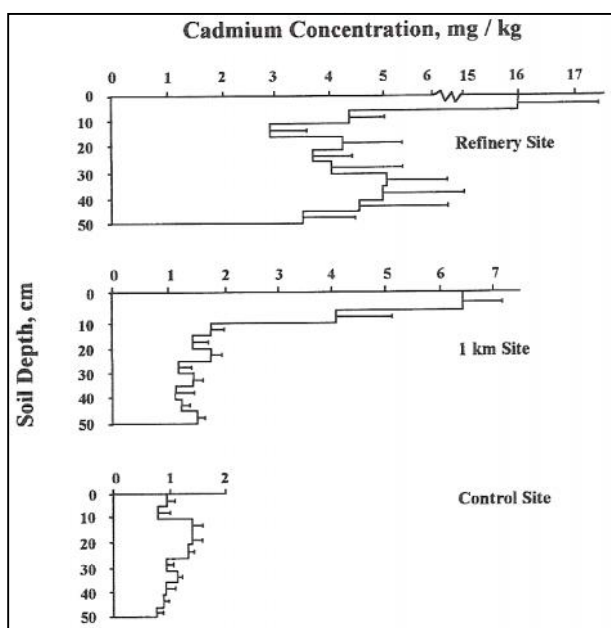
Κατά συνέπεια, το Cd μπορεί να βρεθεί σε μια ευρεία ποικιλία καταναλωτικών αγαθών καθώς και σχεδόν σε όλα τα νοικοκυριά και τις βιομηχανίες σε προϊόντα που περιέχουν κάποια ποσότητα καδμίου. Επίσης, χρησιμοποιείται στη φωτογραφία, λιθογραφία, χαρακτηριστική διαδικασία, αποξήρανσης καουτσούκ και ως μυκητοκτόνο κυρίως στα γήπεδα γκολφ (Adriano, 2001).

### 6.2.3 Επίδραση του καδμίου στα εδάφη

Στα εδάφη, η συγκέντρωση του Cd επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα που βρίσκεται στο μητρικό υλικό. Γενικά τα εδάφη που προέρχονται από πυριγενή πετρώματα, περιέχουν λιγότερο Cd (<0,10 έως 0,30 ppm), τα εδάφη που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα περιέχουν μέτριες ποσότητες (0,10 έως 1,0 ppm), ενώ τα εδάφη που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν το μεγαλύτερο ποσό Cd (0,30 έως 11 ppm).

Έχει γίνει φανερό ότι αν και οι συγκεντρώσεις Cd σε μη μολυσμένα εδάφη είναι τυπικά <1 ppm, τα επίπεδα στο έδαφος μπορεί να είναι σημαντικά αυξημένα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, είτε λόγω της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Cd (Adriano, 2001).

Το κάδμιο είναι κατά κανόνα αρκετά ακίνητο στο εδαφικό προφίλ. Τα μολυσμένα εδάφη καταδεικνύουν επίσης τη γενική ακινησία του Cd στο εδαφικό προφίλ. Εδάφη που έχουν μολυνθεί από τη σύντηξη μετάλλων έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις Cd ήταν κοντά στις παρελθοντικές συγκεντρώσεις, σε βάθος περίπου 30 έως 40 cm.



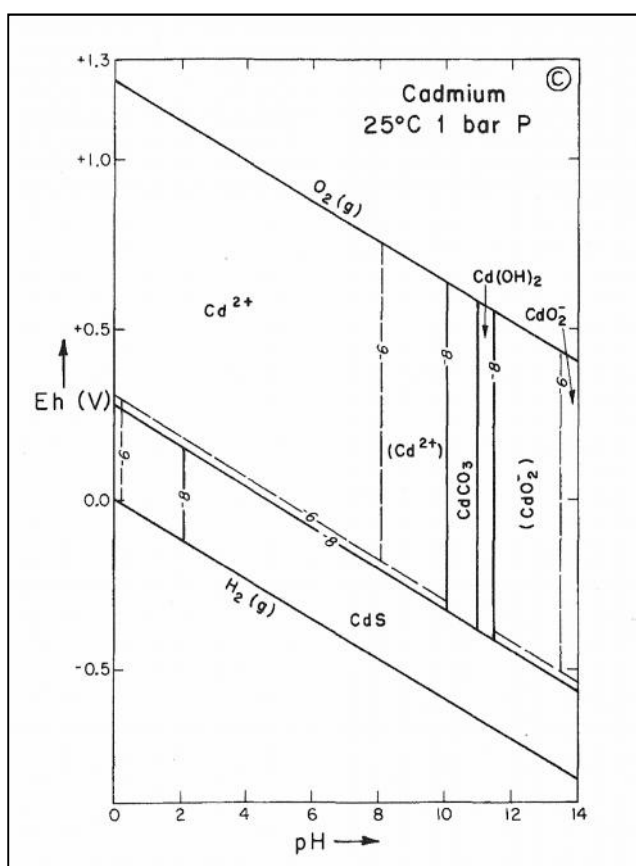
Τέλος, σε εδάφη με σημαντική ρύπανση, όπως το έδαφος κοντά σε διυλιστήριο χαλκού δείχνουν σημαντική μετακίνηση του Cd πέρα από το βάθος των 50cm (σχήμα 2) (Adriano, 2001).

Σχήμα 2. Κατανομή του Cd στο εδαφικό προφίλ α)σε διυλιστήριο χαλκού, β)σε απόσταση ενός χιλιομέτρου και γ)στις θέσεις ελέγχου (Hunter et.al., 1987 a, b, c).

Στα περισσότερα εδάφη, το 99% του Cd συνδέεται με τα κolloειδή του εδάφους και έτσι μεγάλο ποσοστό συναντάται στο εδαφικό διάλυμα. Το κάδμιο μπορεί να σχηματίσει διάφορους τύπους σύνθετων ιόντων και οργανικών χηλικών συμπλόκων (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Αρκετά χημικά εκχυλίσματα έχουν δοκιμαστεί ώστε να παρέχουν έναν δείκτη διαθεσιμότητας στα φυτά ή επαναφοράς του Cd από τα εδάφη. Αυτά περιλαμβάνουν ασθενή οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις. Επειδή η αποτελεσματικότητα και η πρόβλεψη ενός δεδομένου εκχυλιστικού μέσου μπορεί να επηρεάζονται έντονα από το έδαφος και τους παράγοντες των φυτών, δεν συνιστάται κάποιο συγκεκριμένο αποκλειστικά για το Cd (Adriano, 2001).

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός των συμπλοκών είναι σημαντικές για την κινητικότητα του Cd στο έδαφος. Ο Lamy εξήγησε ότι από το pH (4,4 - 7,0) εξαρτάται η προσροφητική ικανότητα του Cd και αφορά τον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των πρωτονίων για την προσρόφηση με τα στοιχεία του εδάφους (διάγραμμα 6). Αύξηση του pH έχει αποτέλεσμα την αυξημένη προσρόφηση του Cd στο χουμικό υλικό. Η καθίζηση του Cd μπορεί να συμβεί σε  $Cd^{2+}$  υπό αλκαλικές συνθήκες (pH > 7.0) (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



Διάγραμμα 6. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το κάδμιο (Brookins, 1985).

Η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα του Cd στα φυτά σε υγρά εδάφη διαφέρουν από εκείνη των στεγνών εδαφών. Το μέταλλο διατηρείται σε υγρά εδάφη και είναι διαθέσιμο στα φυτά υπό ξηρές συνθήκες. Επίσης, το κάδμιο είναι πολύ κινητικό σε οξειδωτικές συνθήκες. Ωστόσο, έχει αναφερθεί μεγάλη κινητικότητα του Cd σε αναγωγικές συνθήκες, με την παρουσία υδροθείου και  $\text{pH} > 5$  (Kabata-Pendias and Sadurski 2004).

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, έχει καταστεί προφανές ότι το Cd από μεταλλουργικές δραστηριότητες (εξόρυξη / τήξη) είναι πιθανό να είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμο στους οργανισμούς από την ποσότητα Cd σε σχετικά υγιή εδάφη. Αυτό δείχνει ότι τα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές, είναι δυνητικά πιο βιοδιαθέσιμα.

Η προσρόφηση είναι ο λειτουργικός μηχανισμός της αντίδρασης του Cd σε χαμηλές συγκεντρώσεις με το έδαφος. Εκτός από την προσρόφηση, η καθίζηση μπορεί να διαδραματίσει επίσης σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των επιπέδων καδμίου στα εδάφη. Αρκετοί παράγοντες μπορεί να επηρεάζουν το βαθμό με τον οποίο απορροφάται το Cd στις ειδικές επιφάνειες του εδάφους. Εκτός από το pH, η ιοντική ισχύς και τα ανταλλάξιμα κατιόντα, επηρεάζουν την προσρόφηση του Cd.

Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων, μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση του Cd στα εδάφη. Τα δισθενή  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  ή  $\text{H}^+$  που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα μπορούν να ανταγωνιστούν αποτελεσματικά το Cd στις θέσεις προσρόφησης ή μπορεί να ελευθερώσουν το Cd στο έδαφος (Adriano, 2001).

#### 6.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου

Οι πρωταρχικοί παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου στα εδάφη είναι το pH, η οργανική ουσία, η συγκέντρωση και ο τύπος του Cd, η υφή του εδάφους και η αλατότητα (Adriano, 2001).

##### 1. pH

Το pH είναι η σημαντικότερη ιδιότητα του εδάφους που καθορίζει την βιοδιαθεσιμότητα του Cd στα φυτά. Συνεπώς, συνιστάται το pH του εδάφους να διατηρείται σε τιμές 6,5 ή μεγαλύτερες στις περιοχές που εισέρχονται υλικά τα οποία περιέχουν κάδμιο. Σε γενικές γραμμές, η απορρόφηση του Cd από τα φυτά σχεδόν πάντα αυξάνεται με την μείωση του pH.

Η υψηλή κινητικότητα του καδμίου αποδίδεται στο ότι το κατιόν  $\text{Cd}^{2+}$  δεν δεσμεύεται ισχυρώς από την οργανική ουσία, την άργιλο και τα οξειδία όταν το pH είναι κάτω από 6 (McBride, 1994). Η απορρόφηση του από τα φυτά είναι συνήθως υψηλότερη σε όξινα εδάφη από ότι σε αλκαλικά ή ασβεστολιθικά.

Αυξάνοντας το pH, εκτός από την μειωμένη διαλυτότητα του καδμίου στα εδάφη (που συνδέεται με το σχηματισμό ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων), αυξάνεται και το pH του εδαφικού διαλύματος, που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων υδρόλυσης που έχουν διαφορετική συγγένεια με τις περιοχές προσρόφησης. Η υδρόλυση του  $\text{Cd}^{2+}$  μπορεί να είναι σημαντική σε  $\text{pH}=8$ . Έτσι, η μείωση της πρόσληψης Cd στο φυτό με την αύξηση του pH, οφείλεται στην μειωμένη διαλυτότητα του καδμίου, στις αλλαγές στην πρόσληψη των ιόντων καθώς και στη μεταφορά στο φυτό. Στην περίπτωση των εδαφών που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες  $\text{Ca}^{2+}$ , η διαφορά θεωρείται ότι οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Cd}^{2+}$  στην επιφάνεια της ρίζας ή αλληλεπίδραση εντός του φυτού.

## 2. Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι μια καθαρή έκφραση της ποσότητας και του τύπου της οργανικής ουσίας, της υφής του εδάφους και των μετάλλων. Όσο υψηλότερη είναι η περιεχόμενη οργανική ουσία, τόσο μεγαλύτερη είναι η ΙΑΚ.

Έτσι, η ΙΑΚ μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του Cd από το έδαφος. Η ΙΑΚ είναι πιο σημαντική από την οργανική ουσία στην προσρόφηση του Cd, διότι η ρυθμιστική ικανότητα του pH των εδαφών, αυξάνεται με την ΙΑΚ. Επίσης, η πιθανότητα για την αύξηση της απορρόφησης Cd από τα φυτά σε όξινα εδάφη είναι μικρότερη σε εδάφη με υψηλή ΙΑΚ από ό,τι σε εκείνα με χαμηλή ΙΑΚ (Adriano, 2001).

## 3. Οργανική ουσία

Η παρουσία της οργανικής ουσίας σε εδάφη και ιζήματα επηρεάζει τις βιογεωχημικές διεργασίες σε αυτά τα συστήματα. Στην πραγματικότητα, οι χουμικές ουσίες θεωρούνται τα σημαντικότερα απορροφητικά μέσα για το Cd στα ιζήματα.

Ένας τρόπος που η οργανική ουσία προσροφά τα μεταλλικά ιόντα είναι από το μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων, καθιστώντας τα λιγότερο ευκίνητα, ως εκ τούτου και λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Η ικανότητα προσρόφησης της οργανικής ουσίας στο Cd, γίνεται κυρίως μέσω της ΙΑΚ παρά της χηλικής ικανότητας. Ο χούμος του εδάφους



έχει την χηλική ικανότητα, καθώς και ορισμένα μέταλλα έχουν την τάση να συνδυάζονται με ορισμένες ομάδες χηλικών ενώσεων. Έτσι τα οργανικά σύμπλοκα  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  είναι πολύ πιο σταθερά από αυτά του  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### 4. Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Αποτελέσματα έδειξαν ότι σε πλημμυρικά καθεστώτα η διαλυτότητα του καδμίου είναι πολύ μειωμένη. Αυτή η συμπεριφορά του Cd οφείλεται στο σχηματισμό του CdS σε στερεά φάση, σε χαμηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Επίσης σε χαμηλό Eh και υψηλές συνθήκες pH, η προσρόφηση του Cd από άμορφα υδροξείδια των Fe και Mn, μπορεί να είναι σημαντική.

#### 5. Χημικοί τύποι καδμίου

Στο έδαφος, η βιοδιαθεσιμότητα του Cd στα φυτά μπορεί να επηρεαστεί από την κατάσταση ισορροπίας στερεής και υγρής φάσης του  $\text{Cd}^{2+}$  και την έκταση των συμπλόκων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο εδαφικό διάλυμα. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι συνήθως, ισχυρώς ενωμένα μέταλλα είναι λιγότερο τοξικά για τους οργανισμούς από τα μη ισχυρά, τα οποία με τη σειρά τους, είναι λιγότερο τοξικά από τα ελεύθερα ιόντα.

#### 6. Φυτικά είδη, ποικιλίες και μέρη του φυτού

Το φυτικό είδος ασκεί έντονες διαφοροποιήσεις όσον αφορά την πρόσληψη Cd, την συσσώρευση του και την ανοχή από τα φυτά. Επίσης, η σωστή επιλογή της ποικιλίας, είναι πολύ σημαντική για τη διαχείριση των επιπέδων Cd στις καλλιέργειες. Τέλος, εξαιτίας της γενετικής ποικιλότητας μεταξύ των ποικιλιών μέσα σε ένα φυτικό είδος, οι διαφορές στη διάδοση του Cd και στη συσσώρευση στα διάφορα μέρη του φυτού παρατηρήθηκε σε αρκετές καλλιέργειες. Τα ποσοστά συγκέντρωσης Cd μέσα σε ένα φυτό μπορεί να γενικευθούν ως εξής: ρίζες >βασικό στέλεχος, βλαστοί (βλαστοί > φύλλα)> σιτηρά (ή φρούτα).

#### 7. Άλλοι παράγοντες

Η αύξηση της θερμοκρασίας στο έδαφος, είναι επίσης γνωστή για την ενίσχυση της απορρόφησης Cd από τα φυτά. Το είδος του εδάφους, καθώς και η ορυκτολογική σύσταση της αργίλου μπορεί επίσης να επηρεάσει τη προσρόφηση του Cd από το έδαφος. Υψηλότερη προσροφητική ικανότητα ευνοείται από εδάφη με λεπτή υφή ή

εδάφη πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία. Όταν το κλάσμα της αργίλου κυριαρχείται από 2:1 πυριτικά ορυκτά, όπως ο μοντμοριλλονίτης, η προσροφητική ικανότητα μπορεί να αναμένεται να είναι υψηλότερη από ότι όταν το κυρίαρχο ορυκτό είναι τύπου 1:1, όπως ο καολινίτης. Εξαιρούνται όμως, τα εδάφη που είναι πλούσια σε οργανική ουσία και σε οξείδια του Fe και Mn, όπου αναμένεται μεγαλύτερη συγγένεια με το Cd, ακόμη και στην παρουσία 1:1 πυριτικών ορυκτών (Adriano, 2001).

#### 6.2.5 Επίδραση του καδμίου στα φυτά

Τα φυτά δεν έχουν μεταβολικές ανάγκες ως προς το Cd. Ωστόσο, η σχετικώς εύκολη πρόσβαση του στα φυτά αποκαλύπτει έναν σοβαρό κίνδυνο για την υγεία. Η συγκέντρωση του σε τρόφιμα, ιδίως στα φυτά που χρησιμοποιούνται για ζωοτροφές, προκαλεί μεγάλη ανησυχία. Το περιεχόμενο του Cd στα βρώσιμα φυτά ποικίλει από 5-400  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

Υπάρχει μια γενική αποδοχή, εδώ και πολλά χρόνια, ότι η αύξηση της διαλυτότητας και ως εκ τούτου και η διαθεσιμότητα των μετάλλων συμβαδίζει με τη μείωση του pH του εδάφους που επηρεάζει την συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό διάλυμα. Συνεπώς, η σύνθεση του εδαφικού διαλύματος είναι ένας καλός δείκτης για τη συγκέντρωση του Cd στα φυτά.

Οι αλληλεπιδράσεις του Cd με άλλα στοιχεία έχουν μεγάλο αντίκτυπο στην προσρόφηση του από τα φυτά και την γενικότερη πορεία του. Η πιο σημαντική είναι η αλληλεπίδραση του Cd με τον Zn. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι δεν υπάρχει καμία επίδραση στην αναστολή της συσσώρευσης Cd από φυτά λόγω της αύξησης του Zn στις οδούς ανάπτυξης. Μόνο όταν υπάρχει έλλειψη Zn σε ένα φυτό, αυξάνοντας την ποσότητα του Zn, μειώνεται η συσσώρευση Cd στα διάφορα όργανα των φυτών (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Υπό κανονικές συνθήκες, τα φυτά λαμβάνουν μόνο μικρές ποσότητες Cd από το έδαφος. Το ποσοστό της απορρόφησης επηρεάζεται από παράγοντες του εδάφους, την λίπανση, τις καιρικές συνθήκες και άλλους παράγοντες. Οι παράγοντες που αφορούν το φυτό όπως το είδος και ο γονότυπος, επηρεάζουν επίσης τη συνολική πρόσληψη. Εκτός από αυτούς τους παράγοντες, το επίπεδο του Cd στις οδούς θρέψης επηρεάζει γενικά την πρόσληψη. Ως εκ τούτου υπάρχει γενική αποδοχή ότι πάνω από ένα όριο υπάρχει μια θετική, σχεδόν γραμμική συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων της προστιθέμενης ποσότητας Cd με τις συγκεντρώσεις στους φυτικούς ιστούς.

Η βιοδιαθέσιμη ποσότητα του καδμίου στα φυτά μέσω του εδάφους, είναι γνωστό πως προκαλεί τοξικότητα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα μέταλλα, όπως ο Zn, Pb, Cu. Η φυτοτοξικότητα αυτή, έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από τα φυτικά είδη καθώς και από τη συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό μέσο.

Τα συμπτώματα τοξικότητας σε καλλιέργειες σε γενικές γραμμές, μοιάζουν με την χλώρωση Fe. Εκτός από την χλώρωση, τα φυτά μπορούν να εμφανίζουν νέκρωση, μαρασμό, κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα των φύλλων και γενικά μείωση της ανάπτυξης – νανισμός (Adriano, 2001).

#### 6.2.6 Επίδραση του καδμίου στον άνθρωπο

Η έκθεση του ανθρώπου σε χαμηλά επίπεδα επέρχεται ως αποτέλεσμα φυσικών διαδικασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως στα ορυχεία, στην καύση ορυκτών καυσίμων και κατά την βιομηχανική χρήση. Για τη βιολογική παρακολούθηση της περιβαλλοντικής έκθεσης, το κάδμιο μετράται στο αίμα και στα ούρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι καπνιστές έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις καδμίου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του καπνού σε κάδμιο (Selinus et al, 2005).

Το περιεχόμενο του Cd στους ιστούς των θηλαστικών κυμαίνεται από 0,06-1300 mg kg<sup>-1</sup>. Το κάδμιο είναι ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα για τον άνθρωπο και μπορεί να διαταράξει τη λειτουργία διαφόρων ενζύμων της SH-ομάδας η οποία οδηγεί σε αλλαγές στις πρωτεΐνες. Το 1960 στην Ιαπωνία, η λεγόμενη νόσος Itai-Itai αύξησε την προσοχή στην περιβαλλοντική ρύπανση Cd και τις επιπτώσεις του στην υγεία. Η ασθένεια Itai-Itai είχε επέλθει λόγω της εκροής υπολειμμάτων Cd από την εξόρυξη κοντά σε ορυζώνες. Έτσι, το κάδμιο μέσω της βρώσης του ρυζιού, κατέληξε στον άνθρωπο (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Η είσοδος και η βιοσυσσωρευση του Cd στον άνθρωπο επηρεάζεται από εδαφικούς παράγοντες (τύπος εδάφους, αλατότητα), παράγοντες των φυτών (είδος, ποικιλία, μέρος του φυτού), την χημική μορφή και τον τύπο του Cd, τα ζώα, αλληλεπιδράσεις του καδμίου με άλλα στοιχεία αλλά και από τις γεωπονικές πρακτικές διαχείρισης. Υπάρχουν τέσσερις βασικές πηγές Cd που θα μπορούσαν να μολύνουν τα τρόφιμα: η γεωργική τεχνολογία (φυτοφάρμακα, φωσφορικά λιπάσματα, ιλύ καθαρισμού λυμάτων), η βιομηχανική ρύπανση, οι γεωλογικές πηγές, και η επεξεργασία τροφίμων (πρόσθετα τροφίμων, φυσική και χημική επαφή με τον εξοπλισμό και σκεύη).

Οι κύριες τοξικές επιδράσεις της περίσσειας Cd στους ανθρώπους σχετίζονται με: νεφρική βλάβη, υπέρταση, εμφύσημα, καρκινογόνες αλλαγές κυρίως των νεφρών και του προστάτη, σκελετικές παραμορφώσεις που οφείλονται σε διαταραχή του μεταβολισμού του Ca, της βιταμίνης D, το κολλαγόνο και την εκφύλιση των οστών, όπως η οστεοπόρωση, οι οποίες εκδηλώνονται αργά από σοβαρή δηλητηρίαση Cd. Ακόμη και χρόνια έκθεση χαμηλού επιπέδου στο Cd μπορεί να προκαλέσει την απώλεια ασβεστίου μέσω των ούρων. Άλλες επιπτώσεις που έχουν σημειωθεί από χρόνια έκθεση σε Cd σε ανθρώπους αφορούν τους πνεύμονες, συμπεριλαμβανομένων βρογχολίτιδα και εμφύσημα (Adriano, 2001).

Η συγκέντρωση του Cd στην ατμόσφαιρα δεν φαίνεται να συνιστά σοβαρή απειλή για τον άνθρωπο, εκτός και εάν ζει κοντά σε ένα χυτήριο ψευδαργύρου - μολύβδου. Επίσης, οι γιατροί ανησυχούν για την έκθεση Cd σε μεταλλουργεία Pb-Zn, σε εργοστάσια μπαταρίας Ni-Cd ή άλλα εργοστάσια που χρησιμοποιούν ενώσεις Cd, ιδίως υπό συνθήκες θέρμανσης. Στα άτομα αυτά μπορεί να δημιουργηθούν υψηλά επίπεδα Cd στο ήπαρ με την πάροδο του χρόνου (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Η επιτροπή εμπειρογνομόνων FAO / WHO πρότειναν την αποδεκτή λήψη Cd να ανέρχεται σε περίπου  $70 \mu\text{g Cd d}^{-1}$  (WHO 1992).

### 6.3 ΝΙΚΕΛΙΟ

Το νικέλιο με ατομικό αριθμό 28 ανήκει στην ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος 8,9 και σημείο τήξης στους 1453°C. Πρόκειται για ένα σκληρό, εύπλαστο, σιδηρομαγνητικό μέταλλο που διατηρεί υψηλή λάμψη και είναι σχετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά είναι διαλυτό στα αραιά διαλύματα HNO<sub>3</sub>, ελαφρώς διαλυτό στο HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και αδιάλυτο στο NH<sub>4</sub>OH. Τέλος, έχει πέντε σταθερά ισότοπα στη φύση: <sup>58</sup>Ni (68,27%), <sup>60</sup>Ni (26,10%), <sup>61</sup>Ni (1,13%), <sup>62</sup>Ni (3,59%) και <sup>64</sup>Ni (0,91%).

Το νικέλιο μετέχει σε μεγάλο ποσοστό του φλοιού της γης και είναι το 23<sup>ο</sup> πιο κοινό στοιχείο. Το μεγαλύτερο ποσοστό Ni, βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα. Ως εκ τούτου, είναι παρόν παντού στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις νικελίου ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των διαφόρων τύπων πετρωμάτων. Η άμμος έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Ni, ενώ ο περιδοτίτης (υπερβασικός) και ο σερπεντινίτης (μεταμορφωμένα) έχουν κατά μέσο όρο 2000 ppm. Έτσι, τα εδάφη που προέρχονται από σερπεντινίτη συνήθως έχουν αραιή βλάστηση, λόγω της θρεπτικής ανισορροπίας και φυτοτοξικότητας (Adriano, 2001).

Οι εκπομπές Ni σε παγκόσμιο επίπεδο από την καύση του άνθρακα υπολογίζονται να είναι περίπου 20 kt yr<sup>-1</sup>, καθώς και από προϊόντα πετρελαίου εσωτερικής καύσης εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 10 έως 40 kt yr<sup>-1</sup> (Kabata Pendias and Pendias, 1999).

#### 6.3.1 Πηγές του νικελίου στο Περιβάλλον

##### 1. Μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα

Η εξόρυξη και η τήξη των μεταλλευμάτων που φέρουν Ni, συμβάλουν ουσιαστικά στην ανακύκλωση του Ni στο περιβάλλον. Στα χυτήρια νικελίου της περιοχής Copper Cliff Coniston μεγάλα ποσά Ni απελευθερώθηκαν το 1960 και το 1970. Τα υψηλότερα επίπεδα μετάλλων στο έδαφος στην περιοχή του Sudbury βρέθηκαν σε επιφανειακά εδάφη κοντά στα χυτήρια (3000 - 5000 ppm Ni), αλλά αυξημένα επίπεδα Ni και Cu έχουν αναφερθεί σε εδάφη μέχρι και 50 χιλιόμετρα από τα χυτήρια.

##### 2. Βιομηχανικά λύματα

Η ιλύς καθαρισμού λυμάτων μπορεί να περιέχει συνολικά μέχρι και 0,5% Ni. Αυτά τα βιολογικά λύματα όταν εισέρχονται στη γη μπορούν να προκαλέσουν εμπλουτισμό του εδάφους με Ni. Μεταξύ των μετάλλων που βρίσκονται στην λυματολάσπη, ο Cu, το Ni και ο Zn θεωρούνται εκείνα που είναι πιθανότερο να προκαλέσουν φυτοτοξικότητες (Adriano, 2001).

### 6.3.2 Παραγωγή και χρήση

Η παγκόσμια παραγωγή Ni το 2000 εκτιμάται σε 1,14 εκατομμύρια τόνους και 1,2 εκατομμύρια τόνους το 2003 (WMSY, 2004, USGS, 2004), ενώ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλές βιομηχανίες. Ένα μεγάλο ποσοστό του Ni πηγαίνει στην παραγωγή ποικίλων μεταλλικών κραμάτων για αεροσκάφη και ελάσματα βιομηχανιών. Τα κράματα νικελίου είναι ανθεκτικά στην υψηλή θερμοκρασία και στην θλίψη (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Το περισσότερο Ni χρησιμοποιείται σε κράματα που είναι ισχυρά και ανθεκτικά στη διάβρωση, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας. Ο ανοξείδωτος χάλυβας συνήθως περιέχει Ni κατά 8-10%, έχουν αναφερθεί όμως ποσοστά μέχρι 30% (ATSDR, 2002α). Έτσι, το Ni βρίσκεται σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων όπως αυτοκίνητα, μπαταρίες, νομίσματα, κοσμήματα, χειρουργικά εμφυτεύματα, συσκευές κουζίνας, νεροχύτες και σκεύη. Το νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης σε κράματα, για μαγνητικά εξαρτήματα σε ηλεκτρικές συσκευές, για αντοχή στη διάβρωση ειδικά σε ναυτικές εφαρμογές, για τη θέρμανση των στοιχείων τους φούρνους και κλιβάνους. Επίσης χρησιμοποιείται σε άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως πτερύγια, εξαρτήματα του κινητήρα τζετ και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες (Adriano, 2001).

### 6.3.3 Το νικέλιο στα εδάφη

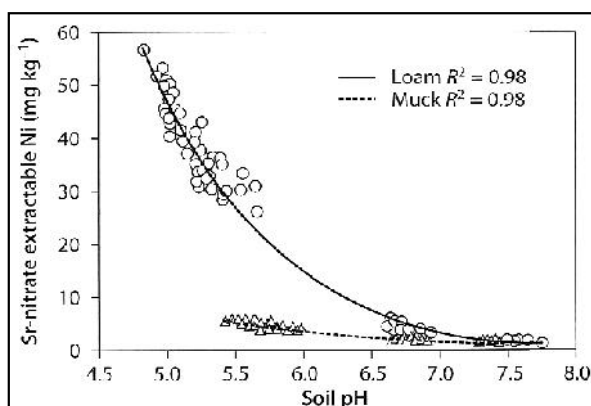
Η περιεκτικότητα του εδάφους σε Ni είναι μεταβλητή, με μέσο όρο παγκοσμίως περίπου 20 ppm. Κανονικά εδάφη περιέχουν από 5 έως 500 ppm. Σε σχέση με το Ni, τα εδάφη μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που παράγονται από ψαμμίτες, ασβεστόλιθους ή όξινα πυριγενή πετρώματα, που περιέχουν <50 ppm και στα εδάφη τα οποία προέρχονται από αργιλικά ιζήματα ή βασικά πυριγενή πετρώματα, που περιέχουν από 5 έως πάνω 500 ppm Ni. Δεν είναι ασυνήθιστο για τα εδάφη που προέρχονται από υπερβασικά πυριγενή πετρώματα να περιέχουν 5000 ppm ή περισσότερο συνολικό Ni (Adriano, 2001).

Η παρουσία του Ni στο έδαφος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του στο μητρικό υλικό. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Ni στην επιφάνεια του εδάφους αντιπροσωπεύει τις παρεμβάσεις τόσο των διεργασιών εδαφογένεσης όσο και της ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις Ni στα εδάφη σε ολόκληρο τον κόσμο κυμαίνονται σε ένα ευρύ φάσμα από 0,2 έως 450 mg kg<sup>-1</sup>. Οι φυσιολογικά αυξημένες συγκεντρώσεις Ni παρατηρούνται σε εδάφη πάνω από βασικά και ηφαιστειακά πετρώματα και

ιδιαίτερα σε εδάφη που προέρχονται από σερπεντινικά πετρώματα, όπου το Ni κυμαίνεται από 770 έως 7375 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

Το Ni στο έδαφος είναι έντονα συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe και Mn. Επίσης τα αργιλικά ορυκτά, ιδίως ο μοντμοριλονίτης, εμφανίζουν μια μεγάλη ικανότητα να δεσμεύουν το μέταλλο αυτό.

Το νικέλιο στα εδάφη είναι ελαφρώς κινητό και εμφανίζεται κυρίως σε υπολειμματικό κλάσμα. Ωστόσο, στους επιφανειακούς ορίζοντες του εδάφους το Ni παρουσιάζεται κυρίως σε δεσμευτικές οργανικές μορφές, μέρος των οποίων είναι σχετικά εύκολα υδατοδιαλυτό σε χηλικά σύμπλοκα. Η ένωση Ni με οργανικά υποστρώματα μπορεί να είναι πολύ ισχυρή και να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα του. Σε γενικές γραμμές, η κινητικότητα του Ni είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το pH του εδάφους. Αυτό αποδεικνύεται από το διάγραμμα 7 όπου αναφέρεται δραστική μείωση της εκχυλισιμότητας Ni στο εδαφικό pH πάνω από 6,5.



**Διάγραμμα 7.** Επίδραση του pH του εδάφους στην εκχύλιση Ni με 0,01M Sr(NO<sub>3</sub>) σε δύο διαφορετικά εδάφη (μάργες και οργανικά εδάφη) που έχουν μολυνθεί από τις εκπομπές ενός διυλιστηρίου Ni στο Port Colborne, στο Ontario (Siebielec and Chaney, 2006).

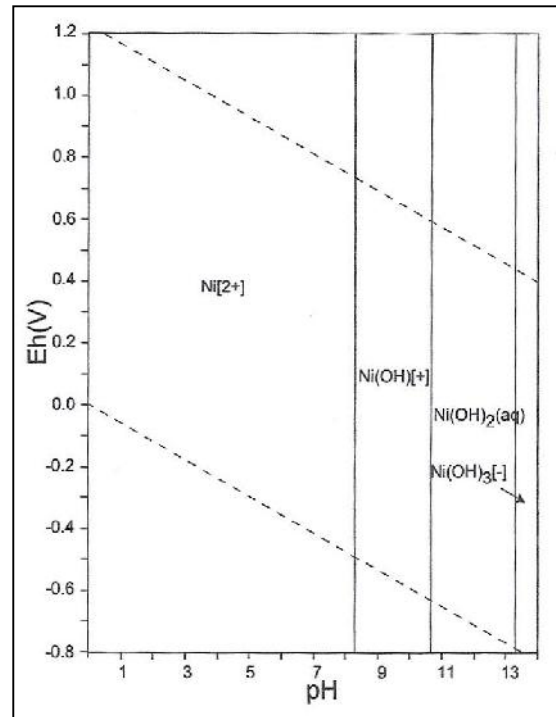
Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο εδαφικό διάλυμα διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό, από 3-150μg l<sup>-1</sup>, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Οι μορφές Ni στο εδαφικό διάλυμα ορίζονται ως εξής: κατιόντα: Ni<sup>2+</sup>, NiOH<sup>+</sup>, NiHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> και ανιόντα: HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Επίσης πολύπλοκες ενώσεις όπως το Ni(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> και NiSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, σχετικά υψηλής σταθερότητας, είναι γνωστό ότι εμφανίζονται στο εδαφικό διάλυμα (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

#### 6.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Ni

Η βιοδιαθεσιμότητα και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα, εξαρτάται από τις συνολικές ποσότητες των μετάλλων στο έδαφος, το pH του εδάφους, την ΙΑΚ, τα ένυδρα οξείδια και την υφή και ορυκτολογία του εδάφους.

## 1.pH

Η διαλυτότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα φυτά είναι γνωστό ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη με το pH. Οι επιδράσεις του pH στην χημική σύσταση του Ni στο έδαφος (διάγραμμα 8), έχουν αποδειχθεί μέσω μελετών της προσρόφησης του εδάφους, της εφαρμογής καθαρισμού λυμάτων, την ποιοτική αποκατάσταση των σερπεντινικών εδαφών καθώς και μελέτες απορρόφησης από τα φυτά. Επίσης, το pH επηρεάζει την καθίζηση του Ni με άλλες ενώσεις, όπως τα φωσφορικά άλατα. Έχει αναφερθεί ότι ο σχηματισμός των Ni-P σύμπλοκων θα μπορούσε να προκύψει σε τιμές  $\text{pH} \geq 7,0$  μειώνοντας την τοξικότητα του Ni στα εδάφη.



**Διάγραμμα 8. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το νικέλιο (Takeno, 2005).**

## 2.Οργανική ύλη

Ανάλογα με τη φύση της, η οργανική ουσία μπορεί να ακινητοποιήσει ή κινητοποιήσει τα μέταλλα. Η στερεή οργανική ουσία (σωματίδια) δεσμεύει το Ni και το καθιστά λιγότερο διαθέσιμο στα φυτά. Είναι μια κοινή πρακτική στα σερπεντινικά εδάφη προσθέτοντας άσβεστο ή οργανική ουσία ή και τα δύο. Αυτό συμβαίνει επειδή η οργανική ουσία μπορεί να αυξήσει την προσροφητική ικανότητα των εδαφών στα μέταλλα.

## 3.Άλλοι παράγοντες

Αν και δεν υπάρχουν ισχυρές αποδείξεις, η συγκέντρωση του Ni στα διάφορα κλάσματα του εδάφους τείνει να αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και μπορεί να γενικευθεί ως άμμος <ιλύς <άργιλος. Αυτό δείχνει το ρόλο της ΙΑΚ στη διατήρηση του Ni στο έδαφος.



#### 4. Παράγοντες των φυτών

Όπως και στα άλλα μέταλλα, η πρόσληψη του Ni από τα φυτά ποικίλει ανάλογα με το είδος και την ποικιλία. Επιπλέον, το Ni συσσωρεύεται διαφορετικά μεταξύ των διάφορων μερών των φυτών και τείνει να συσσωρεύεται περισσότερο στα νεότερα φύλλα (Adriano, 2001).

#### 6.3.5 Επίδραση του νικελίου στα φυτά

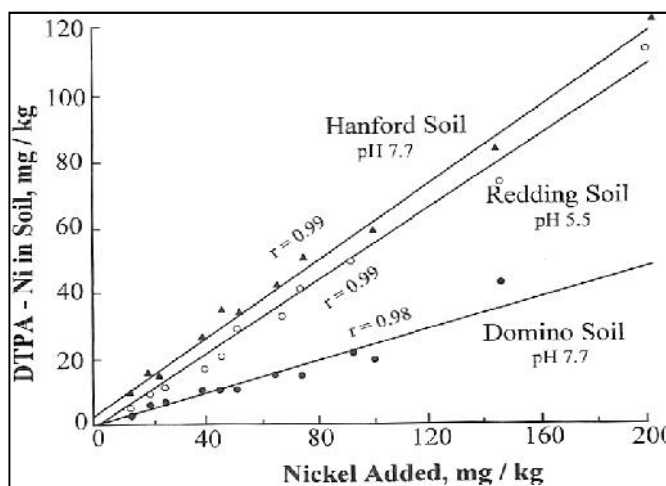
Αν και το Ni είναι τοξικό για τους οργανισμούς σε υψηλά επίπεδα, ποσότητες αυτού του στοιχείου απαιτούνται για πολλές βιολογικές διαδικασίες. Για παράδειγμα, το Ni είναι συστατικό σε τέσσερα ένζυμα. Γενικά, η περιεκτικότητα του Ni στα φυτά φαίνεται να είναι τελείως ελεγχόμενη από τις ιδιότητες του εδάφους και την προέλευση του. Ωστόσο, οι ικανότητες των φυτών να απορροφούν Ni είναι ένας ακόμα ισχυρός παράγοντας. Το νικέλιο απορροφάται από τα φυτά πολύ εύκολα, ειδικά στην ιοντική μορφή  $Ni^{2+}$  και όχι τόσο, όταν είναι σε χηλικές ενώσεις (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Σε γενικές γραμμές, όταν οι συγκεντρώσεις του Ni στο φυτικό ιστό υπερβαίνει τα 50 ppm DW, τα φυτά υποφέρουν και εκδηλώνουν συμπτώματα τοξικότητας. Εξαιρέσεις αποτελούν τα ενδημικά είδη στα σερπεντινικά εδάφη ή τους λεγόμενους φυτό-συσσωρευτές Ni, τα οποία μπορεί να περιέχουν πολλές χιλιάδες ppm Ni (Adriano, 2001).

Το πιο σύνηθες σύμπτωμα της φυτοτοξικότητας από νικέλιο είναι η χλώρωση και στην συνέχεια το κιτρίνισμα και η νέκρωση των φύλλων. Αυτό προκαλείται κυρίως από την αλληλεπίδραση του Ni με τον Fe. Τα χαμηλά επίπεδα Fe στα φύλλα συνδέεται με τοξικές συγκεντρώσεις Ni στην ανάπτυξη. Η εύκολη διαθεσιμότητα του Ni στα φυτά είναι πραγματικά σημαντική για το περιβάλλον. Τα αυξημένα επίπεδα Ni στα βρώσιμα φυτά συνδέονται με κινδύνους για την υγεία (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Γενικά, η συνολική ποσότητα Ni στα εδάφη δεν αποτελεί αξιόπιστο δείκτη της βιοδιαθεσιμότητας των φυτών και της κινητικότητας του. Έτσι, για αυτό το σκοπό συνήθως χρησιμοποιείται το εκχυλίσμο κλάσμα. Ακριβώς όπως και με τα άλλα ιχνοστοιχεία, αρκετά εκχυλιστικά μέσα προσπάθησαν να συσχετίσουν το βιοδιαθέσιμο Ni στα φυτά με το εκχυλίσμο Ni από τα εδάφη: ήπια οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις. Ορισμένα εκχυλιστικά μέσα, όπως είναι το διάλυμα DTPA, μπορεί να προβλέψει την πρόσληψη Ni από τα φυτά αρκετά καλά.

Επιπλέον, έχει βρεθεί μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του εκχυλισμένου Ni μέσω του DTPA και της συνολικής ποσότητας του εν λόγω στοιχείου που προστίθεται στο έδαφος (διάγραμμα 9). Η εκχυλισσιμότητα του Ni είναι παρόμοια σε όξινο περιβάλλον (pH 5,5) και σε ουδέτερα εδάφη (pH 7,0), αλλά είναι σημαντικά χαμηλότερη σε ασβεστολιθικά εδάφη (pH 7.7) (Adriano, 2001).



Διάγραμμα 9. Συσχέτιση εκχυλισμού Ni με DTPA με το συνολικό Ni στα εδάφη. Ο εμπλουτισμός Ni έγινε μέσω πρόσθετης λυματολάσπης σε διάφορα ποσοστά έως και 4% (κατά wt.). Στα εδάφη φυτεύτηκαν διαδοχικές καλλιέργειες μαρουλιού και σέσκουλου και μετά προσδιορίστηκε το εκχυλισμένο Ni (Valdares et al., 1983).

#### 6.3.6 Επίδραση του Ni στον άνθρωπο

Η αντίδραση του ανθρώπου στο Ni εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων Ni, τη συγκέντρωση, τη διάρκεια και το είδος της έκθεσης καθώς και την ευαισθησία και την φυσική κατάσταση του εκτιθέμενου ατόμου (Adriano, 2001).

Η μέση περιεκτικότητα του Ni στους ανθρώπινους ιστούς εκτιμάται περίπου σε 88  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Li, 2000). Η ανεπάρκεια Ni φαίνεται πως είναι απίθανο να συμβεί στον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, έχουν καθοριστεί οι τιμές Ni για τους ενήλικες στα 25-35  $\mu\text{g d}^{-1}$ . Χαμηλότερη πρόσληψη Ni μπορεί να προκαλέσει κάποια δυσλειτουργία στον μεταβολισμό του λίπους, αλλά συνήθως η ανθρώπινη διατροφή περιέχει επαρκείς ποσότητες Ni.

Γενικά, το νικέλιο περιέχεται σε ένζυμα που εμπλέκονται σε τουλάχιστον πέντε μεταβολικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής και της κατανάλωσης μοριακού υδρογόνου, υδρόλυση της ουρίας, αντίστροφη οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, μεθανογένεση και αποκατάσταση των ριζών ανιόντων.

Έρευνες σχετικά με την τοξικότητα του νικελίου έχουν αναφέρει διάφορες επιδράσεις, μεταξύ των οποίων οι σημαντικότερες είναι αναπτυξιακές, γονιδιοτοξικές, νευρολογικές, αναπαραγωγικές, και καρκινογόνες. Σε γενικές γραμμές, οι διαλυτές ενώσεις του Ni είναι πιο τοξικές από τις λιγότερο διαλυτές ενώσεις (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Τα άτομα γενικά, μπορούν να εκτίθενται σε Ni στο χώρο εργασίας ή μέσω της επαφής με αντικείμενα καθημερινής χρήσης, όπως κοσμήματα και μαγειρικά σκεύη από ανοξείδωτο χάλυβα. Πιθανή δερματίτιδα που προκαλείται από την επαφή αυτή, είναι φαγούρα στα δάχτυλα, στους καρπούς και τους βραχίονες και είναι η πιο συχνή επίπτωση για τον άνθρωπο μετά από μακροχρόνια έκθεση σε Ni.

Επίσης έχουν αναφερθεί σε ανθρώπους μετά από έκθεση μέσω της εισπνοής σε Ni, διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος, όπως το άσθμα και ο αυξημένος κίνδυνος χρόνιων αναπνευστικών λοιμώξεων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν ενδείξεις καρκινογένεσης από πρόσληψη Ni μέσω της τροφής ή νερού (Adriano, 2001).

Το νικέλιο θα πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προφύλαξη στον τομέα της βιομηχανίας καθώς είναι εξαιρετικά τοξικό όταν εισπνέεται. Ο καρκίνος του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας ήταν οι πιο συχνές μορφές που αναφερόντουσαν σε εργαζομένους διυλιστηρίων νικελίου. Έως και το 55% του εισπνεόμενου ελαφρώς-διαλυτού Ni διατηρείται στους πνεύμονες. Ωστόσο, όταν απορροφηθεί από το αίμα, κατά κύριο λόγο αποβάλλεται με τα ούρα (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 6.3.7 Επίδραση του νικελίου στα ζώα

Το νικέλιο υπάρχει στους ιστούς των θηλαστικών και κυμαίνεται από 8 έως 300  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Η αυξημένη χορήγηση υδατοδιαλυτών ενώσεων Ni ( $\text{NiCl}_2$ ) σε ζώα οδήγησε σε οξεία τοξικότητα, όπως ανοσολογική αναστολή των κυττάρων της σπλήνας, υπεργλυκαιμία, νεφροτοξικότητα, υποθερμία, ηπατική τοξικότητα, στεφανιαία αγγειοσύσπαση (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Αρκετές άλλες χρόνιες επιδράσεις έχουν σημειωθεί, όπως: πνευμονική βλάβη, νεφρική δυσλειτουργία, βλάβες αρτηριοσκλήρυνσης και αλλεργία. Επίσης έχει αναφερθεί καρκινογόνος δράση και ιδιαίτερα στην αναπαραγωγή και τερατογένεσεις (ATSDR, 2002α).

## 6.4 ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Το κοβάλτιο έχει ατομικό αριθμό 27, ατομικό βάρος 58,93 και ειδικό βάρος 8,9. Είναι ένα λευκό-ασημί μέταλλο, ανθεκτικό στη διάβρωση και σε αλκάλια, αλλά είναι διαλυτό σε οξέα. Από γεωχημική άποψη είναι παρόμοιο με το νικέλιο και εμφανίζει οξειδωτική κατάσταση της τάξεως II ή III (Adriano, 2001).

### 6.4.1 Παραγωγή και χρήση

Η παγκόσμια ετήσια εξόρυξη Co το 2000 ήταν 35,6 kt (USGS, 2004) και το 2003 ήταν 43,03 kt (WMSY, 2004). Η μεγαλύτερη ποσότητα Co χρησιμοποιείται για ειδικά κράματα. Η χρήση του Co είναι πολύ ευρεία και περιλαμβάνεται σε αρκετές βιομηχανίες, όπως η παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα, εξοπλισμού αεροδιαστημικής και ηλεκτρολυτικών και μαγνητικών συσκευών. Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης, σε χημικές καταλύσεις στη σύνθεση καυσίμων, σε χρώματα και ως σκληρυντικό πλαστικού.

Ο κλάδος της φαρμακευτικής χρησιμοποιεί το κοβάλτιο για την παραγωγή ιατρικών και κτηνιατρικών φαρμάκων. Το ραδιονουκλεΐδιο  $^{60}\text{Co}$  έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες θεραπείες ως πηγή ακτινοβολίας Γ. Αυτό το ραδιονουκλεΐδιο έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σε ειδικούς εξοπλισμούς στην παραγωγή χάλυβα. Εκτιμάται ότι περίπου το 2% του χρησιμοποιούμενου Co στη μεταλλουργική βιομηχανία έχει απορριφθεί σαν λυματολάσπη (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

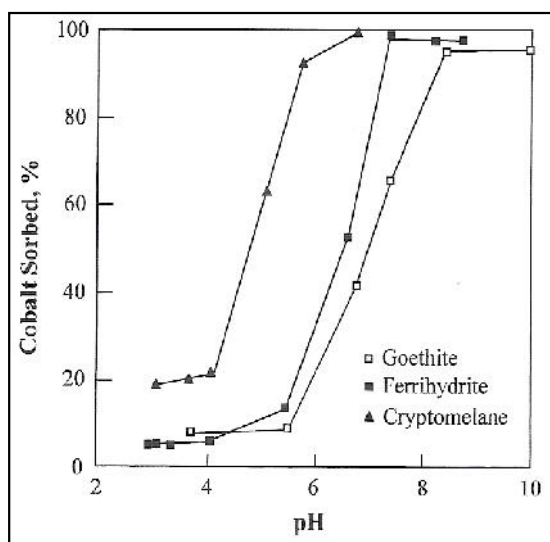
### 6.4.2 Το κοβάλτιο στα εδάφη

Το περιεχόμενο του κοβαλτίου στο έδαφος προέρχεται κυρίως από το μητρικό υλικό. Το φάσμα των παγκόσμιων μέσων τιμών του Co στα επιφανειακά εδάφη είναι μεταξύ 4,5 και 12 mg kg<sup>-1</sup>, όπου η υψηλότερη είναι για τα βαριά αργιλώδη εδάφη και η χαμηλότερη για τα ελαφρά αμμώδη εδάφη και τα οργανικά εδάφη.

Η συγκέντρωση και η κατανομή του Co στο εδαφικό προφίλ εξαρτάται από τις διεργασίες εδαφογένεσης και ως εκ τούτου διαφέρουν τα εδάφη των διαφόρων κλιματικών ζωνών. Συνήθως, υψηλές συγκεντρώσεις Co στα επιφανειακά εδάφη βρίσκονται σε άνυδρες και ημίξηρες περιοχές. Ελαφριά εδάφη που αναπτύχθηκαν από καταθέσεις παγετώνων κάτω από ήπιο υγρό κλίμα συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες Co.

Φυσιολογικές υψηλές συγκεντρώσεις σε Co παρατηρούνται σε έδαφος πάνω από σερπεντινικά πετρώματα, 10-520 mg kg<sup>-1</sup> και σε εδάφη γύρω από κοιτάσματα μεταλλευμάτων, 13-85 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Αρκετοί παράγοντες, είναι γνωστό ότι επηρεάζουν τη προσρόφηση του Co από τα εδάφη. Διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη του Co από τα συστατικά του εδάφους, σε πολλά φυτά ήταν της τάξης: ιλλίτης > καολινίτης > άργιλος > ιζηματογενή τύρφη > μοντμοριλλονίτης. Οι Taylor και McKenzie έχουν δείξει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, σχεδόν το σύνολο του Co στο έδαφος θα μπορούσε να εξηγηθεί από την ποσότητα των Mn ορυκτών που υπάρχουν στο έδαφος, αναφέροντας ότι αυτά τα συγκεκριμένα μέταλλα μπορεί να αποτελέσουν σημαντικές δεσμευτικές ενώσεις για το Co. Η προσρόφηση του Co από τα Fe και Mn οξείδια ως συνάρτηση του pH φαίνεται στο διάγραμμα 10 (Adriano, 2001).

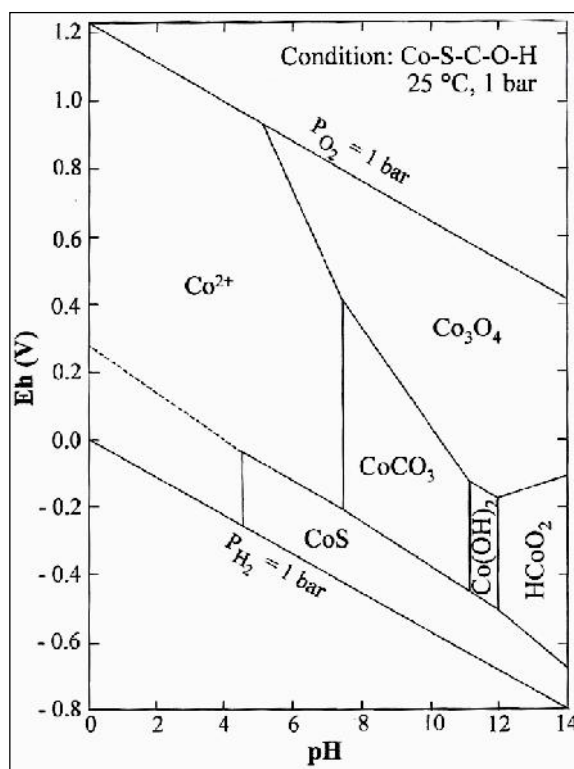


Διάγραμμα 10. Απορρόφηση Co σε οξείδια του Fe και Mn συναρτήσει του pH (τροποποιήθηκε από Backes et. al., 1995)

Έτσι, τα ένυδρα οξείδια του Fe και Mn είναι μέγιστης σημασίας. Τα οξείδια του Fe έχουν ισχυρή συγγένεια με την επιλεκτική προσρόφηση του Co. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην κατανομή Co στο εδαφικό προφίλ που δείχνει τη στενή σχέση μεταξύ των επιπέδων του Fe και του Co σε ένα συγκεκριμένο εδαφικό ορίζοντα. Οι συγκεντρώσεις του Co είναι πάντοτε υψηλότερες σε ορίζοντες B όπου ο Fe είναι συγκεντρωμένος (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Διάφοροι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαθεσιμότητα του Co στα φυτά. Οι ακόλουθοι τύποι εδάφους έχουν την τάση να δημιουργούν ανεπάρκεια Co στα φυτά: εδάφη ισχυρής έκπλυσης, όξινα, αμμώδη εδάφη, εδάφη που προέρχονται από γρανίτες, ορισμένα εξαιρετικά ασβεστώδη εδάφη και ορισμένα τυρφώδη εδάφη (Adriano, 2001).

Οι χημικές μορφές του Co στο έδαφος εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο (διάγραμμα 11). Τόσο η μείωση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού όσο και η μείωση του pH στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν στη διαλυτοποίηση του ιζηματογενούς ή του προσροφημένου Co. Η οξείδωση του  $\text{Co}^{2+}$  σε  $\text{Co}^{3+}$ , ιδίως από τα οξείδια του Mn, είναι μια κοινή διαδικασία στα εδάφη. Οι αντιδράσεις ανταλλαγής εμπλέκονται στην προσρόφηση Co από οξείδια του Mn, που οδηγούν στο σχηματισμό του  $\text{Co}(\text{OH})_2$  που καθιζάνει στην επιφάνεια των οξειδίων.



**Διάγραμμα 11.** Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το κοβάλτιο (Brookins, 1988).

Η σύσταση του εδάφους και η οργανική ουσία διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του Co στο έδαφος. Ο αντίκτυπος της οργανικής ουσίας στη συμπεριφορά του Co είναι μεταβλητός και εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης και το pH. Παρά το γεγονός ότι εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία έχουν συνήθως χαμηλή συγκέντρωση σε Co και χαμηλή διαθεσιμότητα στα φυτά, οι Co-οργανικές χηλικές ενώσεις ίσως είναι άμεσα διαθέσιμες. Στα περισσότερα εδάφη, το κοβάλτιο κινητοποιείται μάλλον αργά και συνεπώς, οι συγκεντρώσεις του στην περιοχή του εδαφικού διαλύματος κυμαίνονται από 0,3 έως 87  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

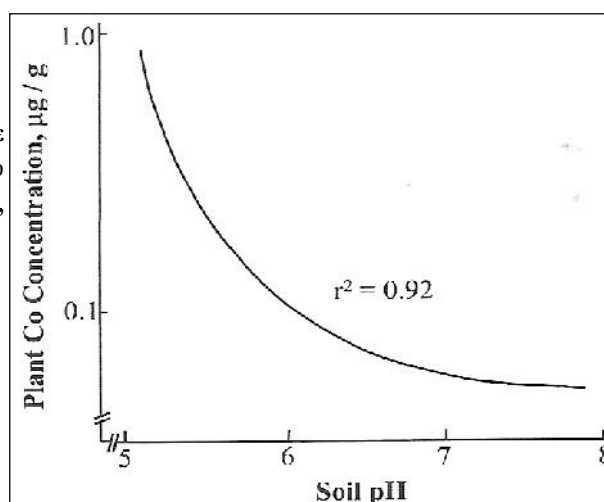
Συνήθη ιόντα που συναντώνται σε εδαφικά διαλύματα είναι:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{CoOH}^+$  και  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Επίσης, σύμπλοκες ενώσεις, όπως το  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , το οποίο είναι σχετικά υψηλής σταθερότητας, μπορεί να εμφανιστεί στο εδαφικό διάλυμα (Kabata-Pendias και Sadurski 2004).

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την κατάσταση του Co στα φυτά είναι: οι ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένων των επιπέδων του Mn και Fe, το pH του εδάφους και η υγρασία και οι παράγοντες των φυτών, όπως το στάδιο ανάπτυξης, το φυτικό είδος καθώς και ο τύπος του οργάνου. Το κοβάλτιο είναι σχετικά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο. Η ανεπάρκεια του Co είναι πολύ πιο σοβαρή από ό,τι τα πιθανά τοξικά επίπεδα στα φυτά.

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει την μειωμένη πρόσληψη του Co από τα φυτά με την αύξηση του pH του εδάφους. Για παράδειγμα, η άσβεστος φαίνεται να έχει σοβαρή επίπτωση στη απορρόφηση του Co από τα φυτά. Ο Prokhorovet σημείωσε ότι από όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν, το pH του εδάφους είχε την μεγαλύτερη επίδραση στην προσρόφηση Co από το έδαφος.

Η σημαντική αντίστροφη σχέση της πρόσληψης Co από τα φυτά και του pH του εδάφους καταδεικνύεται στο διάγραμμα 12 (Adriano, 2001).

**Διάγραμμα 12.** Η συγκέντρωση Co σε καλλωπιστικό φυτό σε σχέση με το pH του εδάφους (τροποποιήθηκε από McLaren et. al., 1987).



Η εύρεση παρουσίας κοβαλτίου από την βόσκηση των ζώων αποτελεί εδώ και χρόνια μια πολύ μεγάλη πρόκληση. Μέσω διαλυμάτων οξικού οξέος και του EDTA, το εκχυλίσμο Co αντιστοιχεί συνήθως στην άμεσα διαθέσιμη ποσότητα του μετάλλου.

Υπάρχουν ορισμένα στοιχεία εμπλουτισμού με κοβάλτιο σε μολυσμένα εδάφη. Στα επιφανειακά εδάφη γύρω από τις βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, το Co μπορεί να φθάσει έως και τα  $154 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

### 6.4.3 Επίδραση του Co στον άνθρωπο

Το κοβάλτιο εμφανίζεται σε όλους τους ιστούς των θηλαστικών και η συγκέντρωση του ποικίλει από 5,5 - 230 mg kg<sup>-1</sup>, με την υψηλότερη τιμή να υπάρχει στο ήπαρ και η χαμηλότερη στον εγκέφαλο (Jorgensen, 2000). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση του Co στον άνθρωπο έχει υπολογιστεί σε <20 μg kg<sup>-1</sup> (Li, 2000).

Το κοβάλτιο έχει ουσιαστική σημασία για τον άνθρωπο και για τα περισσότερα ζώα, ως συστατικό στοιχείο της βιταμίνης B<sub>12</sub>. Το κοβάλτιο είναι πιθανό να δεσμεύεται από ορισμένες πρωτεΐνες και να αντικαθιστά άλλα δισθενή κατιόντα (π.χ., Zn, Mn) σε διάφορα ένζυμα, χωρίς οποιεσδήποτε επιπτώσεις. Ορισμένες οργανικές ενώσεις με το Co φαίνεται να συμμετέχουν στις διαδικασίες για τη σταθεροποίηση της δομής του DNA.

Η υπερβολική συγκέντρωση στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί μυοκαρδιοπάθεια, αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, υποθυρεοειδισμό, βλάβες στο πάγκρεας υπερπλασία του μυελού και μερικές μορφές καρκίνου (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



## 6.5 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος είναι ένα λευκό, σχετικά μαλακό μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και πυκνότητα  $7,13 \text{ g cm}^{-3}$ . Ανήκει στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό βάρος 65,38 και σημείο τήξης στους  $420^\circ\text{C}$ . Ο ψευδάργυρος είναι δισθενής σε όλες τις ενώσεις του.

Το ιόν  $\text{Zn}^{2+}$  είναι άχρωμο και υπάρχει σε ένυδρη μορφή σε όξινο και ουδέτερο υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, το υδροξείδιο του κατακρημνίζεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του, ο Zn αποτελεί μια ποικιλία από χλωρικά, χλωριούχα, θειικά και νιτρικά άλατα που είναι ευδιάλυτα στο νερό, ενώ τα οξείδια ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα και σουλφίδια είναι σχετικά αδιάλυτα στο νερό. Σε ξηρό αέρα ο Zn οξειδώνεται με βαθμό οξείδωσης II (Adriano, 2001).

Ο ψευδάργυρος, είναι γνωστό από το 1869, ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για τη ζωή. Διαφέρει χημικά από τα γειτονικά μεταβατικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, δεν λαμβάνει μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αλλά είναι ένα πολύ καλό οξύ κατά Lewis. Η δραστηριότητα του εξαρτάται από ένζυμα. Το πρώτο ένζυμο που πρέπει να αναγνωριστεί ως ένζυμο ψευδαργύρου είναι η καρβονική ανυδράση, (απαραίτητο για την αναπνοή σε θηλαστικά). Σήμερα, περισσότερα από 300 ένζυμα είναι γνωστό ότι εξαρτώνται από τον ψευδάργυρο για διαρθρωτικές λειτουργίες (Selinus et al, 2005).

Ο ψευδάργυρος είναι κατανεμημένος αρκετά ομοιόμορφα σε μαγματικά πετρώματα, ενώ σε ιζηματογενή πετρώματα συχνά είναι συγκεντρωμένος σε αργιλικά ιζήματα. Είναι πολύ κινητικό στοιχείο κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της αποσάθρωσης και οι διαλυτές ενώσεις του, κατακρημνίζονται όταν αντιδράσουν με ανθρακικά άλατα (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

### 6.5.1 Παραγωγή και χρήση

Η παγκόσμια παραγωγή ψευδαργύρου το 2000 ήταν 8,73 και το 2003 ήταν 9,17 εκατομμύρια τόνοι αντίστοιχα (WMSY 2004, USGS 2004). Σε σύγκριση με την παραγωγή του το 1998, έχει αυξηθεί κατά 15%. Τα μεταλλεύματα ψευδαργύρου περιέχουν διάφορα στοιχεία, όπως Pb, Cu, Ag και Cd, εκ των οποίων το Cd είναι πιο στενά συνδεδεμένο με Zn (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Ο ψευδάργυρος κατατάσσεται τέταρτος στον κόσμο στην ετήσια κατανάλωση μεταξύ των μετάλλων, μετά τον Fe, Al, και Cu. Χρησιμοποιείται κυρίως ως μια προστατευτική επικάλυψη για το σίδηρο και τον χάλυβα. Επίσης, χρησιμοποιείται ευρέως ως προστατευτικό επίχρισμα σε μια σειρά μετάλλων για την πρόληψη της διάβρωσης και στα κράματα όπως του ορείχαλκου και του χαλκού. Τα γαλβανισμένα μέταλλα έχουν μια ποικιλία εφαρμογών στην οικοδομή, στις μεταφορές και στις βιομηχανικές συσκευές. Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του αποτελούν συστατικά πολλών ειδών οικιακής χρήσης, συμπεριλαμβανομένων σκευή, καλλυντικά, σκόνες, αλοιφές, αντισηπτικά, χρώματα, βερνίκια καθώς και καουτσούκ. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν γεωργικά λιπάσματα, εντομοκτόνα, σκληρυντικά τσιμέντου και σκυροδέματος, ως συντηρητικό του ξύλου καθώς και στην εκτύπωση και το στέγνωμα των υφασμάτων (Adriano, 2001).

Είναι ένα σημαντικό συστατικό διαφόρων κραμάτων και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην παραγωγή χημικών προϊόντων. Λόγω των πολλαπλών ιδιοτήτων του, η χρήση του έχει τεκμηριωθεί σε διάφορους τομείς, όπως μπαταρίες. Διάφορες χημικές ενώσεις του Zn έχουν οδοντιατρικές και ιατρικές εφαρμογές (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 6.5.2 Πηγές ψευδαργύρου στο Περιβάλλον

Εκτός από τον Zn που προκύπτει από γεωγενείς διαδικασίες, όλες οι άλλες πηγές Zn στο έδαφος είναι ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι πιο κοινές πηγές ρύπανσης του Cd και Pb παράγουν επίσης υψηλές ποσότητες Zn στο περιβάλλον και είναι:

- Το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και σε κάποιο βαθμό ο μόλυβδος συνυπάρχουν στη λυματολάσπη των υπονόμων και των εκπομπών τήξης στη μεταλλουργία.
- Σημαντικές πηγές είναι τα λιπάσματα που περιέχουν ψευδάργυρο, τα αστικά λύματα καθαρισμού και η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα.
- Οι εξορυκτικές δραστηριότητες και η σύντηξη μετάλλων έχουν προσθέσει σημαντικά ποσά Zn στο περιβάλλον.

Οι κίνδυνοι από την εξόρυξη προκύπτουν από τη διασπορά και την αποχέτευση των υγρών αποβλήτων του ορυχείου, ενώ οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις των μετάλλων και άλλων ρύπων είναι η κύρια ανησυχία κατά την τήξη. Κατά τη σύντηξη, οι επιπτώσεις από αέριες εκπομπές φαίνεται να μειώνονται σημαντικά πέραν των 10 χιλιομέτρων (Adriano, 2001).

### 6.5.3 Ο ψευδάργυρος στα εδάφη

Η περιεκτικότητα του Zn στα εδάφη εξαρτάται από τη φύση του μητρικού υλικού, την οργανική ουσία, την υφή και το pH. Καθώς τα εδάφη εξελίσσονται από το μητρικό υλικό της επιφάνειας της γης, αποκτούν σε διαφορετικό βαθμό τα στοιχεία που υπάρχουν σε αυτό. Εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά πετρώματα είναι εμπλουτισμένα σε Zn σε σύγκριση με τα εδάφη από γρανίτες και γνεύσιους.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά και την ανακατανομή των μετάλλων στο έδαφος είναι η απορρόφηση από τα φυτά και η αφαίρεση από την συγκομιδή, την διάβρωση, την έκπλυση καθώς και τις πρακτικές οργάνωσης. Μπορεί να γενικευθεί ότι ο εξαγωγίσιμος Zn μειώνεται με το βάθος (Adriano, 1986).

Ο ψευδάργυρος είναι άνισα κατανεμημένος στο έδαφος και η συγκέντρωση του κυμαίνεται από 10 έως 300 mg kg<sup>-1</sup>. Ο μέσος όρος παγκοσμίως του Zn υπολογίζεται σε 64 mg kg<sup>-1</sup>. Το υψηλότερο ποσοστό Zn παρατηρείται σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Οι γεωργικές πρακτικές είναι γνωστό ότι αυξάνουν τον περιεχόμενο Zn στα επιφανειακά εδάφη.

Αν και ο Zn είναι πολύ κινητικός στα περισσότερα εδάφη, τα κλάσματα της αργίλου και η οργανική ουσία είναι σε θέση να τον δεσμεύσουν ισχυρά, ιδιαίτερα σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον pH. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσοστό της αργίλου ελέγχει μέχρι και το 60% του Zn που κατανέμεται στο έδαφος. Γενικά, τα αργιλικά ορυκτά ποικίλλουν ως προς την ικανότητά τους να απορροφούν Zn, λόγω των διαφορών τους στην IAK, την ειδική επιφάνεια και την βασική δομή τους.

Προφανώς, υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης Zn: ο πρώτος σε όξινο περιβάλλον που σχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον που θεωρείται ότι επηρεάζεται πολύ από τα οργανικά υποστρώματα. Επίσης, τα υδροξείδια του Al, Fe, Mn φαίνεται να έχουν σημαντικό δεσμευτικό ρόλο στον Zn σε ορισμένα εδάφη (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Η προσρόφηση του Zn στο έδαφος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα και την βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Οι μορφές ψευδάργυρου που βρίσκονται στο έδαφος και είναι διαλυτές στο νερό και προσροφώνται από τα κολλοειδή υλικά θεωρούνται βιοδιαθέσιμα στα φυτά. Αυτό το ποσό των υδατοδιαλυτών μορφών είναι συνήθως αμελητέο. Ωστόσο, σε μεγάλο βαθμό στα μολυσμένα εδάφη, οι μορφές αυτές μπορεί να είναι ποσοτικά σημαντικές.

Γενικά, η πραγματική βιοδιαθεσιμότητα Zn στο έδαφος μπορεί να προβλεφθεί καλύτερα από τη χρήση εκχυλιστικών μέσων που αποσπών κλάσμα του συνολικού ποσού. Για τη μέτρηση της φυτοδιαθεσιμότητας έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία για διάφορα εκχυλιστικά μέσα, τα οποία διαφέρουν σημαντικά ως προς την ικανότητά τους να εξαγάγουν τον Zn από τα εδάφη. Μερικά από τα μέσα αυτά είναι HCl, MgCl<sub>2</sub>, EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OAc και το dithizone.

Ο εκχυλίσμος Zn έχει θετική συσχέτιση με την συνολική ποσότητα Zn, την οργανική ουσία, την άργιλο και την ΙΑΚ και αρνητική συσχέτιση με τα ελεύθερα CaCO<sub>3</sub>, το pH του εδάφους και τις κορεσμένες βάσεις (Adriano, 1986).

Γενικά, είναι πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί η ρύπανση του Zn στο έδαφος. Οι ανθρωπογενείς επιβαρύνσεις Zn στα δασικά εδάφη είναι ως επί το πλείστον βιομηχανικής προέλευσης, ενώ ο Zn σε γεωργικές εκτάσεις μπορεί να προέρχεται και από πολλές άλλες πηγές. Η πορεία του Zn από διάφορες πηγές (ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, απόβλητα καθαρισμού λυμάτων, απόπλυση από γαλβανισμένα υλικά, κοπριά, απορρίμματα, σκωρίες και τέφρες) διαφέρει ανάλογα με την μορφή και τη χημική συγγένεια του με το έδαφος αλλά και με τις παραμέτρους του εδάφους (Kabata -Pendias et al., 1992).

Κοντά σε χυτήρια και μολυσμένες περιοχές, τα επίπεδα του Zn, μαζί με άλλα μέταλλα μπορεί να είναι αρκετά υψηλά, 443 έως 1112 mg kg<sup>-1</sup>. Υψηλά επίπεδα Zn στο έδαφος γύρω από τις περιοχές εξόρυξης έχουν αναφερθεί από τους Angelone και Bini για τις διάφορες χώρες, ως εξής (σε mg kg<sup>-1</sup>): Ολλανδία 1.020, Αυστρία 8.900 και την Ελλάδα, 10.547 (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

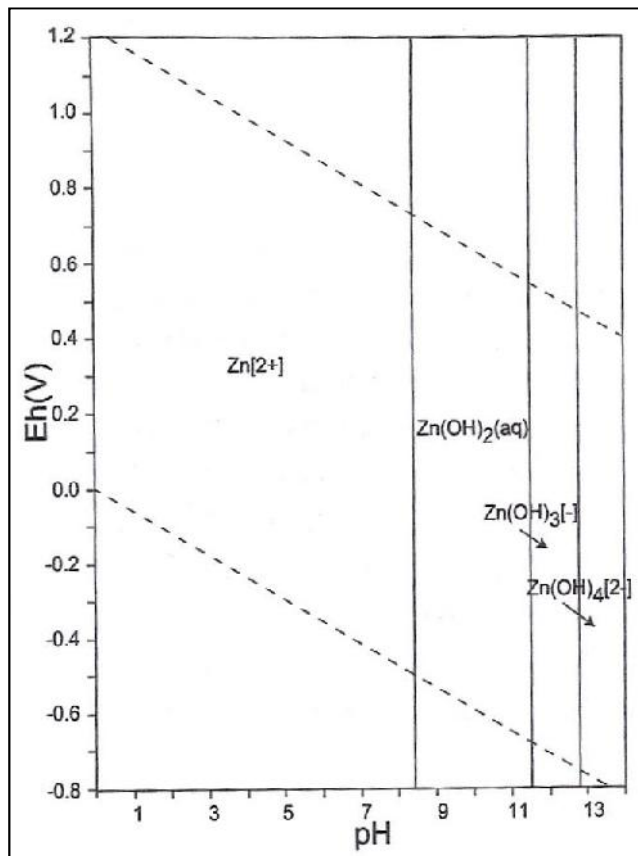
#### 6.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου

Δεδομένου ότι τα ιόντα Zn<sup>2+</sup> απορροφώνται από τις ρίζες των φυτών μέσω της διάχυσης, όποιος παράγοντας προκαλεί αλλαγές στη διαλυτότητα ή την συγγένεια του Zn με τα συστατικά του εδάφους, είναι σημαντικός για την πορεία του ψευδαργύρου στο σύστημα έδαφος-φυτό. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

## 1. pH

Μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν τη διαλυτότητα των μετάλλων στο έδαφος, το pH μπορεί να μελετηθεί πιο εύκολα. Σε γενικές γραμμές, η διαλυτότητα και η διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το εδαφικό pH. Στα εδάφη με pH άνω του 7,0 η βιοδιαθεσιμότητα του Zn τείνει να μειωθεί σημαντικά. Η σοβαρή ανεπάρκεια Zn συνδέεται συχνά με εδάφη που έχουν αλκαλικό pH. Επίσης σε ασβεστολιθικά εδάφη, η ανεπάρκεια Zn μπορεί να είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη (Adriano, 2001).

Ενώ το αυξημένο pH του εδάφους εκφράζεται ως μειωμένη περιεκτικότητα σε μέταλλα στους ιστούς των φυτών, το αποτέλεσμα είναι να εκφράζεται άμεσα στην ικανότητα του εδάφους να απορροφά μέταλλα (διάγραμμα 13). Σε γενικές γραμμές, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της προσρόφησης και του pH του εδάφους. Υψηλό ανταλλάξιμο κλάσμα Zn επιτυγχάνεται συνήθως σε όξινες συνθήκες. Αντίθετα, το υψηλό pH (δηλαδή > 6,5) επαναφέρει τον περισσότερο Zn σε μορφές που δεν είναι διαθέσιμες στα φυτά (Payne et al., 1988).



Διάγραμμα 13. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για τον ψευδάργυρο (Takeno, 2005).

## 3. Οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Σε συνεχώς πλημμυρισμένα εδάφη, ο αδιάλυτος θειούχος ψευδάργυρος μπορεί να συσταθεί κάτω από έντονα αναγωγικές συνθήκες. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό έχει επίσης μια σημαντική επίδραση στη διαλυτότητα του Zn και συνεπώς τη βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Το αποτέλεσμα δεν έχει άμεση σχέση με τον Zn, δεδομένου ότι δεν μπορεί να μειωθεί υπό χαμηλές συνθήκες οξειδοαναγωγής (Adriano, 2001).

## 2. Οργανική ουσία

Σε οργανικά εδάφη η βιοδιαθεσιμότητα ψευδαργύρου στα φυτά είναι γενικά χαμηλή. Έτσι, η ανεπάρκεια Zn εμφανίζεται συχνά στην κοπριά και στην τύρφη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό αδιάλυτων Zn-οργανικών σύμπλοκων ή λόγω της προσρόφησης από την οργανική ουσία του εδάφους, που καθιστούν τον Zn μη διαθέσιμο στα φυτά.

### 6.5.5 Επίδραση του ψευδάργυρου στα φυτά

Ο ψευδάργυρος παίζει βασικό μεταβολικό ρόλο στα φυτά, με την ιδιότητα του ενεργού συστατικού σε διάφορα ένζυμα, όπως η αφυδρογονάση, πρωτεΐνάση, και πεπτιδάση. Έτσι, οι βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και τις αυξίνες, το RNA και τα ριβοσώματα. Επίσης επηρεάζει τη διαπερατότητα των μεμβρανών και σταθεροποιεί τα κυτταρικά συστατικά.

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στα φυτά παρατηρείται όταν το φυτό περιέχει λιγότερο από  $20\text{mg kg}^{-1}$  ενώ τοξικές επιδράσεις παρουσιάζονται όταν η συγκέντρωση υπερβαίνει τα  $300 - 400\text{ mg kg}^{-1}$ .

Η τοξικότητα και η αντοχή των φυτών στον Zn, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της χρήσης λιπασμάτων καθώς και η επιδείνωση από λύματα και άλλες πηγές ρύπανσης, που ενισχύουν τις συγκεντρώσεις του Zn στα επιφανειακά εδάφη. Η φυτοτοξικότητα του ψευδαργύρου αναφέρεται σχετικά συχνά, ιδίως σε όξινα και σε λασπώδη εδάφη. Το όριο τοξικότητας για τον Zn εξαρτάται από τα είδη των φυτών, τον γονότυπο τους και από το στάδιο ανάπτυξης τους. Τα ευαίσθητα φυτά πεθαίνουν όταν η συγκέντρωση του Zn υπερβαίνει τα  $100\text{ mg kg}^{-1}$  και η φωτοσύνθεση σταματά όταν η συγκέντρωση είναι περισσότερη από  $178\text{mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Η πιθανή φυτοτοξικότητα από την υπερβολική εισροή Zn στα εδάφη υφίσταται επειδή είναι αρκετά ακίνητος στο έδαφος και η επαναφορά του σε μη διαθέσιμες μορφές συμβαίνει αργά στο έδαφος. Η φυτοτοξικότητα Zn είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας της μειωμένης απόδοσης και της ποιότητας των καλλιεργειών αλλά και γιατί η αποκατάσταση είναι δύσκολη, με μεγαλύτερη πιθανότητα να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα. Η εμφάνιση τοξικότητας Zn έχει συσχετισθεί με τη σύντηξη Zn, την εκ φύσεως τοπική υψηλή συγκέντρωση Zn ή διαδικασίες παραγωγής που προσθέτουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες Zn στα εδάφη (Adriano, 2001).

#### 6.5.6 Επίδραση του ψευδάργυρου στον άνθρωπο

Η μέση συγκέντρωση Zn στους ιστούς του ανθρώπου είναι 33 mg kg<sup>-1</sup> (Li, 2000). Ο ψευδάργυρος κατέχει σημαντικό ρόλο σε αρκετές θεμελιώδεις λειτουργίες στις μεταβολικές διαδικασίες, όπως και στα φυτά. Επίσης έχει ουσιαστική σημασία στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Η πρόσληψή του από τα τρόφιμα ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και συχνά από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ άλλων μετάλλων. Σημαντική ανταγωνιστική σχέση υπάρχει μεταξύ Zn-Cd και Zn-Cu. Επίσης, τα αυξημένα επίπεδα του Ca και Mg σε τρόφιμα αναστέλλουν τη διαθεσιμότητα του (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).

Τα πιο σοβαρά συμπτώματα από ανεπάρκεια Zn, είναι συχνές λοιμώξεις, διάρροια, επιβάρυνση της ανοσολογικής λειτουργίας, αλωπεκίαση, καθυστερημένη σεξουαλική και οστική ωρίμανση και ψυχικές διαταραχές. Επιπλέον, μπορεί να εμφανιστούν αρκετές άλλες δυσλειτουργίες, όπως διαταραχή επούλωσης των τραυμάτων και δερματικές βλάβες, μεγάλο μέγεθος σπλήνας και ήπατος, μειωμένη γεύση και οσμή (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

#### 6.5.7 Επίδραση του ψευδάργυρου στα ζώα

Ο ψευδάργυρος είναι πολύ ουσιαστικό στοιχείο για τα ζώα και επειδή δεν αποθηκεύεται στο σώμα, πρέπει να εφοδιάζονται συνεχώς μέσω της διατροφής τους. Τα ζώα εκτροφής είναι μάλλον ανεκτικά σε υψηλά επίπεδα Zn. Ωστόσο, τα ζώα που βόσκουν σε περιοχή χυτηρίων Zn μπορεί να υποφέρουν από τοξικότητα. Τα άλογα είναι τα πιο ευαίσθητα στον Zn και τα συμπτώματα είναι: αδυναμία, οστεοπόρωση και λεμφοειδή υπερπλασία της σπλήνας και των λεμφαδένων (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

## 7. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

### 7.1 Factor Analysis

Η διαδικασία Factor Analysis (ανάλυση παραγόντων) επιχειρεί τον προσδιορισμό των βαθύτερων μεταβλητών ή παραγόντων, που εξηγούν τη διάρθρωση των συσχετισμών μέσα σε ένα σύνολο παρατηρήσεων (μεταβλητών). Η Factor Analysis χρησιμοποιείται συχνά σε διαδικασίες μείωσης δεδομένων για τον εντοπισμό ενός μικρού αριθμού παραγόντων που εξηγούν το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης που παρατηρήθηκαν σε ένα πολύ μεγαλύτερο αρχικά, αριθμό μεταβλητών. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υποθέσεων σχετικά με τους αιτιολογικούς μηχανισμούς ενός γεγονότος. Οι μεταβλητές πρέπει να είναι ποσοτικές. Δεδομένα κατηγοριών, όπως θρησκεία ή χώρα προέλευσης δεν είναι κατάλληλα για την συγκεκριμένη διαδικασία (SPSS for Windows, 2001).

Στη διαδικασία διάκρισης των παραγόντων το πρώτο βήμα συνίσταται στη διασυσχέτιση των υπό μελέτη μεταβλητών (correlation matrix). Για κάθε ζεύγος μεταβλητών υπολογίζεται ο συντελεστής συσχέτισης. Μεταβλητές οι οποίες έχουν έναν υψηλό συντελεστή συσχέτισης θεωρείται ότι μπορούν να αποτελούν έναν παράγοντα. Αναζητούνται δε, παράγοντες οι οποίοι διακρίνονται σαφώς μεταξύ τους. Με αυτήν την έννοια κάθε παράγοντας προσδιορίζεται μόνο από ένα μέρος των μεταβλητών που παίρνουν μέρος στην ανάλυση.

Πρέπει να σημειωθεί, πως ούτε ο αριθμός των παραγόντων που θα προκύψει είναι γνωστός εκ των προτέρων αλλά ούτε και η σημασία τους. Ο προσδιορισμός του περιεχομένου των παραγόντων είναι ένα από τα δυσκολότερα θέματα στην ανάλυση των παραγόντων. Το πρόγραμμα του SPSS δίνει παράγοντες με ονομασίες, όπως Factor 1, Factor 2 κ.λπ., οι οποίοι θα πρέπει να αποκτήσουν ένα λογικό ως προς την έρευνα περιεχόμενο (Νοβά – Καλτσούνη, 2006).

Γενικά, τέσσερα είναι τα βασικά βήματα που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της ανάλυσης παραγόντων:

1. Υπολογισμός μίας μήτρας που συσχετίζει όλες τις μεταβλητές που πρέπει να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση.

Ο υπολογισμός ενός πίνακα συσχέτισης όλων των υπό μελέτη μεταβλητών, είναι το σημείο εκκίνησης για την ανάλυση παραγόντων. Ακόμη και σε αυτό το στάδιο, είναι σαφές ότι η ανάλυση παραγόντων προέρχεται από κάποιους συνδυασμούς διασυσχετίσεων μεταξύ των μεταβλητών.



## 2.Εξαγωγή παραγόντων.

Ο σκοπός του παραπάνω σταδίου είναι η δημιουργία των παραγόντων. Οι παράγοντες είναι ουσιαστικά, οι υποβόσκουσες αιτίες που περιγράφουν το σύνολο των μεταβλητών. Για την εξαγωγή των παραγόντων υπάρχουν διάφορες διαδικασίες. Το στατιστικό πακέτο SPSS παρέχει την Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Components Analysis), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως. Έτσι, το πρώτο βήμα στην ανάλυση παραγόντων είναι να επιλεγεί από τον υπολογιστή ο συνδυασμός των μεταβλητών των οποίων οι συσχετίσεις, εξηγούν το μεγαλύτερο ποσό της συνολικής διακύμανσης. Ο συνδυασμός αυτός αποτελεί τον Factor 1. Η Factor Analysis θα εξαγάγει ένα δεύτερο παράγοντα. Αυτός είναι ο συνδυασμός των μεταβλητών που εξηγεί το μεγαλύτερο ποσό της διακύμανσης που απομένει. Αυτό ονομάζεται Factor 2. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται για τους υπόλοιπους παράγοντες (Darren and Mallery, 2003).

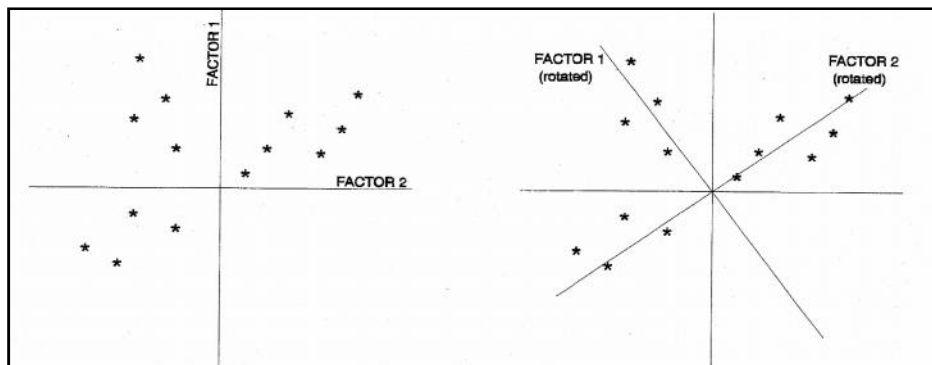
Στη προεπιλεγμένη διαδικασία του στατιστικού προγράμματος SPSS, κάθε μία από τις μεταβλητές αποδίδεται αρχικά σε μια τιμή ‘communality’ του 1,0. Οι Communalities έχουν σχεδιαστεί για να δείχνουν το ποσοστό της διασποράς/ διακύμανσης μιας μεταβλητής, που ερμηνεύεται από όλους τους Factors. Οι εν λόγω τιμές κυμαίνονται από 0 έως 1 (Νοβά – Καλτσούνη, 2006).

Μετά την εξαγωγή του πρώτου παράγοντα, το SPSS υπολογίζει μια ιδιοτιμή (eigenvalue) (π.χ. αριθμός Factor 1, Ιδιοτιμή = 5,13312). Οι ιδιοτιμές έχουν σχεδιαστεί για να δείχνουν ποιο τμήμα της διασποράς του συνόλου των μεταβλητών, ερμηνεύεται από ένα συγκεκριμένο παράγοντα (όχι για την κάθε μεταβλητή, όπως κάνουν οι communalities). Η πρώτη ιδιοτιμή θα είναι πάντα η μεγαλύτερη (και πάντα θα είναι μεγαλύτερη από 1,0), επειδή ο πρώτος παράγοντας εξηγεί πάντα το μεγαλύτερο ποσό της συνολικής διακύμανσης (Darren and Mallery, 2003).

## 3.Περιστροφή (rotation) των παραγόντων για τη δημιουργία μίας πιο κατανοητής δομής.

Το κριτήριο του προγράμματος SPSS για την επιλογή των ‘χρήσιμων’ παραγόντων είναι οι παράγοντες με ιδιοτιμή μεγαλύτερη από 1,0. Εάν ένας παράγοντας έχει ιδιοτιμή μικρότερη από 1,0 εξηγεί μη σημαντικό ποσοστό διακύμανσης και συνήθως απορρίπτεται. Μόλις οι παράγοντες επιλεγούν, το επόμενο βήμα είναι να περιστραφούν. Η περιστροφή είναι αναγκαία, επειδή η αρχική δομή των παραγόντων είναι μαθηματικά σωστή, αλλά είναι δύσκολο να ερμηνευθεί.

Ο στόχος της 'rotation' είναι να επιτευχθεί αυτό που ονομάζεται απλή δομή, δηλαδή, αν η βαρύτητα (σημαντικότητα) του παράγοντα είναι υψηλή ή χαμηλή. Οι τιμές της βαρύτητας κυμαίνονται μεταξύ  $\pm 1,0$  και δείχνουν τη δύναμη / ισχύ της σχέσης μεταξύ μιας συγκεκριμένης μεταβλητής και ενός παράγοντα, με τρόπο παρόμοιο με του συντελεστή συσχέτισης. Γενικά, ο στόχος είναι να περιστραφούν οι άξονες ώστε τα σημεία των δεδομένων να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα προς αυτούς. Στις ακόλουθες γραφικές παραστάσεις (εικ.2) φαίνεται το πώς μια unrotated και μια rotated δομή μπορεί να είναι.



**Εικόνα 2. Unrotated και Rotated μορφή των μεταβλητών κατά την Factor Analysis (Darren and Mallery, 2003).**

Πρέπει να σημειωθεί πως η περιστροφή δεν μεταβάλλει τη μαθηματική ακρίβεια της δομής του παράγοντα, όπως ακριβώς αλλάζοντας το ύψος σε ίντσες και σε εκατοστά του μέτρου δεν αλλάζει το πόσο ψηλό είναι ένα άτομο. Για να γίνει η περιστροφή υπάρχουν διάφορες μαθηματικές διαδικασίες που διαθέτουν τα στατιστικά πακέτα. Η Varimax είναι η διαδικασία που χρησιμοποιείται από προεπιλογή του προγράμματος SPSS και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα (Darren and Mallery, 2003).

#### 4.Ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Το τελευταίο βήμα αφορά την ερμηνεία των παραγόντων που έχουν χαρακτηριστεί σημαντικοί. Είναι έργο του ερευνητή να δώσει λογικές και σαφείς ερμηνείες με σκοπό την ολοκλήρωση της έρευνας του.

### 7.2 Hierarchical Cluster Analysis

Σε αντίθεση με την Principal Component Analysis, η Cluster Analysis (ανάλυση κατά συστάδες) δεν μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών με την εξαγωγή παραγόντων, αλλά σταδιακά μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών από την υπαγωγή τους σε ομάδες (Darren and Mallery, 2003).

Αυτή η διαδικασία προσπαθεί να εντοπίσει σχετικά ομοιογενείς ομάδες των δεδομένων βάσει επιλεγμένων χαρακτηριστικών, σύμφωνα με έναν αλγόριθμο που ξεκινά με κάθε μεταβλητή σε μία ξεχωριστή συστάδα και συνδυάζει ομάδες έως ότου απομείνει μόνο μία. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή υπολογίζονται οι ομοιότητες μεταξύ όλων των ζευγών των παρατηρήσεων. Τα εν λόγω ζεύγη που έχουν τα υψηλότερα ποσοστά ομοιότητας δημιουργούν μια ομάδα και το σύστημα επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία. Η ομαδοποίηση γίνεται ανάμεσα στις μεταβλητές που έχουν τη μεγαλύτερη ομοιότητα ή την ελάχιστη απόσταση σε μια συστάδα. Η μέτρηση της απόστασης ή της ομοιότητας που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι κατάλληλη για τα στοιχεία που αναλύονται, ενώ θα πρέπει να περιλαμβάνονται όλες οι μεταβλητές ώστε να μην εξάγει σε παραπλανητικές λύσεις.

Το αποτέλεσμα είναι ένα δενδρόγραμμα, το οποίο είναι μια οπτική αναπαράσταση των βημάτων στην ιεραρχική ομαδοποίηση που δείχνει τις ομάδες που είναι συνδεδεμένες και τις τιμές της απόστασης των συντελεστών σε κάθε συστάδα. Οι κάθετες γραμμές που συνδέουν τα στοιχεία, ορίζουν τις κοινές ομάδες. Το δενδρόγραμμα επανατοποθετεί τις πραγματικές αποστάσεις σε αριθμούς μεταξύ του 0 έως 25, διατηρώντας την αναλογία των αποστάσεων μεταξύ των σταδίων (SPSS for Windows, 2001).

Τα βήματα που ακολουθούνται κατά την Cluster Analysis είναι:

1. Επιλογή των μεταβλητών που θα χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια για το σχηματισμό των ομάδων
2. Επιλογή της διαδικασίας για τη μέτρηση της απόστασης ή της ομοιότητας μεταξύ κάθε μεταβλητής. Το πρόγραμμα SPSS έχει σαν προεπιλογή για την μέτρηση αυτή την διαδικασία Squared Euclidean Distance και είναι το άθροισμα των διαφορών των τετραγώνων της κάθε μεταβλητής (ή συστάδας).
3. Σχηματισμός συστάδων. Η μέθοδος ομαδοποίησης Agglomerative ομαδοποιεί τις μεταβλητές σε προοδευτικά μεγαλύτερες ομάδες μέχρι όλα τα δεδομένα να είναι σε μία μεγάλη συστάδα.
4. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Όπως με την Factor Analysis, η ερμηνεία και το πλήθος των ομάδων που θα γίνει αποδεκτό ως τελικό αποτέλεσμα είναι σε μεγάλο βαθμό θέμα του ερευνητή (Darren and Mallery, 2003).

# ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### ΓΕΝΙΚΑ

Στόχος της εργασίας είναι να βρεθούν οι πιθανές παράλληλες αιτίες που δημιούργησαν την επιβάρυνση των εδαφών στη περιοχή της Βάρης - Κορωπίου, σε πέντε βαρέα μέταλλα (Pb,Cd,Co,Ni,Zn). Ο προσδιορισμός της επιβάρυνσης έγινε μέσω του εκχυλιστικού EDTA, το οποίο σε συγκεκριμένη αναλογία εκχυλίζει τις βιοδιαθέσιμες μορφές των μετάλλων που εξετάζουμε. Οι ενδεχόμενες διαφορές των μετρήσεων θα αναδειχθούν και θα ερμηνευτούν μέσα από την στατιστική επεξεργασία. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και δεδομένα της περιοχής του Λαυρίου, από παλαιότερη μελέτη του ΙΓΜΕ, με σκοπό να συγκριθούν τα αποτελέσματα για τις αντίστοιχες βιοδιαθέσιμες μορφές. Σε αυτές, εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων (τύπου Tessier), σύμφωνα με την οποία εκτιμώνται ως βιοδιαθέσιμες μορφές αυτές που προέκυψαν στα δύο πρώτα στάδια.

#### 1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η παρούσα εργασία αφορά την ευρύτερη περιοχή Βάρης – Κορωπίου στον οικισμό Κίτσι. Με σκοπό να βρεθούν οι πιθανές αιτίες που δημιούργησαν τις επιβαρύνσεις στην περιοχή, επιλέχθηκαν 11 θέσεις δειγματοληψίας σε μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Από κάθε σημείο, συλλέχθηκαν 2 δείγματα διαφορετικού βάθους. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο τμήμα δειγματοληψίας ανήκει στα 0 έως 10 εκατοστά βάθος εδάφους, ενώ το δεύτερο ανήκει στα 10 έως 25 εκατοστά βάθος εδάφους. Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες, οι οποίες σφραγίστηκαν ώστε να μεταφερθούν αναλλοίωτα τα στοιχεία στο εργαστήριο Γεωλογίας – Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστήμιου Αθηνών.

#### 1.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Τα εδαφικά δείγματα αεροξηράνθηκαν σε φούρνο στους 100°C για 24 ώρες, ενώ ακολούθησε λειοτριβήση σε γουδί πορσελάνης. Το λειοτριβημένο δείγμα πέρασε από κόσκινο, διαμέτρου 2mm.

Οι εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, περιγράφονται εκτενώς παρακάτω.

➤ Κοκκομετρική Σύσταση

Για να βρεθεί η κοκκομετρική σύσταση των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της καθίζησης σε διάλυμα  $\text{NaPO}_3 \text{ NaHCO}_3$  (Calgon) σύμφωνα με τον νόμο του Stokes, κατά τον οποίο τα σωματίδια του εδάφους θεωρούνται ισοδύναμες σφαίρες που πέφτουν στο διάλυμα με την ίδια ταχύτητα. Πιο συγκεκριμένα, ο παραπάνω νόμος εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$V = 2r^2 (ds-dl)g/9n$$

Όπου  $V$ : η ταχύτητα πτώσης σε cm/sec

$dl$ : η πυκνότητα του υγρού σε  $\text{g/cm}^3$

$g$ : η επιτάχυνση της βαρύτητας ( $9,81 \text{ m/sec}$ )

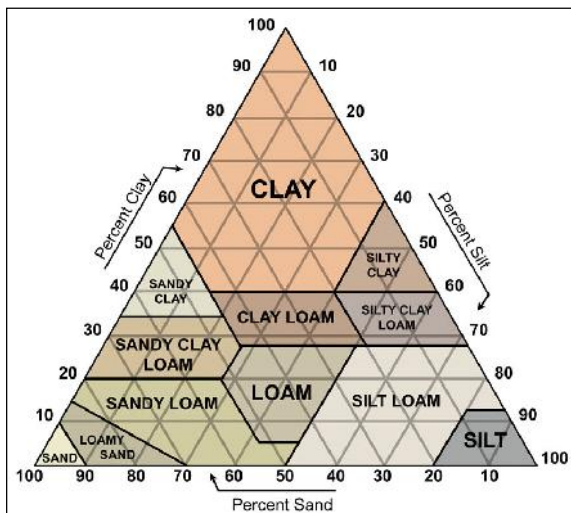
$ds$ : το ειδικό βάρος του τεμαχίου (περίπου  $2,65 \text{ g/cm}$  )

$r$ : η ακτίνα του τεμαχίου (cm)

$n$ : το απόλυτο ιξώδες σε poises ( $\text{dyn.cm}^{-2}\text{sec}$ )

Για να εκτιμηθεί σωστά η κοκκομετρική σύσταση, πρέπει το δείγμα εδάφους να βρίσκεται στην πρωτογενή μορφή του. Πιο συγκεκριμένα πρέπει τα συσσωματώματα που έχουν σχηματισθεί στην φύση, να διασπαστούν στα τρία κλάσματα του εδάφους που είναι η άμμος, η ιλύς και η άργιλος.

Η διασπορά που περιγράφηκε παραπάνω γίνεται με το Calgon, το οποίο είναι το μεταφωσφορικό νάτριο  $[(\text{NaPO}_3)_x + \text{NaHCO}_3]$ . Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να απομακρυνθούν το  $\text{CaCO}_3$ , η οργανική ουσία και τα οξείδια του Fe στα οποία οφείλεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Επειδή, το ιόν  $\text{Na}^+$  έχει μεγάλο ενυδάτωμα, αντικαθιστά τα άλλα κατιόντα στα κολλοειδή του εδάφους. Όμως δεν μπορεί να εξουδετερώσει όλα τα αρνητικά φορτία λόγω του μεγάλου ενυδατώματος και ως αποτέλεσμα διασπώνται στα πρωτογενή κλάσματα του εδάφους.



Τέλος, ο χαρακτηρισμός των εδαφών έγινε βάση του διαγράμματος των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών που ακολουθεί.

Εικόνα 1. Διάγραμμα χαρακτηρισμού των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών.  
(<http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/>).

➤ Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του pH έγινε σε δείγμα εδάφους / νερού σε αναλογία 1:1. Το πεχάμετρο WTW PH 330i/SET ρυθμίστηκε πριν την μέτρηση, εμβαπτίζοντας τα ηλεκτρόδια του οργάνου σε πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH. Πιο συγκεκριμένα, πάρθηκαν 80g εδάφους και τοποθετήθηκαν σε φιάλη 200ml, ενώ συμπληρώθηκαν 80ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα αναδεύεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με γυάλινο ραβδί. Η διαδικασία διήρκησε σχεδόν 1 ώρα και στην συνέχεια μετρήθηκαν οι τιμές pH.

➤ Προσδιορισμός οργανικής ουσίας

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας κατά Walkley-Black (Nelson and Sommers, 1982) στηρίζεται στην υγρή καύση του οργανικού άνθρακα με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ( $K_2Cr_2O_7$ ) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (πυκνό  $H_2SO_4$ ).

Στις εργαστηριακές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ), 1N
- ✓ φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_3$ ) 85%
- ✓ δείκτης διφαινυλάμινο-σουλφονικό βάριο (0,15% W/V) ή διάλυμα διφαινυλαμίνης 0,5%
- ✓ θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ), πυκνό >96%
- ✓ θειικός δισθενής σίδηρος ( $Fe SO_4 7H_2SO_4$ )

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας έγινε με την εξής μέθοδο:

Δείγμα εδάφους 5g λειοτριβείται και περνά από κόσκινο διαμέτρου 0,5mm. Έπειτα σε φιάλη των 500ml τοποθετούνται 0,5g από το δείγμα. Προσθέτουμε 10ml διαλύματος ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1N και αναδεύουμε περιστρέφοντας την φιάλη για να αναμιχθεί το έδαφος. Στη συνέχεια προσθέτουμε γρήγορα 20ml πυκνό  $H_2SO_4$  με ογκομετρικό κύλινδρο. Αναδεύουμε πάλι περιστρέφοντας την φιάλη με προσοχή για 30-60sec ώστε να μην κολλήσουν τεμαχίδια εδάφους στα τοιχώματα της φιάλης και αφήνουμε μετά τη φιάλη σε ηρεμία για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προσθέτουμε 200ml αποσταγμένο νερό και 10ml  $H_3PO_3$  και αφήνουμε να ψυχθεί. Μετά τη ψύξη προστίθεται 0,5ml δείκτη διφαινυλάμινο-σουλφονικό βάριο (0,15% W/V) και περίσσεια του διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με δισθενή θειικό σίδηρο. Στο τέλος της τιτλοδότησης το έδαφος γίνεται βαθύ κυανό-ιώδες.

Στο σημείο της εξουδετέρωσης το χρώμα αλλάζει απότομα σε πράσινο. Για να μετρήσουμε τη τιμή του μάρτυρα ακολουθούμε την ίδια διαδικασία αλλά χωρίς εδαφικό δείγμα.

Ο τύπος που δίνει την οργανική ουσία τελικά είναι:

$$C\% = (T-T') \cdot 0,67/B$$

Όπου, T = τα ml του διαλύματος δισθενούς θειικού σιδήρου που καταναλώνονται για την τιτλοδότηση του εδαφικού δείγματος.

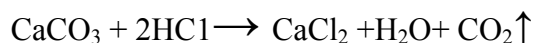
T = τα ml του διαλύματος για το μάρτυρα (χωρίς έδαφος)

N = η κανονικότητα

B = το βάρος του εδαφικού δείγματος

➤ Προσδιορισμός ολικών ανθρακικών (Ca, Mg)

Για τον προσδιορισμό των ολικών ανθρακικών Bernard (Allison and Moodie, 1965) ζυγίζονται 0,5g δείγματος και εισάγονται εντός της φιάλης της συσκευής. Στη συνέχεια, εισάγεται μικρός δοκιμαστικός σωλήνας κατά τα 2/3, που περιέχει διάλυμα HCl 1:1. Ανακινείται η φιάλη με τη χοάνη ώστε να εγχυθεί το HCl στο εδαφικό δείγμα. Έτσι εκλύεται CO<sub>2</sub> κατά την αντίδραση:



(τα ολικά ανθρακικά εκφράζονται ως CaCO<sub>3</sub>)

Πρέπει να σημειωθεί ότι η στάθμη του νερού πρέπει να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο, όσο εξακολουθεί να εκλύεται το CO<sub>2</sub>. Όταν σταματήσει η έκλυση του αερίου μετρούνται τα εκλυθέντα ml CO<sub>2</sub>. Το σύνολο των ανθρακικών αλάτων του δείγματος εκφρασμένα σε gr CaCO<sub>3</sub> υπολογίζονται από τη σχέση:

$$CaCO_3 \% = k \cdot V/G$$

Όπου : V τα εκλυθέντα ml CO<sub>2</sub>

k ο συντελεστής μετατροπής 1ml CO<sub>2</sub> σε gr CaCO<sub>3</sub>

➤ Προσδιορισμός βιοδιαθέσιμων μορφών

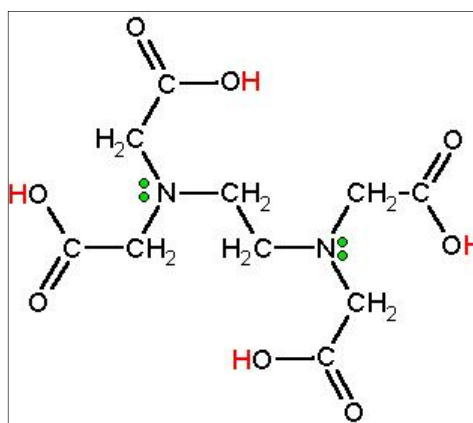
Όσον αφορά τον προσδιορισμό των βιοδιαθέσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιήθηκε το εκχυλιστικό μέσο EDTA το οποίο περιγράφεται παρακάτω. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: 10g αεροξηραθέντος δείγματος εδάφους προστέθηκαν σε 100ml διαλύματος EDTA 0.02M και CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1N και στην συνέχεια ανακινήθηκαν για 2 ώρες στις 140 στροφές / λεπτό.



Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 3000 στροφές / λεπτό για 10 λεπτά (Kontopoulos et al., 1995). Το υδατικό διάλυμα διηθήθηκε με την βοήθεια αντλίας κενού με φίλτρο Νο41 και μετρήθηκε με την συσκευή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης για την μέτρηση των βιοδιαθέσιμων μορφών. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την παραπάνω ανάλυση είναι το AAS GBS 908 του εργαστηρίου Γεωλογίας – Ορυκτολογίας.

Το EDTA (αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ), είναι ο γνωστότερος και πλέον τυπικός εκπρόσωπος μιας σειράς ενώσεων, οι οποίες γενικά ονομάζονται πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα και χαρακτηρίζονται από μια εξαιρετικά έντονη συμπλεκτική ικανότητα ως προς τα περισσότερα μεταλλοϊόντα. Το EDTA παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1935, σε μια προσπάθεια παρασκευής ενός ισχυρού συμπλεκτικού αντιδραστηρίου των ιόντων ασβεστίου και άλλων μετάλλων (Sinex, 2007).

Το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα σχεδόν με το σύνολο των μεταλλικών κατιόντων. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στις πολλές θέσεις σύνδεσης του μορίου του EDTA (μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ατόμων αζώτου και οξυγόνου), το οποίο είναι ένας τυπικός πολυσχιδής (ή πολυδοντικός) υποκαταστάτης. Το μόριο του EDTA περιβάλλει σαν "κλωβός" το μεταλλικό ιόν. Τα σύμπλοκα των μετάλλων με πολυσχιδείς υποκαταστάτες, ονομάζονται χηλικές ενώσεις (chelates) από την ελληνική λέξη "χηλή" (δαγκάνα). Το EDTA είναι χηλικός εξασχιδής υποκαταστάτης διαθέτοντας 2 θέσεις σύνδεσης από τις αμινοομάδες και 4 θέσεις σύνδεσης από τις καρβοξυλομάδες (Harris, 1996).



Εικόνα 2. Δομή μορίου EDTA (Sinex, 2007).

Το EDTA έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε περιπτώσεις δηλητηριάσεων από βαρέα μέταλλα. Τα ελεύθερα ιόντα των βαρέων μετάλλων έχουν καταστρεπτικές ιδιότητες όταν συνδέονται με πρωτεΐνες, αναστέλλοντας τη λειτουργία τους ή καταστρέφοντάς τες. Έχει διαπιστωθεί όμως ότι τα σύμπλοκα τους με το EDTA εμφανίζουν εξαιρετική σταθερότητα, με αποτέλεσμα να έχουν περιορισμένη έως και μηδενική τοξικότητα και μπορούν να απομακρυνθούν από το αίμα μέσω των νεφρών.

Η χορήγηση EDTA σε περιπτώσεις δηλητηριάσεων από βαρέα μέταλλα (κυρίως Pb και Hg) είναι μια γνωστή και επιτυχημένη ιατρική πρακτική. Στους ασθενείς χορηγείται ενδοφλεβίως διάλυμα της χηλικής ένωσης του EDTA με ασβέστιο ( $\text{Na}_2\text{CaEDTA}$ ) για να αποφευχθεί η απασβεστίωση του οργανισμού, που θα προέκυπτε εάν χορηγούταν το απλό άλας του EDTA με νάτριο ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ) (Blanusa et al., 2005)

Έτσι, τόσο το εκχυλιστικό μέσο EDTA όσο και το DTPA χρησιμοποιούν οργανικά υποστρώματα ικανά να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα, ως βάση για τη διαδικασία της εκχύλισης. Η προσέγγιση αυτή εφαρμόστηκε, ώστε να ερευνηθεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων (ιδίως του Zn, Cu, Fe, και Mn) σε σχεδόν ουδέτερα και ασβεστολιθικά εδάφη. Ωστόσο, αυτό το εκχυλιστικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ διαφορετικά εδάφη και για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των μη αναγκαίων για την ανάπτυξη μετάλλων (Cd, Cr, Ni, Pb) (Menzies et al., 2007).

Για τα δεδομένα των εργαστηριακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην προς σύγκριση περιοχή από τους μελετητές του ΙΓΜΕ, ακολουθήθηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων. Ο βασικός λόγος, που ακολουθείται η μέθοδος αυτή, είναι η πλήρης ανάλυση των μορφών των ενώσεων των μετάλλων (speciation). Πιο συγκεκριμένα, οι διαδοχικές χημικές εκχυλίσεις Tessier είναι μια αναλυτική διαδικασία που έχει αναπτυχθεί για τον διαχωρισμό των σωματιδίων των ιχνοστοιχείων (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe και Mn) σε πέντε κλάσματα: α) ανταλλάξιμα, β) συνδεδεμένα με ανθρακικά άλατα, γ) συνδεδεμένα με Fe-Mn οξείδια, δ) δεσμευμένα στην οργανική ύλη και ε) τα υπολείμματα. Αυτό απαιτεί την εύρεση σωστών χημικών ενώσεων ώστε να αποσπάσουν επιλεκτικά τις μορφές σε κάθε κλάσμα. Πειραματικά αποτελέσματα από δείγματα ιζημάτων, έδειξαν ότι η σχετική τυπική απόκλιση μιας διαδοχικής εκχύλισης είναι γενικά μικρότερη από  $\pm 10\%$  (Tessier et al., 1979).

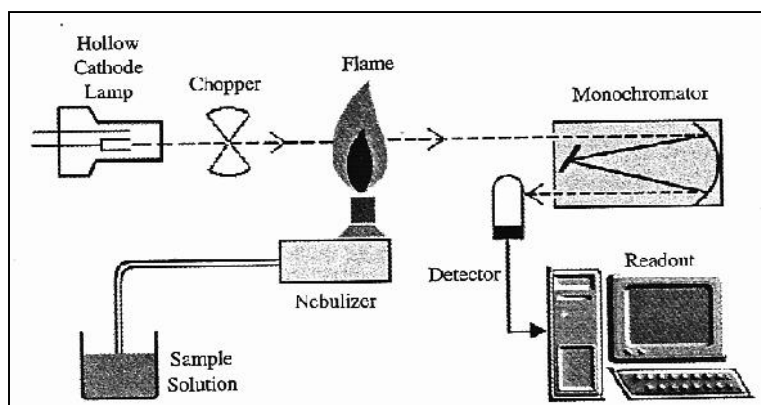
Έτσι, παρατίθεται ένα παράδειγμα διαδοχικών εκχυλίσεων με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της πειραματικής διαδικασίας. Κατά καιρούς, έχουν προταθεί πολλές τεχνικές διαδοχικών εκχυλίσεων, οι οποίες αποτελούνται από έναν αριθμό σταδίων (από 4 έως και 7 στάδια). Σαν παράδειγμα, αναφέρεται η μέθοδος διαδοχικής εκχύλισης Tessier πέντε σταδίων του πίνακα 1.

Πίνακας 1. Στάδια διαδοχικής εκχύλισης Tessier (Tessier et al., 1979).

Στάδιο	Κλάσμα	Διάλυμα εκχύλισης	Χρόνος ανακίνησης
1	Ανταλλάξιμα	1M MgCl <sub>2</sub> σε pH 7.0	1 ώρα με διαρκή ανάδευση
2	Συνδεδεμένα με ανθρακικά άλατα	1M CH <sub>3</sub> COONa/CH <sub>3</sub> COOH σε pH 5.0	-
3	Συνδεδεμένα με Fe - Mn οξείδια	0.04 M NH <sub>2</sub> OH.HCl in 25% (v/v) CH <sub>3</sub> OOH σε pH 2.0	-
4	Συνδεδεμένα με οργανική ουσία	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 0.02M HNO <sub>3</sub> σε pH 2.0, ακολουθούμενη από 3.2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> /20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	στους 85 °C με περιστασιακή ανάδευση
5	Υπολείμματα	Πέψη με 5:1 HF:HClO <sub>4</sub>	-

- ✓ Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης (AAS)

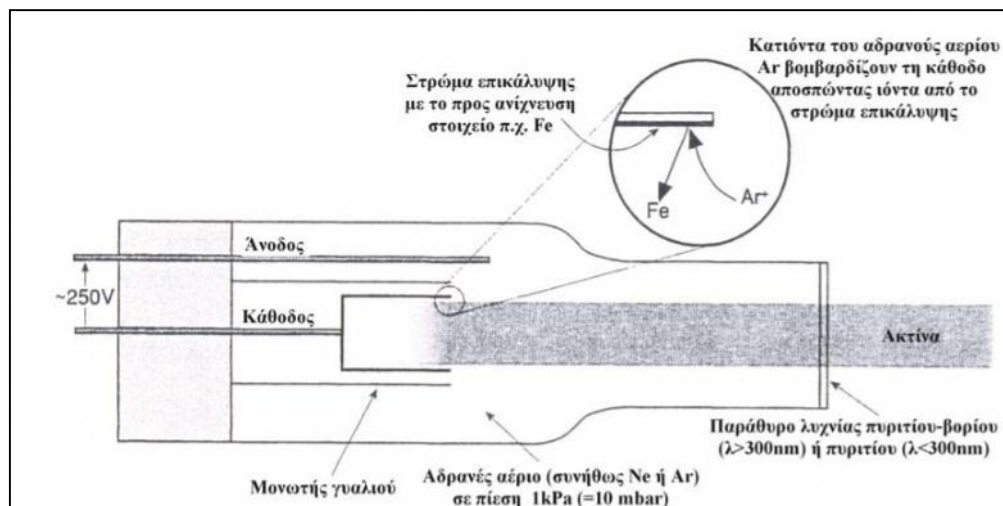
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων βασίζεται στην μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το υπό εξέταση στοιχείο. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής δέσμης συγκρίνεται με αυτή των γνωστών προτύπων βαθμονόμησης, με αποτέλεσμα να προσδιορίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου. Για την διαδικασία είναι απαραίτητη μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένας ανιχνευτής μονοχρωμάτορα (εικ.3).



Εικόνα 3. Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Selinus et al, 2005).

Η πηγή της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται στην AAS είναι μια κυλινδρική καθοδική λυχνία, η οποία αποτελείται από ένα νήμα καθόδου από το στοιχείο που πρέπει να αναλυθεί και περιέχει αργό ή φυσικό αέριο (Ne). Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του στοιχείου που ερευνάται. Το αποτέλεσμα είναι ότι, τα άτομα από την κάθοδο

απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά εκπέμπουν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες φάσμα, η οποία είναι χαρακτηριστική για το κάθε στοιχείο (εικ. 4).



Εικόνα 4. Εσωτερικό της κυλινδρικής λυχνίας.

Για την μελέτη του κάθε στοιχείου τοποθετείται διαφορετική λυχνία. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ατομοποίηση. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για να επιτευχθεί η μετάπτωση, από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου A : η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

$P_0$  : η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T : η διαπερατότητα

b : η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

$\varepsilon$  : μοριακή απορροφητικότητα

c : συγκέντρωση

### 1.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ BASELINES

Ο υπολογισμός των γεωχημικών baselines είχε σαν στόχο να εκφράσει ένα πλαίσιο τιμών μέσα στο οποίο αναμένεται να κινηθούν οι συγκεντρώσεις για την συγκεκριμένη περιοχή και χρονική στιγμή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστεί μια τοπική baseline, σύμφωνα με την μέθοδο του γεωμετρικού μέσου.

Πιο συγκεκριμένα, για την εκτίμηση των ορίων της baseline κάθε περιοχής, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα ώστε να βρεθεί ο γεωμετρικός μέσος (GM) του κάθε στοιχείου.

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον γεωμετρικό μέσο είναι η ακόλουθη :

$$GM = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}$$

Όπου  $x_1 \dots x_n$  οι συγκεντρώσεις του στοιχείου σε κάθε θέση δειγματοληψίας.

Έπειτα, για τον υπολογισμό της γεωμετρικής τυπικής απόκλισης (GD) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$GD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\ln x_i - \ln GM)^2}{n}}$$

Έτσι, βρέθηκε για κάθε στοιχείο η baseline της περιοχής με κατώτερο όριο την τιμή  $GM/GD^2$  και ανώτερο την τιμή  $GM \times GD^2$ .

Όσον αφορά τα όρια τιμών της baseline για την περιοχή της Βάρης, πρέπει να σημειωθεί πως υπολογίστηκαν με βάση τις 11 θέσεις δειγματοληψίας σε δύο βάθη εδάφους, ενώ για την περιοχή του Λαυρίου, η baseline μελετήθηκε σε ένα βάθος εδάφους σε 19 εδαφικά δείγματα.

### 1.4 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS με σκοπό να γίνει μία σωστή και αντικειμενική σύγκριση των αποτελεσμάτων. Έτσι, παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν στο περιβάλλον του προγράμματος SPSS για τις στατιστικές επεξεργασίες. Ο στόχος ήταν να δώσουν αντικειμενικά αποτελέσματα και να προσδιοριστεί η ρυπογόνος αιτία των εδαφών, εάν αυτή είναι ανθρωπογενούς ή λιθογενούς προέλευσης.

Έτσι, για την μελέτη των πιθανών σχέσεων μεταξύ των βαρέων μετάλλων και την ερμηνεία των συγκεντρώσεων τους στις θέσεις δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω στατιστικές μέθοδοι.

Αρχικά, επιλέχθηκε το πρόγραμμα Factor Analysis (ανάλυση παραγόντων) το οποίο στοχεύει να προσδιορίσει τις μεταβλητές ή τους παράγοντες, οι οποίοι εξηγούν τον τρόπο που συσχετίζεται ένα σύνολο τιμών. Η Factor Analysis με την μέθοδο της Principal Component Analysis, χρησιμοποιείται συχνά για να προσδιορίσει έναν μικρό αριθμό παραγόντων που εξηγούν το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης που παρατηρείται, σε έναν πολύ μεγαλύτερο όγκο δεδομένων.

Η διαδικασία της ανάλυσης παραγόντων εκτυλίσσεται σε τρία βήματα:

#### 1. Δημιουργία του πίνακα συσχέτισης (Correlation matrix)

Ο πίνακας συσχέτισεων των μεταβλητών που παίρνουν μέρος στην ανάλυση αποτελείται από τόσες στήλες και τόσες γραμμές όσες και οι μεταβλητές. Στον πίνακα αυτόν μπορεί κανείς να διακρίνει ποιες μεταβλητές έχουν μια ισχυρή συσχέτιση και ποιες ενδεχομένως, δεν θα συνυπολογιστούν στην εξαγωγή των παραγόντων γιατί έχουν μια πολύ ασθενή συσχέτιση με τις υπόλοιπες.

#### 2. Εξαγωγή των παραγόντων (Factor extraction)

Η ανάλυση παραγόντων στηρίζεται, όπως προαναφέρθηκε, στις συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών που παίρνουν μέρος στην ανάλυση και ειδικότερα στο μέγεθος των ιδιοτιμών (eigenvalues). Η ιδιοτιμή ενός παράγοντα δείχνει τη συνεισφορά του στην ερμηνεία της συνολικής διασποράς / διακύμανσης των μεταβλητών ή αλλιώς φανερώνει το ποσοστό της διακύμανσης που ο συγκεκριμένος παράγοντας ερμηνεύει. Αυτό σημαίνει ότι η συνολική διασπορά/διακύμανση είναι ίση με τον αριθμό των μεταβλητών. Με την έννοια αυτή η προσαρμογή (communality) κάθε μεταβλητής δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 1. Δηλαδή η τιμή 1 υπάρχει μόνο στην περίπτωση που η μεταβλητή ερμηνεύεται απολύτως από τον συγκεκριμένο παράγοντα. Για το λόγο αυτόν όλες οι τιμές των μεταβλητών είναι τώρα μικρότερες από 1. Τιμές κοντά στο 0 δείχνουν ότι οι παράγοντες στο σύνολο τους δεν ερμηνεύουν σχεδόν τίποτε ενώ, τιμές κοντά στο 1 δείχνουν ότι οι παράγοντες ερμηνεύουν σχεδόν το σύνολο της διασποράς/διακύμανσης μιας μεταβλητής (Νοβά – Καλτσούνη, 2006).

Γενικά, η ιδιοτιμή δείχνει ποιο τμήμα της διασποράς όλων των μεταβλητών ερμηνεύεται από έναν συγκεκριμένο παράγοντα, ενώ η προσαρμογή (Communalities) δείχνει τη διασπορά μιας μεταβλητής, η οποία ερμηνεύεται απ' όλους τους παράγοντες.

### 3. Ερμηνεία των παραγόντων.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Hierarchical Cluster Analysis με σκοπό να προσδιορίσει τις σχετικά ομοιογενείς ομάδες μεταβλητών. Αυτές βασίζονται σε επιλεγμένα χαρακτηριστικά, χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο που αρχίζει με μια κατηγορία σε χωριστή ομάδα και συνδυάζει τις ομάδες έως ότου μείνει μόνο μία. Η Hierarchical Cluster Analysis παράγει στα αποτελέσματα της ένα χρήσιμο εργαλείο, το δένδρογραμμα, το οποίο είναι μια οπτική αντιπροσώπευση των βημάτων σε μια ιεραρχική ταξινόμηση συγκεντρώσεων που παρουσιάζει τις ομάδες που συνδυάζονται και τις τιμές των συντελεστών απόστασης σε κάθε βήμα. Οι συνδεδεμένες κάθετες γραμμές υποδεικνύουν τις περιπτώσεις που συσχετίζονται.

Ειδικότερα για την περιοχή Βάρης – Κορωπίου, της οποίας η δειγματοληψία έγινε σε δύο βάθη, στα αποτελέσματα συνεκτιμήθηκε και το γεγονός ότι τα κατώτερα εδαφικά δείγματα είχαν μεγαλύτερες πιθανότητες να είναι επιβαρυνμένα από λιθογενή αίτια του μητρικού πετρώματος, ενώ τα ανώτερα θα είχαν τη πιθανότητα να επιβαρύνονται σημαντικότερα από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις κάθε δραστηριότητας (μεταλλουργικές δραστηριότητες, λιπάνσεις των γύρω καλλιεργούμενων εκτάσεων, αναθυμιάσεις και εξατμίσεις οχημάτων και μηχανών εσωτερικής καύσης κλπ).

## 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 2.1 Περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις εργαστηριακές μετρήσεις για το pH, την οργανική ουσία, τα ολικά ανθρακικά και την κοκκομετρική σύσταση για το κάθε εδαφικό βάθος της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

**Πίνακας 2. Μετρήσεις pH, οργανικής ουσίας, ολικών ανθρακικών και κοκκομετρικής σύστασης στην περιοχή Βάρης - Κορωπίου, εδαφικό βάθος Α.**

Δείγμα	pH	Οργανική ουσία %	Ολικά ανθρακικά	Άμμος	Ιλύς	Αργίλος	Χαρακτηρισμός εδάφους
1	7,7	4,9	4,5	33	46	21	πηλώδες
2	8	5,8	5,5	28	52	20	ιλοπηλώδες
3	8	4,9	2,1	16	61	23	ιλοπηλώδες
4	8,1	2,7	3,4	28	51	21	ιλοπηλώδες
5	7,9	4,1	2,3	33	47	20	πηλώδες
6	8,1	2,6	1,6	17	63	20	ιλοπηλώδες
7	7,9	4,6	1,6	21	58	21	ιλοπηλώδες
8	8,1	5,4	34,0	37	47	16	πηλώδες
9	8	7,6	9,1	16	68	16	ιλοπηλώδες
10	8,1	5,5	25,58	49	33	18	πηλώδες
11	8,2	4,9	10,8	29	56	15	ιλοπηλώδες

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2, το εδαφικό βάθος Α της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζεται από βασικά εδάφη με τιμές pH να κυμαίνονται από 7,7 – 8,2. Είναι σχετικά πλούσια σε οργανική ουσία (2,61-7,57%), εφόσον τα οργανικά συστατικά αποτελούν συνήθως το 1-10% του εδάφους. Η οργανική ύλη είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες σχηματισμού σταθερής δομής αφού τα οργανικά κολλοειδή συνδέουν τους κόκκους του εδάφους μεταξύ τους. Επίσης, σύμφωνα με την κοκκομετρία τα εδάφη χαρακτηρίζονται ιλοπηλώδη και πηλώδη, είναι δηλαδή μέσης κοκκομετρικής σύστασης.

**Πίνακας 3. Μετρήσεις pH, οργανικής ουσίας, ολικών ανθρακικών και κοκκομετρικής σύστασης στην περιοχή Βάρης- Κορωπίου, εδαφικό βάθος Β.**

Δείγμα	pH	οργανική ουσία %	Ολικά ανθρακικά	Άμμος	Ιλύς	Αργίλος	Χαρακτηρισμός εδάφους
1	7,8	3,8	1,8	23	50	27	αργιλοπηλώδες
2	7,9	4,4	2,7	23	47	30	αργιλοπηλώδες
3	7,9	3,6	1,6	25	55	20	ιλοπηλώδες
4	8	3,3	2,5	14	54	32	ιλοαργιλοπηλώδες
5	8,1	4,6	2,0	30	48	22	πηλώδες
6	8	3,7	1,8	15	60	25	ιλοπηλώδες
7	8	5,1	1,6	17	51	32	ιλοαργιλοπηλώδες
8	8	4,1	38,4	31	50	19	ιλοπηλώδες
9	8,1	7,1	8,9	13	70	17	ιλοπηλώδες
10	8,2	3,9	26,8	43	34	23	πηλώδες
11	8,4	6,4	8,3	25	54	21	ιλοπηλώδες



Όπως φαίνεται στον πίνακα 3, το εδαφικό βάθος Β της περιοχής Βάρης- Κορωπίου χαρακτηρίζεται επίσης, από αλκαλικό περιβάλλον με τιμές pH να κυμαίνονται από 7,8 – 8,4. Ομοίως με το εδαφικό βάθος Α, το εδαφικό βάθος Β είναι πλούσιο σε οργανική ουσία με ποσοστά 3,28% έως 7,1%. Επίσης, σύμφωνα με την κοκκομετρία τα εδάφη χαρακτηρίζονται ιλυοπηλώδη, αργιλοπηλώδη, ιλυοαργιλοπηλώδη και πηλώδη, ανήκουν δηλαδή στα μέσης κοκκομετρικής σύστασης έως μετρίως λεπτόκοκκα εδάφη.

Όσον αφορά το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των πέντε στοιχείων που αποσπάστηκε μέσω του εκχυλιστικού EDTA– CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, δίνονται οι συγκεντρώσεις τους στους πίνακες 4 και 5 για τα εδαφικά βάθη Α και Β.

**Πίνακας 4. Οι βιοδιαθέσιμες μορφές (σε ppm) των πέντε βαρέων μετάλλων στο εδαφικό βάθος Α στην περιοχή Βάρης - Κορωπίου.**

Δείγμα	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
1	45.28	6.10	10.68	3.72	7.24
2	31.76	6.30	7.89	1.00	10.32
3	8.86	5.51	9.44	0.0	4.60
4	12.54	3.96	8.25	0.55	1.58
5	<b>460.54</b>	5.02	10.12	2.51	3.01
6	<b>397.05</b>	5.51	8.26	5.52	1.78
7	<b>1519.76</b>	7.23	9.06	4.20	4.62
8	48.16	0.27	10.29	1.67	3.31
9	38.54	10.07	8.8	1.57	14.87
10	13.60	0.0	13.48	1.38	0.61
11	11.24	2.36	9.47	1.47	4.16

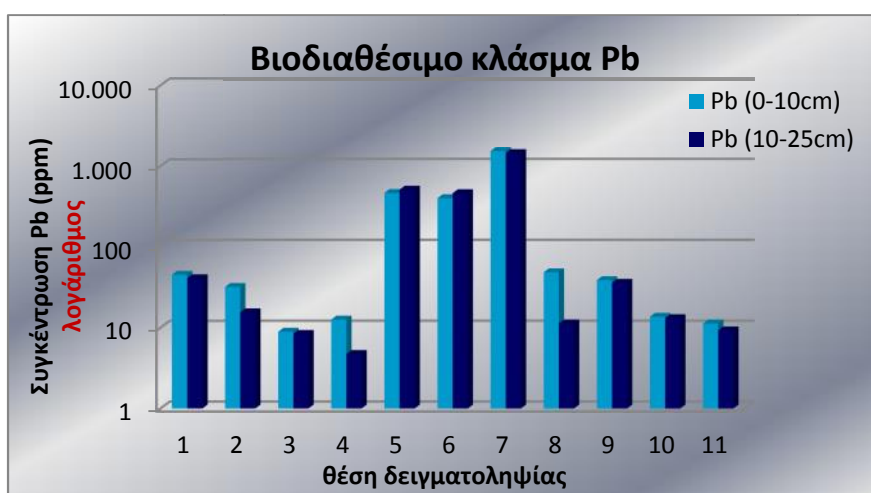
**Πίνακας 5. Οι βιοδιαθέσιμες μορφές (σε ppm) των πέντε βαρέων μετάλλων στο εδαφικό βάθος Β στην περιοχή Βάρης - Κορωπίου.**

Δείγμα	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
1	40,96	5,04	11,92	2,64	1,1
2	15,42	6,30	8,26	1,35	2,44
3	8,34	6,93	9,81	1,27	2,87
4	4,70	3,19	8,78	0,0	0,18
5	<b>505,49</b>	2,94	9,57	0,48	1,33
6	<b>457,97</b>	7,02	8,67	3,22	3,12
7	<b>1435,28</b>	6,35	9,63	3,83	2,93
8	11,24	0,73	9,75	2,14	1,36
9	35,67	7,42	8,91	1,14	9,74
10	13,03	0,0	15,80	1,81	0,0
11	9,21	2,34	9,19	0,69	2,62

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες, είναι φανερό πως σε μερικές θέσεις οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι ιδιαίτερα υψηλές σε σχέση με τις υπόλοιπες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στις θέσεις 5,6 και 7 στα δύο εδαφικά βάθη.

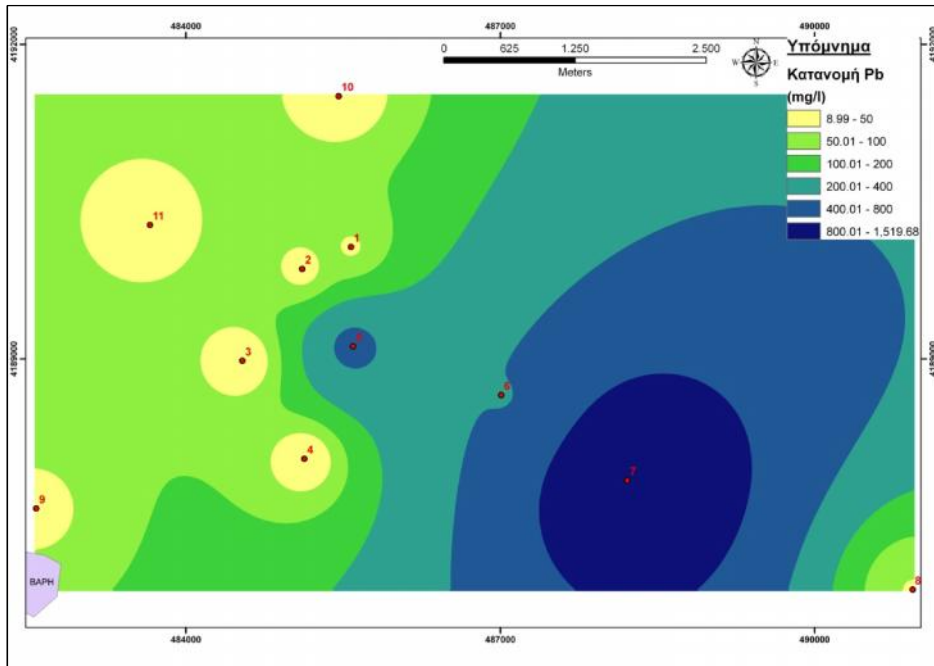
Παρακάτω δίνονται αναλυτικά, τα διαγράμματα που δείχνουν τις διαφορές στις βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις στα δύο εδαφικά βάθη για κάθε στοιχείο. Επίσης, παρατίθεται εικόνες – χάρτες που απεικονίζουν την χωρική κατανομή του κάθε στοιχείου στα δύο εδαφικά βάθη, σύμφωνα με το γεωστατιστικό πρόγραμμα ArcGis (Spatial Analyst, IDS) με pixel επεξεργασίας 30 μέτρων. Το λογισμικό αυτό, μας δίνει σφαιρική κατανομή των εξεταζόμενων στοιχείων. Για αυτό, είναι ενδεικτικές οι κατανομές που παρουσιάζει. Οι δραστηριότητες όμως είτε είναι ανθρωπογενείς είτε γηγενής, σπάνια στην φύση κατανέμονται έτσι ιδανικά (Davis, 2002). Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, δεν ήταν δυνατό να προχωρήσουμε σε επεξεργασία με στατιστικά μοντέλα ιδιαίτερα πολύπλοκα που θα έδιναν ακριβέστερες μετρήσεις της κατανομής στον χώρο των υπό μελέτη στοιχείων (Dimopoulos et al., 2004).

## ΜΟΛΥΒΔΟΣ



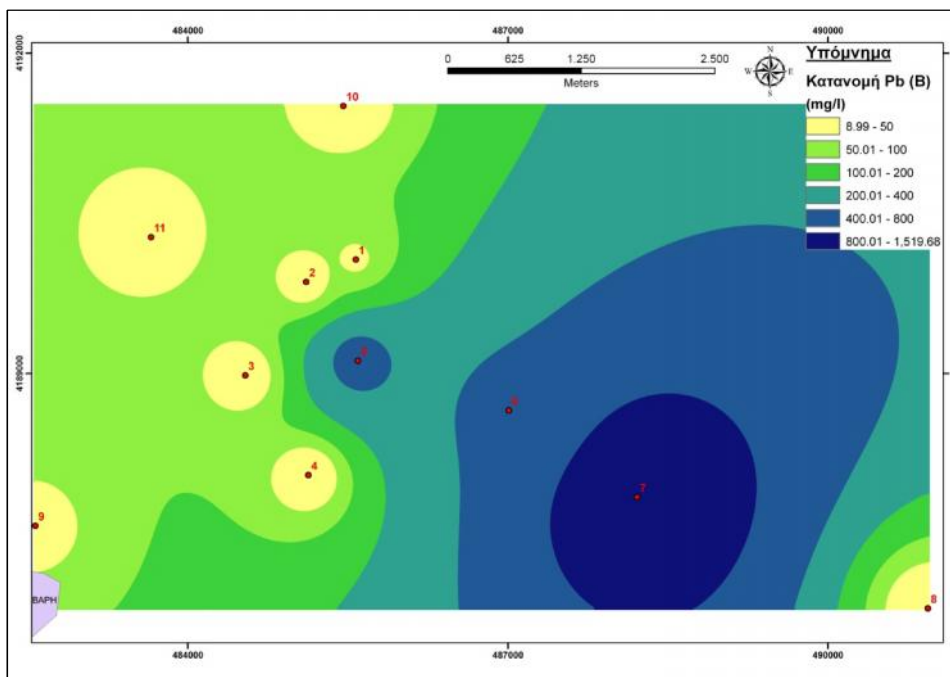
Διάγραμμα 1. Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του μολύβδου στις θέσεις δειγματοληψίας και στα δύο εδαφικά βάθη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1, οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου μόλυβδου στις θέσεις 5,6 και ιδιαίτερα στην 7 είναι εξαιρετικά υψηλές σε σχέση με τις υπόλοιπες θέσεις. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε στον κάθετο άξονα λογαριθμική κλίμακα ώστε να παρουσιάζονται ευκρινέστερα οι μεταξύ τους διαφορές. Επίσης, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου Pb στα εδαφικά βάθη A και B στις θέσεις 1,3,5,6,7,10 και 11 συσχετίζονται ισχυρώς, γεγονός που δείχνει πως η αιτία παρουσίας του Pb έχει δράσει εξίσου και στα δύο εδαφικά βάθη. Οι μεγαλύτερες διαφορές συγκεντρώσεων (στην ίδια θέση) εμφανίζονται στις θέσεις 2,4 και 8 με την υψηλότερη να ανήκει στο εδαφικό βάθος A.



**Εικόνα 5. Χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στο εδαφικό βάθος A της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.**

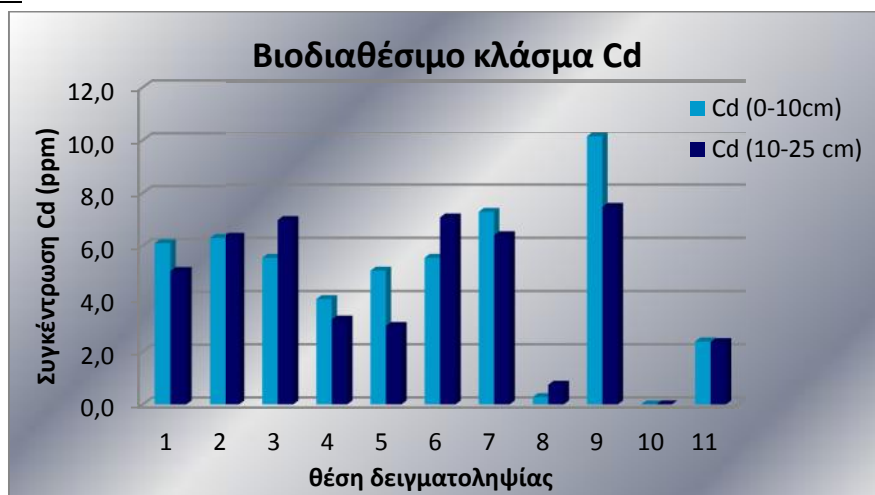
Σύμφωνα με την εικόνα 5, η χωρική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του μολύβδου στο εδαφικό βάθος A, παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις γύρω από την θέση δειγματοληψίας 7, όπως επίσης και το ευρύτερο ανατολικό τμήμα (εξαιρείται η περιοχή γύρω από την θέση δειγματοληψίας 8). Όσον αφορά τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις βιοδιαθέσιμου Pb αυτές εμφανίζονται στο δυτικό τμήμα του χάρτη.



**Εικόνα 6. Χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στο εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.**

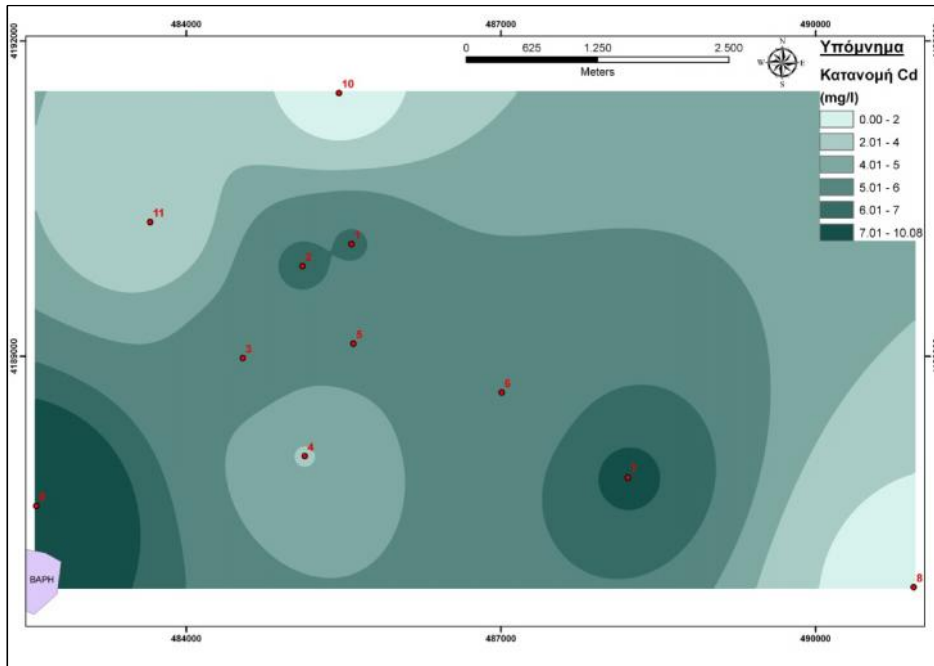
Αντίστοιχα η χωρική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του μολύβδου στο εδαφικό βάθος Β, παρουσιάζει ανάλογη εικόνα με αυτή του εδαφικού βάθους Α.

## ΚΑΔΜΙΟ



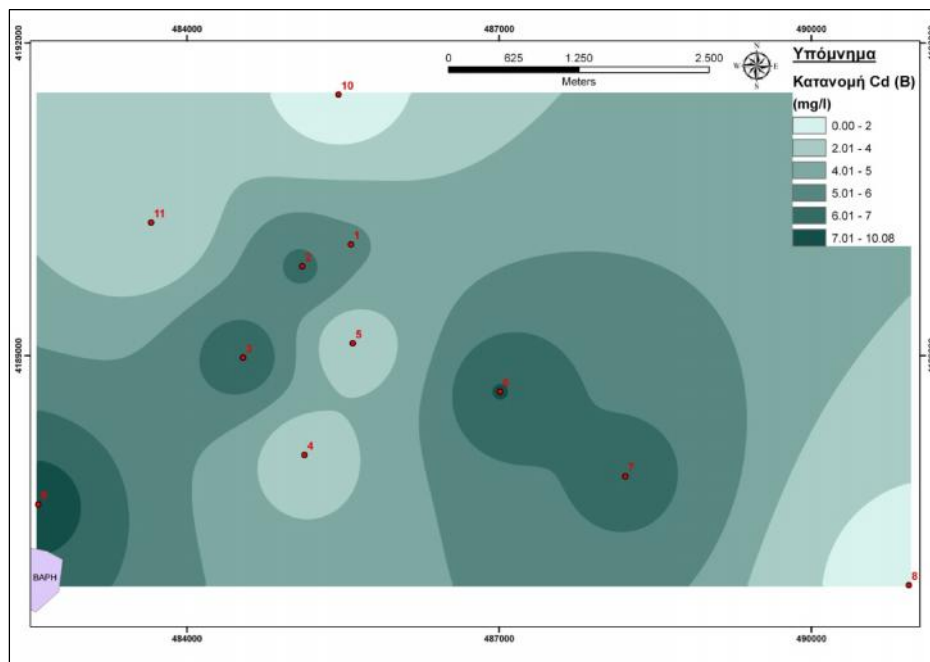
**Διάγραμμα 2.** Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του καδμίου στις θέσεις δειγματοληψίας και στα δύο εδαφικά βάθη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 2, οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου καδμίου στις περισσότερες θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζουν μικρό εύρος διαφοράς μεταξύ τους. Εξαίρεση αποτελούν οι θέσεις 8 και 10 που έχουν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα στην θέση 10 (A=0ppm, B=0ppm) παρατηρείται απουσία του βιοδιαθέσιμου καδμίου και στα δύο εδαφικά βάθη. Συγκρίνοντας τα δύο εδαφικά βάθη μεταξύ τους, οι μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται στην θέση 9 (2,65ppm) με το επιφανειακό στρώμα να εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή.



**Εικόνα 7.** Χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου καδμίου στο εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

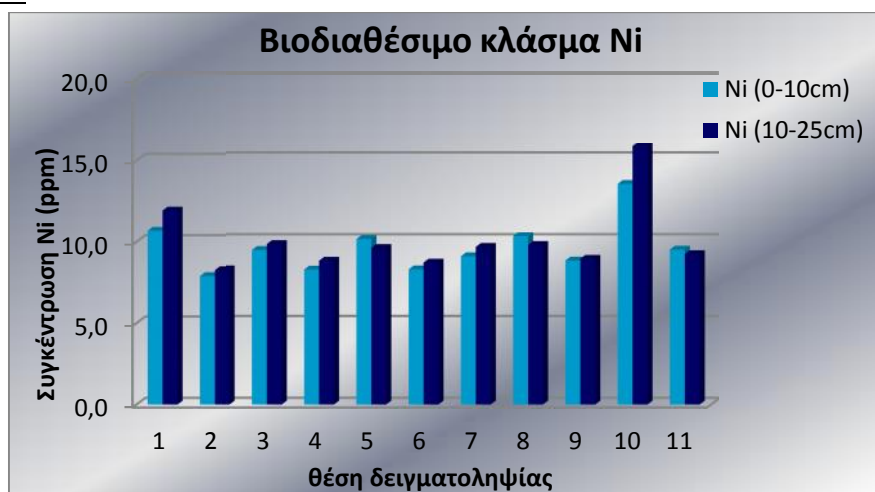
Η χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου καδμίου στο εδαφικό βάθος Α δείχνει πως στο βόρειο τμήμα οι συγκεντρώσεις του είναι χαμηλές, ενώ οι υψηλότερες εμφανίζονται στο νοτιοδυτικό τμήμα (θέση δειγματοληψίας 9) και γύρω από την θέση 7. Υψηλές είναι και οι συγκεντρώσεις γύρω από τα σημεία 1 και 2, ενώ η ευρύτερη περιοχή των σημείων 8 και 10 εμφανίζει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.



**Εικόνα 8.** Χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου καδμίου στο εδαφικό βάθος Β της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

Παρόμοια είναι η εικόνα και στην χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου καδμίου στο εδαφικό βάθος Β (εικόνα 8). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στο νοτιοδυτικό τμήμα (θέσεις 2, 3, 8) αλλά και σε πολύ περιορισμένη έκταση γύρω από την θέση 6, ενώ λιγότερο επιβαρυνμένες σε σχέση με το εδαφικό βάθος Α, είναι οι περιοχές στις θέσεις 4 και 5.

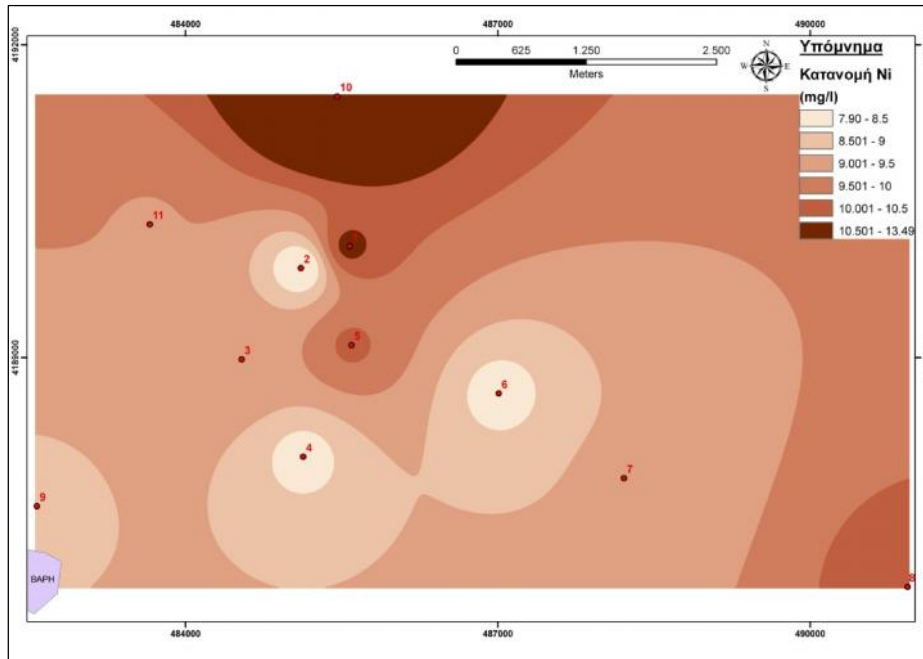
## ΝΙΚΕΛΙΟ



Διάγραμμα 3. Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του νικελίου στις θέσεις δειγματοληψίας και στα δύο εδαφικά βάθη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

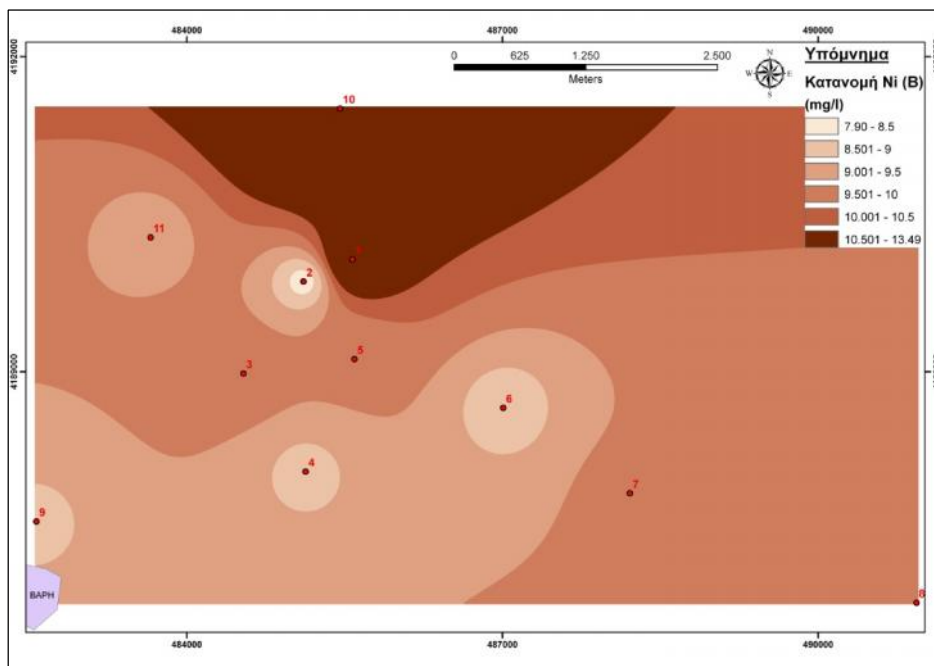
Όσον αφορά το νικέλιο (διάγραμμα 3), στις περισσότερες θέσεις δειγματοληψίας (2,3,4,5,6,7,8,9,11) και στα δύο εδαφικά βάθη παρατηρείται πως οι βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις κυμαίνονται σε μικρό εύρος τιμών (7,89ppm-10,29ppm). Η θέση 1 (A=10,68ppm, B=11,92ppm) και ιδιαίτερα η θέση 10 (A=13,48ppm, B=15,08ppm) εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες θέσεις. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως στην πλειοψηφία τους, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις θέσεις δειγματοληψίας (1,2,3,4,6,7,9,10) εμφανίζονται στο εδαφικό βάθος Β.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, η παρουσία του Ni στην θέση 10 (όπου εμφανίζεται και η μεγαλύτερη βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση που βρέθηκε στα δείγματα) δικαιολογείται λόγω της παρουσίας του ηφαιστειακού πετρώματος που υπάρχει σαν οφιολιθικό ράκος στην περιοχή. Έτσι, η επιβάρυνση του εδάφους με βιοδιαθέσιμο Ni είναι πιθανώς λιθογενούς προέλευσης, εφόσον και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο εδαφικό βάθος Β.



**Εικόνα 9.** Χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου νικελίου στο εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

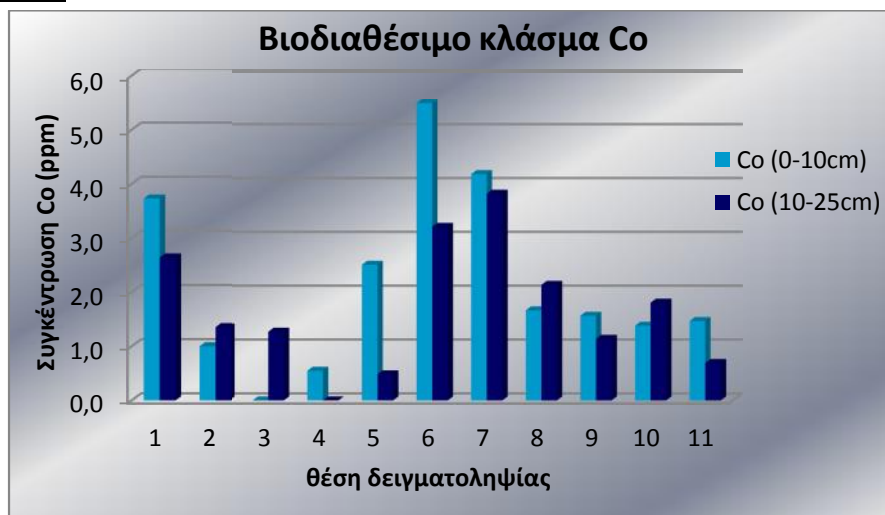
Η χωρική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του νικελίου στο εδαφικό βάθος Α (εικόνα 9), εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο βόρειο τμήμα γύρω από την θέση δειγματοληψίας 10 και σε πολύ περιορισμένη περιοχή στην θέση 1. Το υπόλοιπο τμήμα του χάρτη, κυρίως νοτιοδυτικά αφορά σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.



**Εικόνα 10.** Χωρική κατανομή του μετάλλου νικελίου στο εδαφικό βάθος Β της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

Αντίστοιχα η χωρική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του νικελίου στο εδαφικό βάθος B, παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με αυτή του εδαφικού βάθους A. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως οι υψηλές συγκεντρώσεις του βορειοδυτικού τμήματος αφορούν μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής σε σχέση με αυτή του εδαφικού βάθους A.

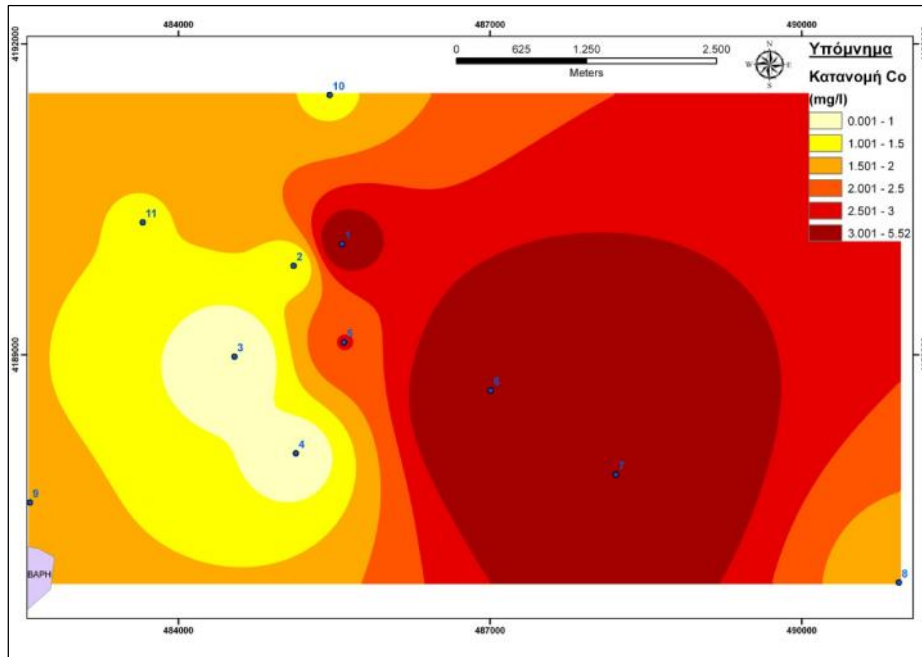
## ΚΟΒΑΛΤΙΟ



Διάγραμμα 4. Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του κοβαλτίου στις θέσεις δειγματοληψίας και στα δύο εδαφικά βάθη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

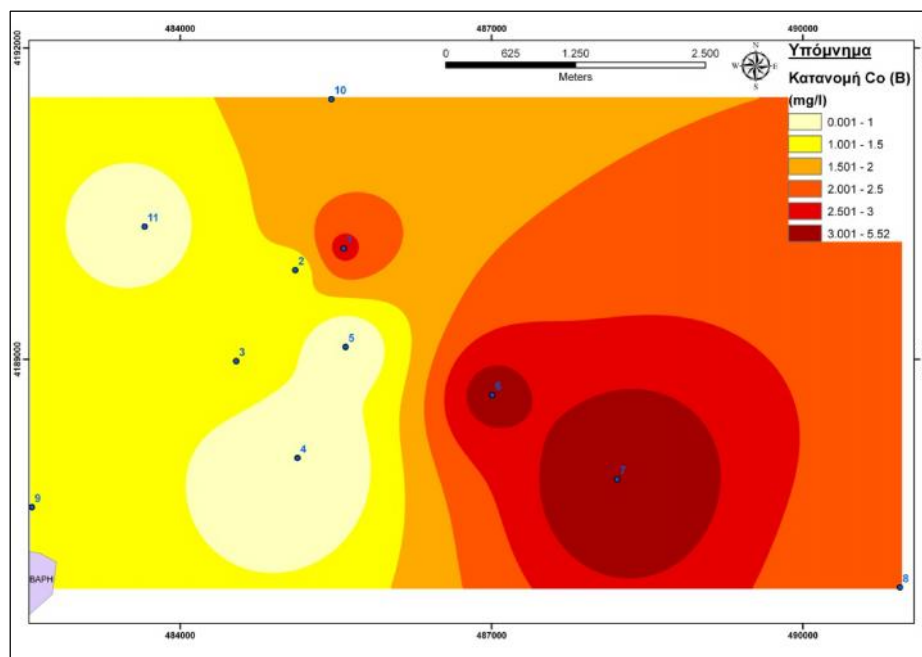
Στην περίπτωση του βιοδιαθέσιμου κοβαλτίου, σύμφωνα με το διάγραμμα 4, οι τιμές των συγκεντρώσεων στις θέσεις δειγματοληψίας (ανεξαρτήτου εδαφικού βάθους) παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη διακύμανση μεταξύ τους. Η παρουσία του στοιχείου δηλαδή στην περιοχή δειγματοληψίας δεν κατανέμεται ομοιόμορφα. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται όταν συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις βιοδιαθέσιμου κοβαλτίου στα εδαφικά βάθη A και B στην ίδια θέση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι θέσεις 5 και 6 όπου το εδαφικό βάθος A έχει κατά πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση από το εδαφικό βάθος B, όπου η διαφορά φτάνει έως και τις δύο μονάδες (ppm). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι στην θέση 3 είναι μηδενική η συγκέντρωση βιοδιαθέσιμου Co στο εδαφικό βάθος A σε αντίθεση με το εδαφικό βάθος B που φτάνει τα 1.27ppm. Τέλος στις θέσεις 1,4,5,6,7,9 και 11 το επιφανειακό στρώμα (εδαφικό βάθος A) έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βιοδιαθέσιμου Co από το εδαφικό βάθος B.





**Εικόνα 11.** Χωρική κατανομή του μετάλλου κοβαλτίου στο εδαφικό βάθος A της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

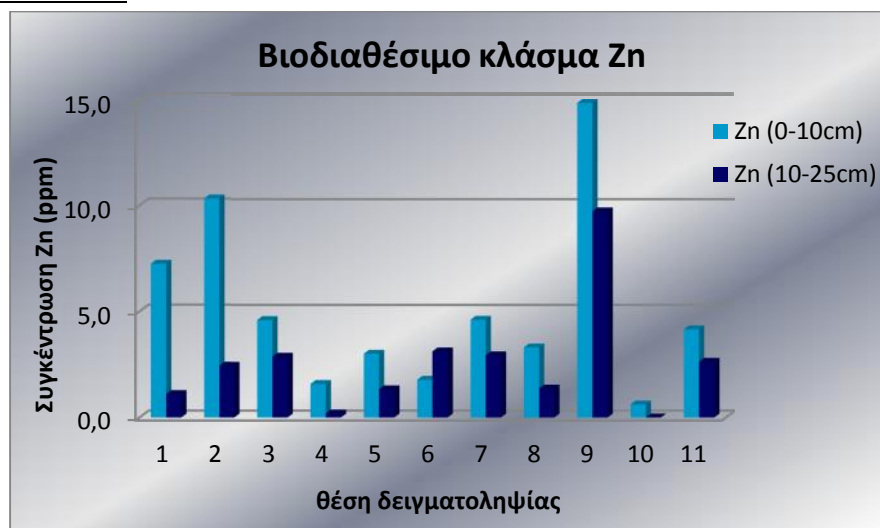
Η χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου κοβαλτίου στο εδαφικό βάθος A, δείχνει το ανατολικό τμήμα να εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις και ιδιαίτερα το νοτιοανατολικό στην ευρύτερη περιοχή των θέσεων 6 και 7. Αντίθετα, η περιοχή γύρω από τις θέσεις 2, 3, 4 και 11 αφορούν σε μικρότερες τιμές του βιοδιαθέσιμου κοβαλτίου.



**Εικόνα 12.** Χωρική κατανομή του μετάλλου κοβαλτίου στο εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

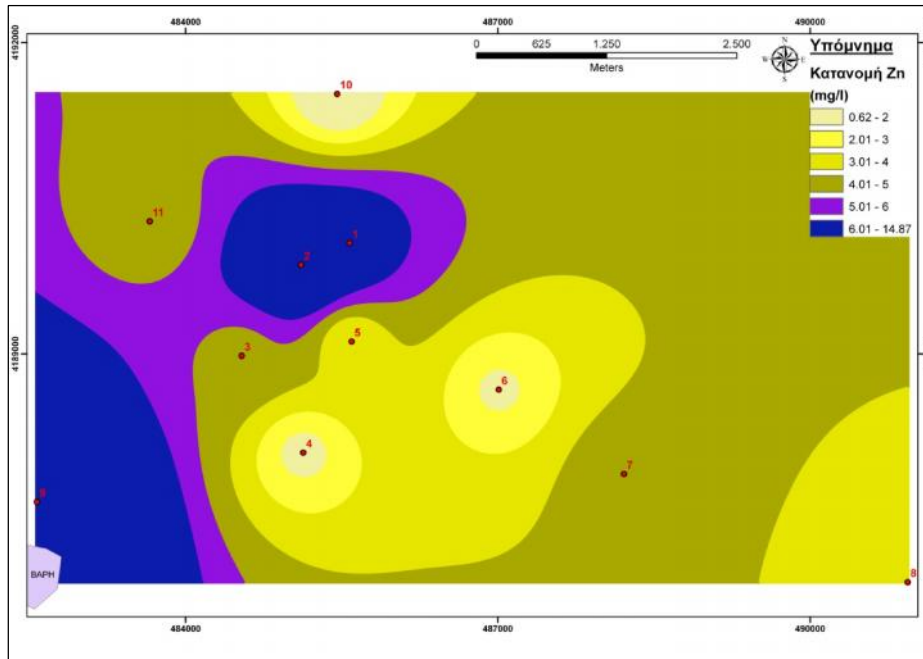
Όσον αφορά στη χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου κοβαλτίου στο εδαφικό βάθος B, παρατηρείται πως η περιοχή που εμφανίζει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις έχει διευρυνθεί περισσότερο στο δυτικό τμήμα σε σχέση με το εδαφικό βάθος A. Αντίθετα, οι περιοχές με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουν περιορισθεί κυρίως γύρω από τις θέσεις 6 και 7.

### ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ



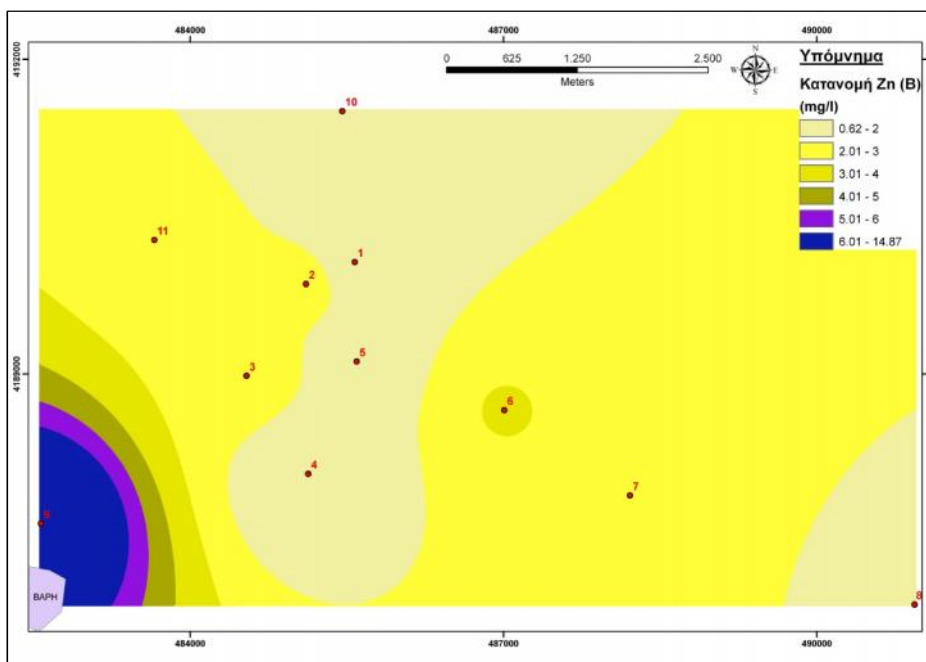
**Διάγραμμα 5.** Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του ψευδάργυρου στις θέσεις δειγματοληψίας και στα δύο εδαφικά βάθη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5, οι βιοδιαθέσιμες μορφές του ψευδάργυρου παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση στις θέσεις δειγματοληψίας (εδαφικό βάθος A=0,61ppm-14,87ppm και εδαφικό βάθος B=0ppm-9.74ppm). Η υψηλότερη συγκέντρωση και στα δύο εδαφικά βάθη, εμφανίζεται στην θέση 9 με τιμή 14.87ppm στο εδαφικό βάθος A. Επίσης, παρατηρείται πως σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας (εξαιρείται η θέση 6), η συγκέντρωση βιοδιαθέσιμου Zn είναι μεγαλύτερη στο εδαφικό βάθος A. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα εμφανές στις θέσεις 1 και 2, των οποίων οι διαφορές των βιοδιαθέσιμων συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο εδαφικών βαθέων είναι ιδιαίτερα υψηλές (έως και 8ppm), γεγονός που δείχνει μάλλον ανθρωπογενή επίδραση στην συγκεκριμένη περιοχή.



**Εικόνα 13.** Χωρική κατανομή του μετάλλου ψευδαργύρου στο εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

Η χωρική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του ψευδαργύρου στο εδαφικό βάθος Α, παρουσιάζει μία ιδιαίτερη εικόνα, με τις περιοχές με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να περιορίζονται κυρίως γύρω από τις θέσεις 4, 6 και 10, αλλά και γύρω από την θέση 8. Όσον αφορά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, αυτές εμφανίζονται στο νοτιοδυτικό τμήμα (θέση 9) αλλά και στην περιοχή γύρω από τις θέσεις 1 και 2.



**Εικόνα 14.** Χωρική κατανομή του μετάλλου ψευδαργύρου στο εδαφικό βάθος Β της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

Τέλος, η χωρική κατανομή του βιοδιαθέσιμου ψευδαργύρου (εικόνα 14), διαφοροποιείται εντελώς από την αντίστοιχη του εδαφικού βάθους A, εκτός από το νοτιοδυτικό τμήμα στην θέση δειγματοληψίας 9. Η υπόλοιπη περιοχή εμφανίζει αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές του εδαφικού βάθους A.

### **2.1.1 Γεωχημικές baselines για την περιοχή Βάρης - Κορωπίου**

Οι παραπάνω μετρήσεις των εκχυλιζόμενων βιοδιαθέσιμων μετάλλων του εδάφους με το εκχυλιστικό μέσο EDTA, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των γεωχημικών baselines της περιοχής μελέτης για κάθε μέταλλο και παρουσιάζονται στον πίνακα 6. Το πλήθος των δειγμάτων είναι αρκετά πιο μικρό από το ελάχιστο πλήθος για εξαγωγή ασφαλών ορίων baseline. Παρόλα αυτά έγινε χρήση τους, για να επιβεβαιωθεί η σημειακή επιβάρυνση των εδαφών σε ορισμένα βιοδιαθέσιμα βαρέα μέταλλα από τις εξτρεμιστικά υψηλές τιμές που παρατηρούνται τοπικά.

Επίσης, όλες οι παρακάτω αναφερόμενες τιμές έχουν σαν μονάδα μέτρησης τα ppm.

**Πίνακας 6. Πλαίσιο τιμών baseline για κάθε εδαφικό βάθος A, B της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (σε ppm).**

<b>Baseline</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
<b>Βάρης - Κορωπίου (A)</b>	2,05- 1445,34	0,17-19,95	0,16- 5,76	9,32-9,7	0,67- 19,94
<b>Βάρης - Κορωπίου (B)</b>	0,96- 1640,15	0,26 -13,73	0,13- 4,47	7,25- 13,4	0,1- 8,89

Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της τοπικής baseline του εδαφικού βάθους A της περιοχής μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν 11 εδαφικά δείγματα από τις θέσεις δειγματοληψίας.

Για το στοιχείο του Pb, τα αναμενόμενα όρια συγκεντρώσεων στην περιοχή είναι από  $GM/GD^2 = 2,05$  μέχρι  $GM \times GD^2 = 1445,34$ . Από τον πίνακα των δεδομένων παρατηρείται πως το δείγμα στην θέση 7 ξεπερνά το εκτιμώμενο όριο με τιμή 1519,76.

Αντίστοιχα για το στοιχείο Cd του εδαφικού βάθους A βρέθηκαν τα εκτιμώμενα όρια για την περιοχή να είναι από  $GM/GD^2 = 0,17$  έως  $GM \times GD^2 = 19,95$ . Όπως φαίνεται στον πίνακα των μετρήσεων, καμία τιμή από τις θέσεις δειγματοληψίας δεν υπερβαίνει τα παραπάνω όρια.

Για το στοιχείο Co του εδαφικού βάθους A βρέθηκαν τιμές, από  $GM/GD^2=0,16$  μέχρι  $GM \times GD^2=5,76$ . Όπως στην περίπτωση του Cd, έτσι και για το Co, καμία τιμή δεν υπερβαίνει την baseline της περιοχής.

Για το στοιχείο Ni τα όρια διαμορφώθηκαν  $GM/GD^2=9,32$  έως  $GM \times GD^2=9,7$ , με αποτέλεσμα να ξεπερνούν τις αναμενόμενες τιμές τα δείγματα στις θέσεις 1 (10,681), 5 (10,12), 8 (10,296) και 10 (13,486).

Για τον Zn τα εκτιμώμενα όρια του εδαφικού βάθους A της αυτής περιοχής μελέτης, είναι από  $GM/GD^2=0,67$  μέχρι  $GM \times GD^2=19,94$ . Από τα δεδομένα φαίνεται πως σε καμία θέση δειγματοληψίας δεν βρίσκεται παραπάνω ποσότητα Zn από την εκτιμώμενη της baseline της περιοχής.

Για το εδαφικό βάθος B και το στοιχείο Pb τα προβλεπόμενα φυσιολογικά όρια για την περιοχή εκτιμώνται από  $GM/GD^2=0,96$  μέχρι  $GM \times GD^2=1640,15$ . Σύμφωνα με τα δεδομένα κανένα δείγμα δεν ξεπερνά το πλαίσιο τιμών που αναμενόταν.

Για το στοιχείο Cd τα όρια διαμορφώθηκαν από  $GM/GD^2=0,26$  έως  $GM \times GD^2=13,73$  και συμπεριελάμβαναν τις τιμές όλων των θέσεων δειγματοληψίας.

Παρόμοια αποτελέσματα βγήκαν και για το στοιχείο Co, του οποίου τα όρια υπολογίστηκαν από  $GM/GD^2=0,13$  μέχρι  $GM \times GD^2=4,47$  χωρίς κανένα δείγμα να υπερβεί αυτές τις τιμές.

Όσον αφορά το στοιχείο Ni, τα όρια διαμορφώνονται ως εξής:  $GM/GD^2= 7,25$  μέχρι  $GM \times GD^2=13,4$  με το δείγμα στην θέση 10 να υπερβαίνει την baseline με τιμή 15,807.

Τέλος, για το στοιχείο Zn υπολογίζονται τα εκτιμώμενα όρια από  $GM/GD^2=0,1$  έως και  $GM \times GD^2=8,89$ . Όπως παρατηρείται στον σχετικό πίνακα το δείγμα στην θέση 9 με τιμή 9,746 βρίσκεται εκτός του προβλεπόμενου πλαισίου της baseline του B εδαφικού βάθους της περιοχής.

## 2.1.2 Στατιστική Επεξεργασία για την περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Για τη στατιστική επεξεργασία, τα δεδομένα των πινάκων 4 και 5 εισήχθησαν στο στατιστικό πακέτο SPSS και προέκυψαν τα αποτελέσματα που αντιπροσωπεύουν κάθε εδαφικό βάθος της περιοχής ενδιαφέροντος.

### **2.1.2.1 Εδαφικό βάθος Α περιοχής Βάρης - Κορωπίου**

#### Στατιστικές παράμετροι εδαφικού βάθους Α / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Για το εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης – Κορωπίου υπολογίστηκαν οι μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές του κάθε στοιχείου, όπως και η τυπική απόκλιση (πίνακας 7). Οι μεγαλύτερες βιοδιαθέσιμες τιμές του μολύβδου, του καδμίου και του ψευδαργύρου εμφανίζονται στο εδαφικό βάθος Α. Γενικά, ο μολύβδος συσσωρεύεται στα πρώτα εκατοστά του εδαφικού προφίλ λόγω της ισχυρής προσρόφησης του από την οργανική ουσία. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως η μεγαλύτερη τιμή του βιοδιαθέσιμου μολύβδου εμφανίζεται στην θέση δειγματοληψίας 7 (Α-1519,76ppm). Το γεγονός αυτό δείχνει σημειακή πηγή επιβάρυνσης του εδάφους, η οποία θα επιβεβαιωθεί στη συνέχεια. Η σημειακή πηγή συσχετίζεται τοπικά με την ύπαρξη των πρόσφατα προσδιορισθέντων αρχαιολογικών ευρημάτων, που προσδιόριζαν μεταλλουργικά εργαστήρια μικρής έκτασης για επεξεργασία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων του Pb, Zn, και Fe που στόχευε στην παραγωγή Αργύρου κατά τους κλασσικούς χρόνους (Kakavoyianni, 2003).

**Πίνακας 7. Στατιστικές παράμετροι του εδαφικού βάθους Α της περιοχής Βάρης - Κορωπίου.**

	Πλήθος τιμών	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Pb <sub>A</sub>	11	8,87	<b>1519,76</b>	235,21	455,87
Cd <sub>A</sub>	11	0,00	<b>10,08</b>	4,76	2,98
Ni <sub>A</sub>	11	7,90	13,49	9,61	1,56
Co <sub>A</sub>	11	0,00	<b>5,52</b>	2,14	1,68
Zn <sub>A</sub>	11	0,62	<b>14,87</b>	5,10	4,24

#### Correlation Matrix στο εδαφικό βάθος Α / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Για το εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης - Κορωπίου, στην μελέτη των σχέσεων που αναπτύσσονται στα πέντε βαρέα μέταλλα (πίνακας 8) φαίνεται να υπάρχει ελαφρά συσχέτιση με συντελεστή 0,595 μεταξύ του μολύβδου και του κοβάλτιου. Η συσχέτιση μολύβδου και κοβάλτιου δεν είναι πολύ σημαντική και δεν μπορεί να ερμηνευθεί με βεβαιότητα. Με τη χρήση όμως των Factor Analysis και με την μέθοδο Principal Component Analysis και Hierarchical Cluster Analysis αίρονται πολλές ασάφειες και δυσκολίες και δίδονται αξιόπιστες απαντήσεις. Το βέβαιο είναι ότι η

δυναμική παρουσία του Pb οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες περιγράφονται και πιο κάτω για το Cd και τον Zn. Η ύπαρξη του Co σχετίζεται με λιθογενή αίτια και η πηγή τροφοδοσίας του στα εδάφη είναι τα ηφαιστειακά πετρώματα που εμφανίζονται στην περιοχή υπό μορφή ρακών (Relicts). Η συσχέτιση καδμίου και ψευδάργυρου (0,733) προκύπτει από την κοινή καταγωγή τους. Είναι γνωστό ότι τα μεικτά θειούχα ορυκτά Pb, Fe και Zn φιλοξενούν και το CdS σε σημαντικό ποσοστό. Κατά τη μεταλλουργική διαδικασία, (τεχνική η οποία εφαρμοζόταν με υποτυπώδη τρόπο τους κλασσικούς χρόνους, δηλαδή περίπου 2500 χρόνια πριν) σημαντικό ποσοστό των μετάλλων αυτών απελευθερώνονται (υπό μορφή καπνών, αερολυμάτων) και αποτίθενται στη γύρω περιοχή με τη βοήθεια του ανέμου. (Κονοφάγος, 1980, Μούσουλος, 1976). Αυτό μας οδηγεί στην υπόθεση της κοινής πηγής προέλευσης και προφανώς πρόκειται για περιορισμένη σημειακή αλλά ισχυρή εδαφική επιβάρυνση.

**Πίνακας 8. Συσχέτιση (Correlation Matrix) των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (εδαφικό βάθος Α).**

	Pb <sub>A</sub>	Cd <sub>A</sub>	Ni <sub>A</sub>	Co <sub>A</sub>	Zn <sub>A</sub>
Pb <sub>A</sub>	1,000				
Cd <sub>A</sub>	0,308	1,000			
Ni <sub>A</sub>	-0,157	-0,599	1,000		
Co <sub>A</sub>	<b>0,595</b>	0,240	-0,077	1,000	
Zn <sub>A</sub>	-0,134	<b>0,733</b>	-0,369	-0,135	1,000

#### Factor Analysis στο εδαφικό βάθος Α / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Σύμφωνα με το πρόγραμμα Factor Analysis, για το εδαφικό βάθος Α της περιοχής Βάρης - Κορωπίου, η πλειονότητα των δεδομένων ερμηνεύτηκαν από 4 παράγοντες (πίνακας 9). Ο παράγοντας 1 αποδίδεται κυρίως στα στοιχεία κάδμιο και ψευδάργυρο με συντελεστή βαρύτητας 0,82 και 0,95 αντίστοιχα και ερμηνεύει το 44,77% της συνολικής διακύμανσης. Τα σχόλια για την συνύπαρξη και σχέση αυτών των μετάλλων αναφέρονται και ανωτέρω.

Ο παράγοντας 2 αποδίδεται με σημαντικό βαθμό βαρύτητας 0.85 στο νικέλιο και ερμηνεύει το 32,55% της συνολικής διακύμανσης του δείγματος. Ο παράγοντας 3 αποδίδεται στον μόλυβδο με βαρύτητα 0,94 ενώ ο παράγοντας 4 αποδίδεται στο κοβάλτιο με βαρύτητα 0,95 και ερμηνεύουν το 12,3% και το 7,9% αντίστοιχα της συνολικής διακύμανσης. Η δυναμική παρουσία του Pb οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες που είναι αυτές που περιγράφονται και πάνω για το Cd και τον Zn.

**Πίνακας 9. Αποτελέσματα του Factor Analysis με την μέθοδο Principal Component Analysis στα εδάφη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (εδαφικό βάθος A) παρουσιάζοντας τους παράγοντες που ερμηνεύουν την πλειονότητα των δεδομένων.**

στοιχείο	Παράγοντας			
	1	2	3	4
Pb <sub>A</sub>	0,00	-0,80	<b>0,94</b>	0,31
Cd <sub>A</sub>	<b>0,82</b>	-0,39	0,25	0,17
Ni <sub>A</sub>	-0,26	<b>0,95</b>	-0,06	-0,02
Co <sub>A</sub>	0,00	-0,03	0,30	<b>0,95</b>
Zn <sub>A</sub>	<b>0,95</b>	-0,12	-0,14	-0,10
% of Variance	44,77	32,55	12,3	7,9

### Hierarchical Cluster Analysis στο εδαφικό βάθος A / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

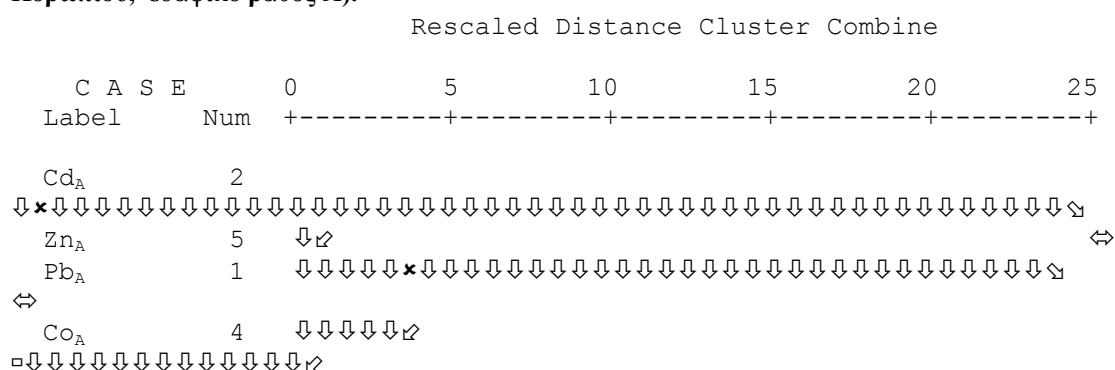
Στην συνέχεια της εργασίας, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα Hierarchical Cluster Analysis με σκοπό να εντοπιστούν οι "συγγενικές" σχέσεις μεταξύ των στοιχείων και να απεικονιστούν σε δενδρογράμματα.

Το παρακάτω δενδρογράμμα αφορά την περιοχή Βάρης - Κορωπίου (εδαφικό βάθος A), το οποίο δείχνει δύο κύριες ομάδες (διάγραμμα 6). Η πρώτη ομάδα είναι το Cd και ο Zn και η δεύτερη είναι ο Pb και το Co ενώ το Ni ακολουθεί δική του πορεία. Το ζεύγος του Cd και του Zn στο δενδρογράμμα, ταυτίζεται με τον παράγοντα 1 της Factor Analysis που επίσης ερμηνεύει σε μεγάλο βαθμό τα δύο αυτά στοιχεία. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει και ερμηνεύει τα προηγούμενα και δείχνει ότι το Cd και ο Zn προέρχονται από την ίδια πηγή.

Ο Pb και το Co εμφανίζονται συνδεδεμένα αλλά όχι ισχυρά, γεγονός που αν συνδυασθεί με τα αποτελέσματα της Factor Analysis θα μας βεβαιώσει για μία πιθανή τυχαία συνύπαρξη.

Το Ni ακολουθεί της ανεξάρτητη παρουσία του στην Hierarchical Cluster Analysis όπως και στο Factor Analysis και μας βεβαιώνει για την λιθογενή του προέλευση.

**Διάγραμμα 6. Δενδρογράμμα των στοιχείων, σύμφωνα με την Ward Method (περιοχή Βάρης – Κορωπίου, εδαφικό βάθος A).**





### 2.1.2.2 Εδαφικό βάθος B περιοχής Βάρης - Κορωπίου

#### Στατιστικές παράμετροι εδαφικού βάθους B / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Για το εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης – Κορωπίου υπολογίστηκαν οι μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές του κάθε στοιχείου, όπως και η τυπική απόκλιση (πίνακας 10). Πρέπει να σημειωθεί πως υπάρχει και εδώ μια σημαντική διαφορά στις τυπικές αποκλίσεις μεταξύ του Pb και των άλλων στοιχείων όπως συμβαίνει και στο εδαφικό βάθος A. Παρατηρείται επίσης, πως η μεγαλύτερη τιμή του βιοδιαθέσιμου μολύβδου εμφανίζεται πάλι στην θέση δειγματοληψίας 7 όπως και στο εδαφικό βάθος A (B-1435,28ppm).

Όσον αφορά στις τιμές του βιοδιαθέσιμου νικελίου παρατηρείται ότι η υψηλότερη τιμή του εμφανίζεται στο εδαφικό βάθος B. Τα παραπάνω μας οδηγούν στο ότι ο εμπλουτισμός των εδαφών πρέπει να γίνεται από το μητρικό υλικό του εδάφους. Δηλαδή, πρόκειται για μία τυπική γεωγενούς-λιθογενή επιβάρυνση των εδαφών με Ni. Επίσης δε, η διασπορά της επιβάρυνσης σε όλη σχεδόν την έκταση της περιοχής μελέτης μας δίνει μια διάχυτη επιβάρυνση των εδαφών από το Ni. Η λιθογενής επιβάρυνση συμπεραίνεται και από την παρουσία υπολειμμάτων βασικών ηφαιστειακών πετρωμάτων στην περιοχή, που όπως είναι γνωστό, περιέχουν Ni και Co. Τα πετρώματα αυτά κατά την εξαλλοίωση τους αποδεσμεύουν και απελευθερώνουν στο έδαφος τα μέταλλα αυτά. Επίσης πρέπει να σημειωθεί, πως αν και το νικέλιο είναι ελαφρώς κινητικό, επηρεάζεται αρκετά από το pH, που στα υπό μελέτη εδάφη είναι υψηλό με αποτέλεσμα να μειώνει την κινητικότητα του.

**Πίνακας 10. Στατιστικές παράμετροι του εδαφικού βάθους B της περιοχής Βάρης- Κορωπίου.**

	Πλήθος τιμών	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Pb <sub>B</sub>	11	4,71	1435,28	230,66	440,87
Cd <sub>B</sub>	11	0,00	7,43	4,39	2,66
Ni <sub>B</sub>	11	8,26	<b>15,81</b>	10,03	2,14
Co <sub>B</sub>	11	0,00	3,84	1,69	1,18
Zn <sub>B</sub>	11	0,00	9,75	2,52	2,63

#### Correlation Matrix στο εδαφικό βάθος B / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Οι συσχετισμοί των μετάλλων που αναπτύσσονται στο εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης - Κορωπίου, φαίνεται να αφορούν τα ζεύγη του καδμίου και ψευδάργυρου με τιμή 0,623 και του μολύβδου και του κοβάλτιου με τιμή 0,609. Ενώ η παρουσία του

νικελίου στο έδαφος δεν φαίνεται να συσχετίζεται με κανένα άλλο στοιχείο και στα δύο εδαφικά βάθη (πίνακας 11).

Τα σχόλια για το εδαφικό βάθος B των βιοδιαθέσιμων μετάλλων της περιοχής Βάρης – Κορωπίου μπορούν να είναι τα ίδια με τα αντίστοιχα του εδαφικού βάθους A.

**Πίνακας 11. Συσχέτιση (Correlation Matrix) των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (εδαφικό βάθος B).**

	Pb <sub>B</sub>	Cd <sub>B</sub>	Ni <sub>B</sub>	Co <sub>B</sub>	Zn <sub>B</sub>
Pb <sub>B</sub>	1,000				
Cd <sub>B</sub>	0,286	1,000			
Ni <sub>B</sub>	-0,143	-0,542	1,000		
Co <sub>B</sub>	<b>0,609</b>	0,290	0,168	1,000	
Zn <sub>B</sub>	0,036	<b>0,623</b>	-0,400	0,027	1,000

#### Factor Analysis στο εδαφικό βάθος B/ περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εδαφικό βάθος A, εξήχθησαν και οι παράγοντες για το εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (πίνακας 12).

Για το εδαφικό βάθος B της περιοχής Βάρης - Κορωπίου ο παράγοντας 1 εξηγεί το 43,8% της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στο νικέλιο με υψηλό βαθμό βαρύτητας 0,94. Ο παράγοντας 2, που αποδίδεται στα στοιχεία του ψευδαργύρου και του καδμίου με βαθμούς βαρύτητας 0,97 και 0,53 αντίστοιχα, ερμηνεύει το 31,07% του συνόλου των μεταβλητών. Ο παράγοντας 3 αποδίδεται στον μόλυβδο με τιμή βαρύτητας 0,94 και ερμηνεία συνολικής διακύμανσης 13,7%. Τέλος, ο παράγοντας 4 αποδίδεται στο κοβάλτιο κατά 0,83 και με συνολική διακύμανση 7,04.

Εδώ παρατηρούμε ότι στο βάθος B, ουσιαστικά άλλαξε μόνο η προτεραιότητα και φαίνεται το Ni να ερμηνεύει μεγαλύτερο ποσοστό διακύμανσης (43,8%), ενώ στο βάθος A ήταν δεύτερος παράγοντας και με μικρότερο ποσοστό διακύμανσης (32,0%).

**Πίνακας 12. Αποτελέσματα του Factor Analysis με την μέθοδο Principal Component Analysis στα έδαφη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου (εδαφικό βάθος B) παρουσιάζοντας τους παράγοντες που ερμηνεύουν την πλειονότητα των δεδομένων.**

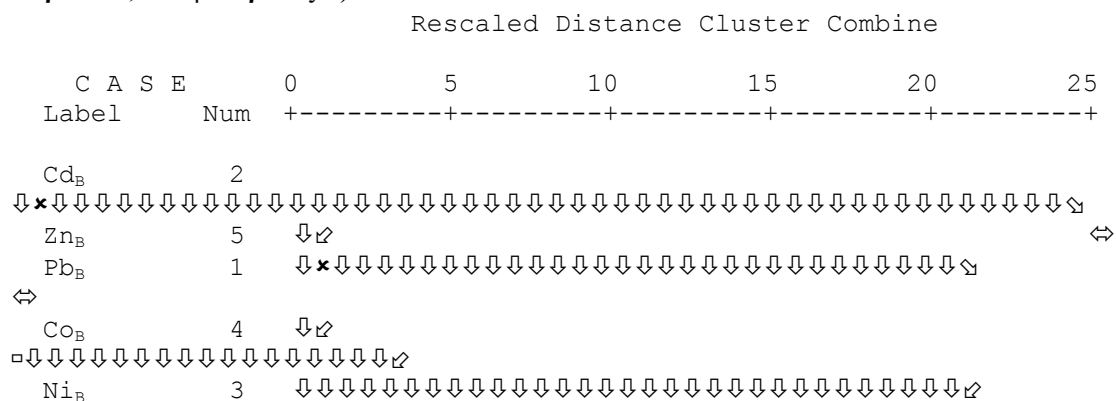
στοιχείο	Παράγοντας			
	1	2	3	4
Pb <sub>B</sub>	- 0,12	0,01	<b>0,94</b>	0,27
Cd <sub>B</sub>	-0,60	<b>0,53</b>	0,02	<b>0,51</b>
Ni <sub>B</sub>	<b>0,94</b>	-0,19	-0,10	0,14
Co <sub>B</sub>	0,15	0,01	0,45	<b>0,83</b>
Zn <sub>B</sub>	-0,20	<b>0,97</b>	0,00	0,01
% of Variance	43,8	31,07	13,7	7,04

Hierarchical Cluster Analysis στο εδαφικό βάθος B / περιοχή Βάρης - Κορωπίου

Το πρόγραμμα Hierarchical Cluster Analysis, χρησιμοποιήθηκε και στα δεδομένα του εδαφικού βάθους B και παράχθηκε το αντίστοιχο δενδρόγραμμα (διάγραμμα 7).

Έτσι, παρατηρείται η ίδια συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων, όπως και στο εδαφικό βάθος A της περιοχής Βάρης - Κορωπίου. Πρέπει να σημειωθεί όμως, πως η σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ του μολύβδου και του κοβάλτιου στο εδαφικό βάθος B είναι πιο ισχυρή σε σύγκριση με αυτή του εδαφικού βάθους A. Πιθανά, αυτό να οφείλεται στο ότι τα δύο αυτά στοιχεία προέρχονται από διαφορετικές πηγές (ο Pb προέρχεται καθαρά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ το Co προέρχεται κυρίως από εξαλλοίωση των ηφαιστειακών πετρωμάτων, δηλαδή λιθογενούς προέλευσης). Ο ψευδάργυρος με το κάδμιο, σύμφωνα με το δενδρόγραμμα έχουν ανθρωπογενή πηγή προέλευσης όπως προαναφέραμε.

**Διάγραμμα 7. Δενδρόγραμμα των στοιχείων, σύμφωνα με την Ward Method (περιοχή Βάρης - Κορωπίου, εδαφικό βάθος B).**



Σύμφωνα με τα δεδομένα από τις παραπάνω στατιστικές μεθόδους συνοψίζονται οι εξής παρατηρήσεις και εξάγονται τα μερικά συμπεράσματα:

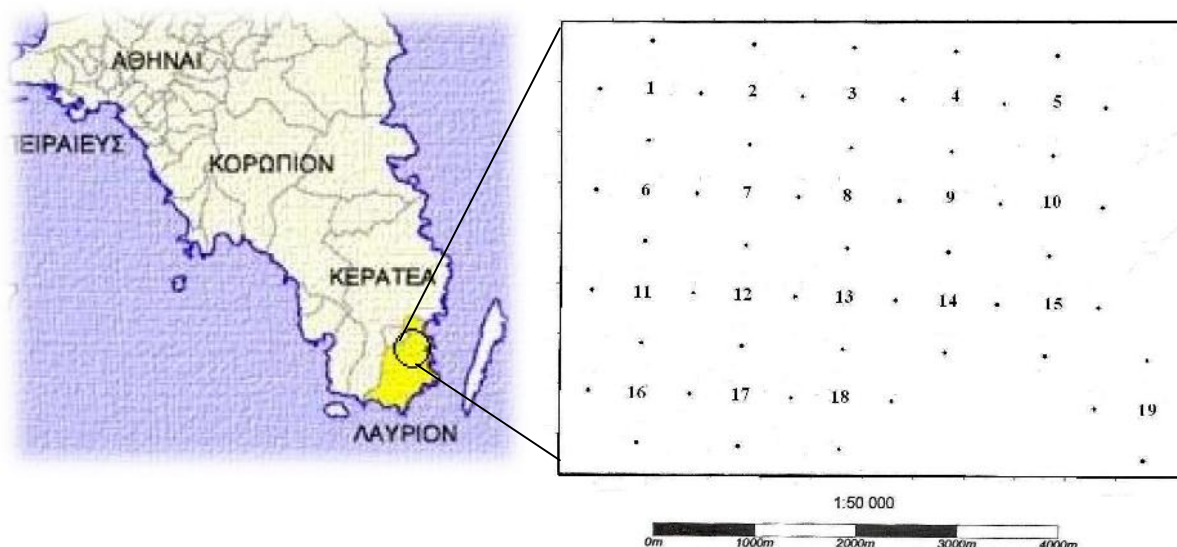
Τα πλαίσια των baselines των βιοδιαθέσιμων μετάλλων που μελετήσαμε, παρότι το πλήθος των δειγμάτων ήταν μικρό, έδειξε στο ανώτερο εδαφικό βάθος A μια ιδιαίτερα υψηλή τιμή (υπό μορφή σημειακής επιβάρυνσης) για τον Pb και τέσσερις υψηλότερες για το Ni. Για το εδαφικό βάθος B έδειξε μία τιμή του βιοδιαθέσιμου Ni και μία του Zn να ξεπερνούν τις ανώτερες baselines της περιοχής.

Στα αποτελέσματα από τα βιοδιαθέσιμα μέταλλα Pb, Cd, Zn, Ni και Co του εδαφικού βάθους A στην περιοχή Βάρης – Κορωπίου βλέπουμε ότι οι συνδυασμοί των στατιστικών μεθόδων μας επιβεβαιώνουν ότι τα μέταλλα Pb, Cd και Zn έχουν κοινή καταγωγή και μάλιστα την αρχαία μεταλλουργική δραστηριότητα (ανθρωπογενής πηγή επιβάρυνσης). Στη μεταλλουργία των μετάλλων αυτών, ο Pb συμμετέχει σε συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό και για τον λόγο αυτό βρέθηκε σε εξτρεμιστικά υψηλές τιμές στο σημείο γύρω από την αρχαία μεταλλουργική μονάδα.

Το Ni όπως και το Co έδειξαν να μην συνδέονται με καμία ανθρωπογενή δραστηριότητα και στατιστικά ανεξαρτητοποιήθηκαν. Η ύπαρξη μάλιστα των ηφαιστειακών πετρωμάτων μας οδήγησε να τα χαρακτηρίσουμε σαν λιθογενούς προέλευσης.

Αντίστοιχα είναι και τα σχόλια για το εδαφικό βάθος B. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια και οι μόνες διαφορές είναι ότι στο βάθος B το Ni ερμηνεύει τον πρώτο (I) παράγοντα της Factor Analysis, γεγονός που ισχυροποιεί την άποψη της λιθογενούς προέλευσης. Μικρής σημαντικότητας είναι επίσης η σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ του Pb και του Co η οποία γίνεται ελαφρά πιο ισχυρή, γεγονός που δεν μπορεί να αξιολογηθεί και απαιτεί περαιτέρω έρευνα .

## 2.2 Περιοχή Λαυρίου (προς σύγκριση περιοχή)



**Χάρτης 1.** Χάρτης ευρύτερης περιοχής Λαυρίου (<http://www.eranet.gr/lavrio/html/g-matt.html>) και χάρτης δειγματοληψίας (μελέτη ΙΓΜΕ, 1994b).

Για τον προσδιορισμό της τοπικής baseline αλλά και κατά την στατιστική επεξεργασία για την περιοχή του Λαυρίου, χρησιμοποιήθηκαν 19 δείγματα. Αυτά προέκυψαν από την τοπογραφική ομαδοποίηση και τον υπολογισμό του μέσου όρου των τεσσάρων πλησιέστερων δειγμάτων από τα 51 δείγματα της μελέτης του ΙΓΜΕ. Η διαδικασία ομαδοποίησης ανά τετράδες έγινε με τρόπο που κάλυψε όλη την αρχική περιοχή μελέτης.

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των συγκεντρώσεων των μετάλλων (πίνακας 13) στις 19 θεωρητικά προσδιορισμένες θέσεις δειγματοληψίας της περιοχής του Λαυρίου που υπολογίσθηκαν σαν μέσοι όροι του αθροίσματος των τεσσάρων πλησιέστερων δειγμάτων του χάρτη από την δημοσιευμένη εργασία του ΙΓΜΕ για περιοχή του Λαυρίου (Δημητριάδης κ.ά, 1994b).

**Πίνακας 13.** Δεδομένα συγκεντρώσεων (ppm) των μετάλλων στις 19 θέσεις δειγματοληψίας της περιοχής.

Δείγμα	Pb	Cd	Co	Ni	Zn
1	750,25	3,23	0,5	1,8	145,52
2	1163,2	5,35	0,45	3	322,92
3	720,77	6,92	0,65	2	1834,62
4	174,9	2,72	0,65	0,6	46,02
5	462,02	10,71	0,4	1,5	190,1
6	68,6	0,68	0,6	3,15	9,8
7	366,45	2,68	0,85	2,75	105,62
8	1408,5	16,72	1,35	7,77	2934,45
9	445,05	8,98	0,65	1,32	465,8
10	177,97	8,92	0,35	3,32	84,6
11	57,05	0,8	0,7	3,15	12,97
12	387,35	1,37	0,7	2	22,9
13	1110,47	10	1,15	5,97	813,4
14	660,47	6,26	0,75	2,57	107,02
15	330,47	10,21	0,75	4,92	96,97
16	43,42	0,92	0,7	2,12	5,2
17	289,72	1	0,7	2,22	15,57
18	906,17	12,75	0,9	2,2	817,12
19	2300,13	23,01	1,71	7,33	1112,93



**Διάγραμμα 8.** Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του μολύβδου στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 8, το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων του βιοδιαθέσιμου μολύβδου στη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης του Λαυρίου είναι αρκετά μεγάλο (43,42ppm - 2300,13ppm), με την χαμηλότερη τιμή να παρουσιάζεται στην θέση 16 και την υψηλότερη στην θέση 19. Γενικά πρέπει να σημειωθεί πως είναι υπερβολικά υψηλές οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου μολύβδου, σε σύγκριση ακόμη και με τις ολικές παγκόσμιες τιμές.



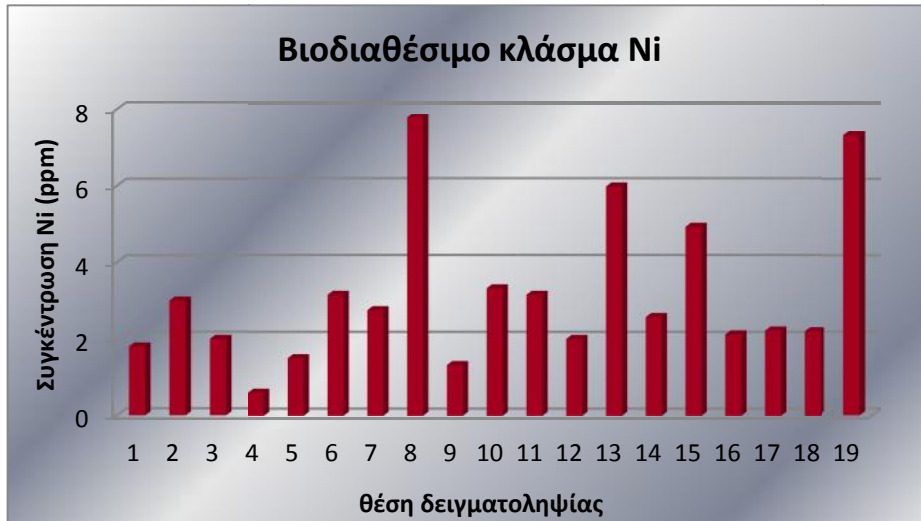
**Διάγραμμα 9.** Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του καδμίου στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 9, οι συγκεντρώσεις της περιοχής σε βιοδιαθέσιμο κάδμιο δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη ομοιογένεια. Οι θέσεις 5,8,9,10,13,15,18 και 19 έχουν υψηλές συγκεντρώσεις, με την θέση 19 να φτάνει τα 23,01ppm. Αντίθετα χαμηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται στις θέσεις 6,11,12,16 και 17 με την χαμηλότερη στην θέση 6 με τιμή 0,68ppm.



**Διάγραμμα 10.** Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του κοβάλτιου στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Οι βιοδιαθέσιμες μορφές του κοβάλτιου, στην ευρύτερη περιοχή του Λαυρίου ακολουθούν σχετικά ομοιόμορφη κατανομή. Οι συγκεντρώσεις του Co έχουν μικρό εύρος τιμών (0,35ppm-1,71ppm) με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στις θέσεις 8 και 19 όπως και στην περίπτωση του καδμίου και κοβαλτίου, ενώ η χαμηλότερη στην θέση 10.



Διάγραμμα 11. Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του νικελίου στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Αντίστοιχα με το κοβάλτιο, οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου νικελίου στην περιοχή, παρουσιάζουν μικρή διακύμανση μεταξύ τους, εκτός των θέσεων 8,13,15 και 19, οι οποίες εμφανίζουν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η χαμηλότερη συγκεντρώση εμφανίζεται στην θέση 4 με τιμή 0,6ppm και η υψηλότερη στην θέση 19 με τιμή 7,33ppm. Αξίζει να σημειωθεί πως η θέση 19 σε όλα τα στοιχεία είχε από τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 12. Τιμές του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του ψευδαργύρου στις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Τέλος, στο διάγραμμα 12 παρατηρείται μια διαφορετική κατανομή των βιοδιαθέσιμων μορφών του ψευδαργύρου. Η θέση 8 εμφανίζει την εξτρεμιστικά υψηλή τιμή (2934,45ppm) και πιθανώς αφορά σημειακή πηγή επιβάρυνσης. Για το



λόγο αυτό στη στήλη των συγκεντρώσεων στο διάγραμμα χρησιμοποιήθηκε λογαριθμική κλίμακα. Αντίθετα οι θέσεις 4,5,11,12,16 και 17 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές, με την θέση 16 να έχει την χαμηλότερη (5,2ppm). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως και στην περίπτωση του Zn, οι θέσεις 8 και 19 εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις όπως και στα υπόλοιπα τέσσερα στοιχεία. Το γεγονός αυτό, δείχνει μια σοβαρότερη επιβάρυνση στα συγκεκριμένα σημεία.

### **2.2.1 Γεωχημική Baseline για την περιοχή του Λαυρίου**

Η διαδικασία υπολογισμών της baseline που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτή της περιοχής Βάρης – Κορωπίου.

Η εκτίμηση της γεωχημικής baseline για το στοιχείο Pb προσδιορίστηκε με τον γεωμετρικό μέσο  $GM=393,38$  και τη τυπική απόκλιση  $GD=2,91$ . Άρα το διάστημα που αναμένεται να κινούνται στη συγκεκριμένη περιοχή του Λαυρίου οι τιμές ορίζεται από  $GM/GD^2=46,49$  έως  $GM \times GD^2=3327,99$  και σύμφωνα με τους πίνακες δεδομένων κανένα δείγμα δεν ξεφεύγει εκτός των παραπάνω ορίων.

Τα αποτελέσματα για το στοιχείο Cd έδωσαν  $GM= 4,38$  και  $GD=2,94$ . Έπειτα από τους απαραίτητους υπολογισμούς τα όρια της baseline είναι  $GM/GD^2= 0,5$  μέχρι  $GM \times GD^2=37,84$  και όπως φαίνεται όλες οι τιμές των δειγμάτων είναι μέσα σε αυτό το πλαίσιο τιμών.

Για το στοιχείο Co βρέθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:  $GM=0,7$  και  $GD=1,44$ . Έτσι τα όρια διαμορφώνονται από  $GM/GD^2= 0,33$  έως  $GM \times GD^2=1,44$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, το δείγμα 19 με τιμή 1,71, ξεπερνά τα εκτιμώμενα όρια για την περιοχή του Λαυρίου, δείχνοντας την τοπική επιβάρυνση σε Co.

Αντίστοιχα για το στοιχείο Ni βρέθηκαν  $GM=2,64$  και  $GD=1,8$ . Άρα σύμφωνα με το πλαίσιο τιμών που κυμαίνεται από  $GM/GD^2=0,81$  μέχρι  $GM \times GD^2=8,55$ , κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει τα προβλεφθέντα όρια.

Τέλος, το στοιχείο Zn με  $GM=130,89$  και  $GD=6,04$  έδωσε τα παρακάτω όρια της baseline, από  $GM/GD^2=3,58$  έως  $GM \times GD^2=4774,86$ . Έτσι, κανένα δείγμα δεν ξεπερνά το ανώτερο όριο.

Παρακάτω δίνονται συνοπτικά οι τιμές των baseline που υπολογίστηκαν για την περιοχή του Λαυρίου.

**Πίνακας 14. Τιμές baseline για την περιοχή του Λαυρίου για κάθε στοιχείο (σε ppm).**

<b>Baseline</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
<b>Λαύριο</b>	46,49- 3327,99	0,5 -37,84	0,33 -1,44	0,81 -8,55	3,58 – 4774,86

Ο χαρακτηρισμός της επιβάρυνσης των εδαφών σε μια περιοχή κάνοντας χρήση των ορίων baseline εξαρτάται από την ποσότητα των δειγμάτων και την χωρική κατανομή της δειγματοληψίας.

Στην περίπτωση της παρούσας εργασίας η δειγματοληψία έλαβε χώρα μόνο στις περιοχές της Βάρης - Κορωπίου και του Λαυρίου. Στο Λαύριο μάλιστα εκτιμήθηκε λαμβάνοντας βιβλιογραφικά δεδομένα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα δεδομένα δειγματοληψίας να είναι ισχυρώς επιβαρυσμένα λόγω της ρύπανσης των περιοχών. Επίσης δε, η έλλειψη δειγμάτων απόλυτα υγιούς εδάφους από την ευρύτερη περιοχή της Αττικής δεν επέτρεψε με σαφήνεια την διάκριση όλων των σημαντικά επιβαρυσμένων θέσεων. Για τον λόγο αυτό, η διεξαγωγή του πλαισίου τιμών baseline δεν αντιπροσωπεύουν το απόλυτο μέγεθος της ρύπανσης των περιοχών, αλλά καταδεικνύουν τις διακριτά εξέχουσες περιπτώσεις ρύπανσης σε μια ήδη επιβαρυσμένη περιοχή.

### 2.2.2 Στατιστική επεξεργασία για την περιοχή του Λαυρίου

Για τη στατιστική επεξεργασία των βιοδιαθέσιμων μετάλλων στα εδάφη της περιοχής του Λαυρίου εφαρμόστηκαν οι ίδιες μέθοδοι επεξεργασίας με αυτές της περιοχής Βάρης - Κορωπίου και παρήχθησαν τα παρακάτω στατιστικά αποτελέσματα.

#### Στατιστικές παράμετροι και Correlation Matrix για την περιοχή του Λαυρίου

Σύμφωνα με τον πίνακα 15 παρατηρείται πως τα στοιχεία του μολύβδου και του ψευδαργύρου εμφανίζουν εξτρεμιστικά μεγάλες τιμές που αγγίζουν τα 2300,13ppm και τα 2934,45ppm αντίστοιχα. Στο γεγονός αυτό οφείλονται και οι μεγάλες τιμές των τυπικών αποκλίσεων των δύο αυτών στοιχείων.

**Πίνακας 15. Στατιστικές παράμετροι της περιοχής του Λαυρίου.**

	Πλήθος τιμών	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Pb	19	43,42	2300,13	622,26	567,86
Cd	19	0,68	23,01	7,01	6,06
Co	19	0,35	1,71	0,76	0,33
Ni	19	0,60	7,77	3,14	1,97
Zn	19	5,20	2934,45	481,23	766,13

**Πίνακας 16. Συσχέτιση των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά δείγματα του Λαυρίου.**

	Pb	Cd	Co	Ni	Zn
Pb	1,000				
Cd	<b>0,812</b>	1,000			
Co	<b>0,756</b>	0,681	1,000		
Ni	0,682	0,686	<b>0,793</b>	1,000	
Zn	0,629	0,635	0,590	0,594	1,000

Στον πίνακα 16 διακρίνεται ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των πέντε μετάλλων για περιοχή του Λαυρίου. Η ισχυρότερη σχέση εμφανίζεται μεταξύ του μολύβδου και του καδμίου με βαθμό συσχέτισης 0,812. Ακολουθεί η συσχέτιση του νικελίου με το κοβάλτιο με τιμή 0,793 και του μολύβδου επίσης με το κοβάλτιο με τιμή 0,756.

#### Factor Analysis για την περιοχή του Λαυρίου

Σύμφωνα με την μέθοδο Principal Component Analysis του προγράμματος Factor Analysis για την περιοχή του Λαυρίου, τέσσερις παράγοντες εξηγούν την προέλευση της επιβάρυνσης των εδαφών κατά 96,93% στο σύνολο τους. Ο πρώτος ερμηνεύει το 75,00% της συνολικής διακύμανσης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα και συσχετίζει την παρουσία του μολύβδου και του καδμίου με 0,69 και 0,84 αντίστοιχα. Ο δεύτερος παράγοντας εξηγεί σε ποσοστό 9,44% επί του συνόλου την παρουσία του νικελίου με συντελεστή 0,83. Τέλος, οι παράγοντες τρία και τέσσερα εξηγούν το 7,78% της συνολικής διακύμανσης με συντελεστή 0,90 για τον ψευδάργυρο και το 4,71% της συνολικής διακύμανσης με συντελεστή 0,75 για το κοβάλτιο αντίστοιχα.

**Πίνακας 17. Αποτελέσματα του Factor Analysis με την μέθοδο Principal Component Analysis στα εδάφη του Λαυρίου παρουσιάζοντας τους παράγοντες που ερμηνεύουν την πλειονότητα των δεδομένων.**

στοιχείο	Παράγοντας			
	1	2	3	4
Pb	<b>0,69</b>	0,18	0,28	0,57
Cd	<b>0,84</b>	0,35	0,29	0,19
Co	0,28	0,50	0,25	<b>0,75</b>
Ni	0,32	<b>0,83</b>	0,26	0,32
Zn	0,28	0,23	<b>0,90</b>	0,21
% of Variance	75,00	9,44	7,78	4,71

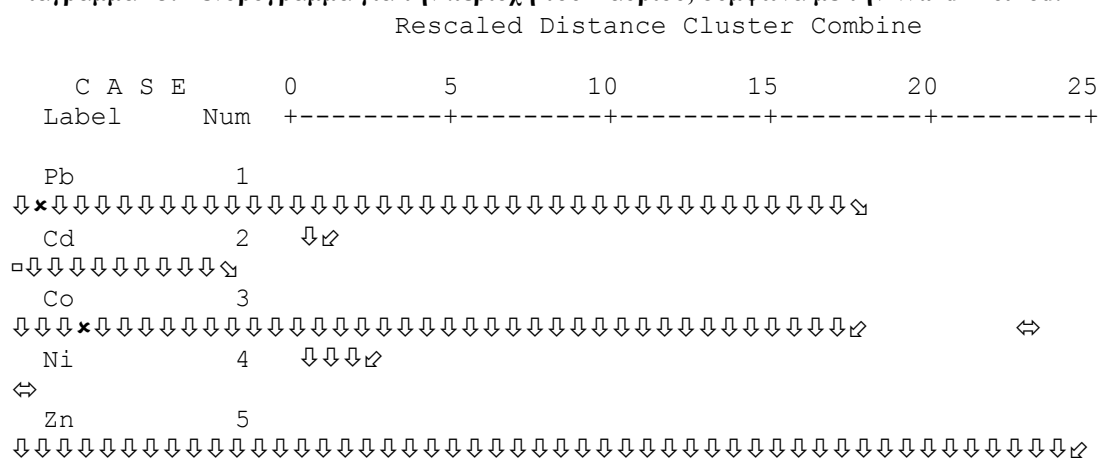
### Hierarchical Cluster Analysis για την περιοχή του Λαυρίου

Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Hierarchical Cluster Analysis με σκοπό να εντοπιστούν οι "συγγενικές" σχέσεις μεταξύ των στοιχείων.

Όσο αφορά την περιοχή του Λαυρίου το δενδρόγραμμα (διάγραμμα 13) έδειξε την άμεση συσχέτιση του Pb και του Cd, όπως και του Co με το Ni ενώ ο Zn κινείται ανεξάρτητα. Το ζεύγος του Pb με το Cd που παρουσιάζεται στο δενδρόγραμμα, έχει προκύψει και στον παράγοντα 1 της Factor Analysis για την περιοχή του Λαυρίου με υψηλές τιμές βαρύτητας. Η ισχυρή αυτή σχέση των δύο αυτών μετάλλων οφείλεται στη μεταφορά και απόθεση στο έδαφος, καπνών και αερολυμάτων από την επεξεργασία και μεταλλουργία του μολύβδου. Αυτό διαπιστώνεται εύκολα και από τη χωρική κατανομή των αερομεταφερομένων αυτών ρύπων (Dimopoulos et al., 2004, Μούσουλος, 1976).

Το Ni και το Co παρότι εμφανίζονται στη Factor Analysis σε δύο διαφορετικούς παράγοντες, τους 2 και 4 με πολύ χαμηλή διακύμανση 9,44 και 4,71 αντίστοιχα, στο δενδρόγραμμα φαίνεται η άμεση συσχέτισή τους. Αυτό το γεγονός μας οδηγεί στο ότι η πηγή που συνδέεται με την παρουσία αυτών των δύο στοιχείων είναι κοινή και δεν είναι άλλη από την λιθογενή προέλευση τους. Ο λιθολογικός σχηματισμός που συνέβαλε στην προσφορά μητρικού υλικού για τη δημιουργία των εδαφών της περιοχής είναι κυρίως οι μεταμορφωμένοι βασικοί ηφαιστειακοί σχηματισμοί (μεταβασίτες ή πρασινίτες). Αυτοί είναι διεσπαρμένοι σε όλη την περιοχή της Λαυρεωτικής και βρίσκονται κυρίως σε κορυφές λόφων τροφοδοτώντας σε όλο το γειτονικό περιβάλλον τους, τα στοιχεία από την εξαλλοίωση των ορυκτών τους (Arikas et al.2001).

**Διάγραμμα 13.** Δενδρόγραμμα για την περιοχή του Λαυρίου, σύμφωνα με την Ward Method.



Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:  
Σύμφωνα με την μελέτη της περιοχής, η θέση 8 αφορά σημειακή πηγή επιβάρυνσης και βρίσκεται στο παλιό εργοστάσιο μεταλλουργίας του Λαυρίου. Οι καπνοί του εργοστασίου και οι αερομεταφερόμενοι ρύποι των μετάλλων απομακρύνονται με την μορφή των αερολυμάτων και διασπείρονται στο περιβάλλον με την συμβολή των ατμοσφαιρικών παραγόντων (επικρατούντες άνεμοι, κατακρημνίσματα κτλ). Στη συνέχεια δεσμεύονται από το έδαφος και παραμένουν σε αυτό για εκατοντάδες χρόνια ανάλογα με την χημική κινητικότητα τους.

Αντίστοιχα, η θέση 19 βρίσκεται σε περιοχή που είχαν πραγματοποιηθεί μεταλλευτικές εργασίες όχι μόνο πρόσφατες αλλά και από τους αρχαίους χρόνους. Από τις εργασίες αυτές συσσωρεύτηκαν μεγάλες ποσότητες ορυκτών που συνοδεύουν τα στείρα πετρώματα που προέρχονται από τις υπόγειες και επιφανειακές εξορύξεις. Τα ορυκτά αυτά περιέχουν μέταλλα και με την εξαλλοίωση τους απελευθερώνονται και επιβαρύνουν τον περιβάλλοντα χώρο στον οποίο έχουν μεταφερθεί και διασκορπίζεται με την βοήθεια των ανέμων.

Κατά την στατιστική επεξεργασία, των μετάλλων, φάνηκε να συσχετίζονται ισχυρώς (Correlation Matrix) το κάδμιο με τον μόλυβδο, τα οποία αποτελούν και τον παράγοντα με την μεγαλύτερη βαρύτητα στην Factor Analysis που ερμηνεύει το 75% της συνολικής διακύμανσης των δεδομένων και αφορά σε ανθρωπογενή επίδραση. Αντίθετα το κοβάλτιο και το νικέλιο, όπου φαίνεται να έχουν "συγγενική" σχέση στο δενδρόγραμμα δεν προκύπτουν από ανθρωπογενή επιβάρυνση αλλά από λιθογενή όπως και στην περίπτωση της Βάρης - Κορωπίου.

### 2.3 Σύγκριση των δύο επιβαρυσμένων περιοχών

Στη διαδικασία σύγκρισης των δύο περιοχών παρατηρήθηκε πως ενώ εξετάστηκαν τα ίδια μέταλλα, παρουσιάστηκαν διαφορετικά “ζεύγη” συσχέτισης.

Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή Βάρης – Κορωπίου συσχετίστηκαν ισχυρώς το Cd με το Zn, ενώ στην περιοχή του Λαυρίου ο Pb με το Cd. Τα λοιπά στοιχεία της κάθε περιοχής δεν συσχετίστηκαν μεταξύ τους και ερμηνεύτηκαν με χαμηλό βαθμό σημαντικότητας. Έτσι, ενώ είναι γνωστή η ύπαρξη ανάλογης παρελθούσας μεταλλευτικής δραστηριότητας στις δύο περιοχές, τα μέταλλα δείχνουν να έχουν διαφορετικές συνεργιστικές σχέσεις σύμφωνα με όλες τις στατιστικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

Η διαφορά αυτή θα μπορούσε να ερμηνευτεί λόγω της διαφοράς μεγέθους των μεταλλουργικών δραστηριοτήτων. Αυτό όμως δεν ισχύει διότι θα μας έδινε τον ίδιο στατιστικό συσχετισμό των μετάλλων. Επομένως η πιθανότερη εξήγηση των διαφορών αυτών μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική χρονική διάρκεια που λειτούργησαν οι δύο μεταλλουργικές μονάδες. Η πρώτη, (περιοχή Βάρης – Κορωπίου) που διεκόπει η λειτουργία της πριν 2500 χρόνια, είχε μεγάλο χρονικό διάστημα να απορρυπανθεί από ορισμένα μέταλλα, γεγονός που σχετίζεται με την κινητικότητα των μετάλλων αυτών και τις τοπικές συνθήκες. Αντίθετα η δεύτερη (περιοχή Λαυρίου) δεν ήταν δυνατό να απορρυπανθεί δεδομένου ότι η λειτουργία της συνεχίστηκε μέχρι τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα.

### 3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων προέκυψε ότι, τόσο για την περίπτωση της περιοχής Βάρης – Κορωπίου όσο και για την περιοχή του Λαυρίου οι γεωχημικές baselines δεν αντιπροσώπευαν την αναμενόμενη φυσιολογική κατάσταση των εδαφών αλλά κατέδειξαν τις ιδιαίτερα επιβαρυνμένες θέσεις τους.
2. Από τη στατιστική επεξεργασία των βαρέων μετάλλων Pb, Cd, Zn, Ni και Co στην περιοχή Βάρης – Κορωπίου διαπιστώθηκε ο Pb, το Cd και ο Zn έχουν κοινή καταγωγή και μάλιστα την αρχαία μεταλλουργική δραστηριότητα (ανθρωπογενής πηγή επιβάρυνσης). Στη μεταλλουργία των μετάλλων αυτών, ο Pb συμμετέχει σε συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό και για τον λόγο αυτό βρέθηκε σε εξαιρετικά υψηλές τιμές στο σημείο γύρω από την αρχαία μεταλλουργική μονάδα.
3. Στην περιοχή της Βάρης – Κορωπίου οι πηγές επιβάρυνσης αφορούσαν διάχυτες αλλά και σημειακές πηγές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σημειακής πηγής αποτελεί η θέση δειγματοληψίας 7 (συγκεντρώσεις Pb σε βάθος 0-10cm=1519,76ppm και σε βάθος 10-25cm=1435,28ppm). Αντίστοιχο παράδειγμα διάχυτης επιβάρυνσης αποτελεί το στοιχείο Ni, το οποίο δείχνει τέσσερις συνολικά θέσεις (1,5,8,10) κατανεμημένες σε όλο το χώρο της δειγματοληψίας να ξεπερνούν το πλαίσιο των baseline.
4. Το Ni όπως και το Co στην περιοχή Βάρης – Κορωπίου έδειξαν να μην συνδέονται με ανθρωπογενή δραστηριότητα και στατιστικά ανεξαρτητοποιήθηκαν. Έτσι, χαρακτηρίστηκαν ως λιθογενούς προέλευσης, γεγονός το οποίο ενισχύεται από την ύπαρξη των ηφαιστειακών πετρωμάτων που βρίσκονται στην περιοχή, τα οποία περιέχουν στα ορυκτά τους τα στοιχεία αυτά.

5. Στην περιοχή του Λαυρίου διαπιστώθηκε ισχυρή συσχέτιση των συγκεντρώσεων μόλυβδου και καδμίου, σύμφωνα με όλες τις στατιστικές μεθόδους. Εντοπίστηκε μία σημειακή πηγή επιβάρυνσης που βρίσκεται στο παλιό εργοστάσιο μεταλλουργίας του Λαυρίου και μια που βρίσκεται σε περιοχή που είχαν πραγματοποιηθεί μεταλλευτικές εργασίες όχι μόνο πρόσφατες αλλά και από τους αρχαίους χρόνους.
  
6. Διαπιστώθηκαν διαφορετικά "ζεύγη" συσχέτισης των μελετώμενων βαρέων μετάλλων στις ερευνώμενες περιοχές. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή Βάρης – Κορωπίου συσχετίστηκαν ισχυρώς το Cd με το Zn, ενώ στην περιοχή του Λαυρίου ο Pb με το Cd. Τα υπόλοιπα στοιχεία της κάθε περιοχής δεν συσχετίστηκαν μεταξύ τους και ερμηνεύτηκαν με χαμηλό βαθμό σημαντικότητας. Η πιθανότερη εξήγηση των διαφορών αυτών μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική χρονική διάρκεια που λειτούργησαν οι δύο μεταλλουργικές μονάδες, σε συνδυασμό με την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων και τις ιδιαίτερες τοπικές συνθήκες.



#### 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adriano D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York.

Adriano D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, Bioavailability and risks of metals. Springer – Verlag, New York. pp. 867.

Allison L.E and Moodie C.D., 1965. Carbonate in: Black C.A. Methods of soil analysis, Part 2. ASA, USA.

Angelone M. and Bini C., 1992. Trace elements concentration in soils and plants of Western Europe. In Adriano D.C. Biochemistry of trace metals. Lewis Publication, Boca Raton, pp 19-60.

Arikas K., Pape M., Σερέλης Κ. και Τσαγκαλίδης Α., 2001. Πετρολογική – Ορυκτολογική μελέτη των Μεταβασιτών (Πρασινιτών) της Λαυρεωτικής και Γεωτεκτονικό Περιβάλλον σχηματισμού τους. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομος XXXIV/3, 901-910.

ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 1988. The nature and extent of lead poisoning in children in the United States : a report to congress, July, 1988.

ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 1994. Toxicological profile for Zinc. U.S Dept of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 2002α. Draft toxicological profile for several trace elements. U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

Backes C.A., McLaren R.G., Rate A.W. and Swift R.S., 1995. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 778-785.

Blanusa M., Varnai VM., Piasek M. and Kostial K., 2005. "Chelators as antidotes of metal toxicity: therapeutic and experimental aspects", *Curr Med Chem*. 12(23):2771-2794.

Brookins D.G., 1985. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium. Eh-pH Diagrams for 25°C- 1bar pressure. *Chemical Geology* 54: 271-278.

Brookins D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer- Xerlag, New York.

Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Κορωπί - Πλάκα, 1:50.000. Ινστιτούτο Γεωλογίας και Μεταλλευτικών Ερευνών, 1988, Αθήνα.

Darren G. & Mallery P., 2003. SPSS for Windows step by step- A simple Guide and reference 11.0 update. Pearson Education Inc, USA. pp 386.

Davis A., Ruby M.V. and Bergstrom P.D., 1992. *Environmental Science & Technology*. 26:461-468.

Davis A., Drexler J.W., Ruby M.V. and Nicholson A., 1993. *Environmental Science & Technology*. 27:1415-1425.

Davis J., 2002. Statistics and Data Analysis in Geology. Kansas Geological Survey, Wiley and Sons Inc.

Δημητριάδης Α., Βέργου Βήχου Α. και Σταυράκη Π., 1994b. Περιβαλλοντική Γεωχημική Μελέτη Λαυρεωτικής Χερσονήσου Αττικής ΄΄Περιβαλλοντική Εδαφογεωχημική Έρευνα στη Λαυρεωτική Χερσόνησο Αττικής Ι.Γ.Μ.Ε. Open file Reporte E7424 Vol. 3 147pp.

Dimopoulos J., Tsiros I., Serelis K. and Chronopoulou A., 2004. Combining Neutral Network Models to Predict Spatial Patterns of Airborne Pollutant Accumulation in Soils around an industrial Point Emission Source. *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 54.

Dudka S. and Adriano D.C., 1997. *Journal of Environmental Quality*. 26: 590-602.

Evans L.J, Spiers G.A. and Zhao G., 1995. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 59: 291-302.

Garrels J.W. and Christ C.L., 1965. Solutions, minerals and equilibria. Herper Row, New York.

Garrett R.G, 1983. Sampling Methology. In *Handbook of Exploration Geochemistry*, Vol.2, Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting (Howarth R.J.) Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp83-110.

Griffeth I.I., 1919. *Journal of Agricultural Science*. 9:366-395.

Harris DC., 1996. Quantitative Chemical Analysis, Freeman and Co., 4th ed., p. 315-326.

Hunter B.A., Johnson M.S. and Thompson D.J., 1987a. *Journal of Applied Ecology* 24:573-586.

Hunter B.A., Johnson M.S. and Thompson D.J., 1987b. *Journal of Applied Ecology* 24:587-599.

Hunter B.A., Johnson M.S. and Thompson D.J., 1987c. *Journal of Applied Ecology* 24:601-614.

Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1999. *Biochemistry of trace elements*, 2<sup>nd</sup> edition, Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).

Kabata-Pendias A. and Pendias H., 2001. *Trace elements in soils and plants*, 3<sup>rd</sup> edition. CRC Press, Boca Raton, FL.

Kabata -Pendias A., Dudka S., Chlopecka A. and Gawinowska T., 1992. Background levels and environmental influences on trace metals in soil of the temperate humid zone of Europe. In: Adriano D.C., *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publications, Boca Raton, pp. 19-60.

Kabata-Pendias A. and Mukherjee A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer, Berlin. pp.550.

Kabata-Pendias A. and Sadurski W., 2004. Trace elements and compounds in soil. In: Merian E, Anke M., Ihnat M., Stoepppler M. *Elements and their compounds in the environment*, Wiley- VCH, Weinheim, second edition, pp.79-99.

Kakavoyianni O., 2003. A EH I Metallurgy Workshop of Silver in Lambrika, Attica (Koropi). *Archaeology and Arts* 94, 45-48.

Καραγιαννίδης Π., 1986. Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους. Γιαχούδη - Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, σελ.225.

Κλιματικά Στοιχεία των σταθμών της EMY 1955 - 1997, 1999. Αθήνα, σελ. 137

Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis A. and Papassiopi N., 1995. Environmental Characterisation of the Sulphidic tailings in Lavrion. *Minerals Engineering* Vol 8.

Li Y-H., 2000. *A compendium of geochemistry: From solar nebula to the human brain*, Princeton University Press, Princeton, Oxford.

McBride M., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, p 406.

McLaren R.G., Lawson D.M. and Swift R.S., 1987. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 39:101-112.

Μούσουλος Α., 1976. Μεταλλουργία Μολύβδου - Ψευδαργύρου - Καδμίου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ.125.

Nelson D.W. and Sommers L.E, 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. Page A.L.(Ed). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Biological Properties. 2<sup>nd</sup> edition. Agronomy No 9. American Society of Agronomy, Madison, pp.539-579.

Νοβά – Καλτσούνη Χ., 2006. Μεθοδολογία εμπειρικής έρευνας στις Κοινωνικές Επιστήμες – Ανάλυση Δεδομένων με τη χρήση του SPSS 13. Gutenberg, Αθήνα. σελ.283.

[OECD] Organization for Economic Cooperation and Development, 1993. Risk Reduction. Monograph 1: Lead. OECD, Paris.

Payne G.G., Martens D.C., Wivarko C. and Perea N.F., 1988. *Journal Environmental Quality*. 17:707-711.

Puls R.W., Powell R.M., Clark D. and Eldred C.J., 1991. *Water Air Soil Pollution* 57-58: 423-440.

Santa Maria G.E. and Cogliatti D.H., 1998. The regulation of zinc uptake in wheat plants, *Plant Science* 137:1-12.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U. and Smedley P., 2005. *Essentials of Medical Geology – Impacts of the natural environment on public health*. Elsevier Academic Press, USA. pp. 812.

Siebielec G. and Chaney R.L., 2006. Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni- phytotoxic soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37:1-17.

Sinex SA., 2007. The Molecule of the Month: EDTA, University of Bristol, Dep. of Chemistry.

SPSS for windows, 2001. Tutorial SPSS 11.0.

Takeno N., 2005. Atlas of Eh-Ph diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Japan, pp 287.

Tessier A., Campbell B.G. and Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*: 51.

Τοπογραφικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Αθήναι - Κορωπί, 1:50.000. Ινστιτούτο Γεωλογίας και Μεταλλευτικών Ερευνών, 1988, Αθήνα.

Τοσσίδης Ι.Α. και Συγκολλίτου - Κουράκου Α., 1998. Γενική και Ανόργανη Χημεία, τόμος 2<sup>ος</sup>. Ζήτης, Θεσσαλονίκη, σελ.110.

USGS, 2004. Mineral commodity summary. USGS, Reston, VA.

Valdares J.M.A.S., Gal M., Mingelgrin U. and Page A.L., 1983. *Journal of Environmental Quality*. 12:49-57.

WHO, 1992. Cadmium. Environmental Health Criteria, Geneva 134.

WHO, 1995. Inorganic lead. Environmental Health Criteria, Geneva 134.

[WMSY] World Meta Statistics Yearbook, World Bureau of Metal Statistics, 2004.

Φλόκας Α., 1997. Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας, Εκδόσεις Ζήτης Θεσσαλονίκη.

Ζαμπάκας Ι.Δ., 1981. Γενική Κλιματολογία, Αθήνα.

#### ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://www.sunsailing.gr/images/maps/City+Attica/mapAttica.JPG> (1/2/2011)

<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/corine-land-cover-2000-by-country> (1/2/2011)

<http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE> (1/2/2011)

<http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/> (1/2/2011)

<http://www.eranet.gr/lavrio/html/g-matt.html> (1/2/2011)