



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**«ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ  
ΤΟΥΣ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΕΣ *Coprinus comatus* ΚΑΙ  
*Psathyrella candolleana* ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΟΥ  
ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟΥ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΚΚΟΡΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2014



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ ( ABSTRACT)

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### ΜΕΡΟΣ 1ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
  - 1.1. ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΣΦΑΙΡΑ
    - 1.1.1. ΕΔΑΦΟΣ
      - 1.1.1.1. ΖΩΝΤΕΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΕΔΑΦΟΥΣ
      - 1.1.1.2. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
      - 1.1.1.3. ΑΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΗ
    - 1.2. ΕΔΑΦΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
      - 1.2.1. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
      - 1.2.2. ΕΔΑΦΙΚΟ ΡΗ
      - 1.2.3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ
      - 1.2.4. ΟΡΥΚΤΑ ΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ
    - 1.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΕΔΑΦΗ
      - 1.3.1. ΓΕΝΙΚΑ
      - 1.3.2. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ
      - 1.3.3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ
      - 1.3.4. ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (Cation Exchange)
      - 1.3.5. ΕΙΔΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (Specific adsorption)
      - 1.3.6. ΣΥΓΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ (Co – precipitation)
  2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
    - 2.1. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)
      - 2.7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
      - 2.7.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
      - 2.7.3. ΕΔΑΦΟΣ
      - 2.7.4. ΝΕΡΟ
      - 2.7.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
      - 2.7.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΕΙΔΟΣ
    - 2.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)
      - 2.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
      - 2.2.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
      - 2.2.3. ΕΔΑΦΟΣ
      - 2.2.4. ΝΕΡΟ
      - 2.2.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
      - 2.2.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΕΙΔΟΣ
    - 2.3. ΧΑΛΚΟΣ (Cu)
      - 2.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
      - 2.3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
      - 2.3.3. ΕΔΑΦΟΣ
      - 2.3.4. ΝΕΡΟ
      - 2.3.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
      - 2.3.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΕΙΔΟΣ
    - 2.4. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)
      - 2.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
      - 2.4.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
      - 2.4.3. ΕΔΑΦΟΣ
      - 2.4.4. ΝΕΡΟ
      - 2.4.5. ΑΕΡΑΣ
      - 2.4.6. ΑΝΘΡΩΠΟΣ

## **2.5 ΧΡΩΜΙΟ (Cr)**

- 2.5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.5.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
- 2.5.3. ΕΔΑΦΟΣ
- 2.5.4. ΝΕΡΟ
- 2.5.5. ΑΕΡΑΣ
- 2.5.6. ΑΝΘΡΩΠΟΣ

## **2.6 ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)**

- 2.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.6.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
- 2.6.3. ΕΔΑΦΟΣ
- 2.6.4. ΑΕΡΑΣ
- 2.6.5. ΑΝΘΡΩΠΟΣ

## **2.7 ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)**

- 2.7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.7.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
- 2.7.3. ΕΔΑΦΟΣ
- 2.7.4. ΝΕΡΟ
- 2.7.5. ΑΕΡΑΣ
- 2.7.6. ΑΝΘΡΩΠΟΣ

## **2.8 ΚΑΛΙΟ (K)**

- 2.8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.8.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

## **2.9 ΝΑΤΡΙΟ (Na)**

- 2.9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.9.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

## **2.10 ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)**

- 2.10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.10.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

## **3. ΜΥΚΗΤΕΣ**

### **3.1. ΓΕΝΙΚΑ**

- 3.1.1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΜΥΚΗΤΩΝ
- 3.1.2. ΒΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ
- 3.1.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ
- 3.1.4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΡΠΟΣΩΜΑΤΩΝ
- 3.1.5. ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΜΑΝΙΤΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
- 3.1.6. *Psathyrella candolleana*
- 3.1.7. *Coprinus comatus*

## **ΜΕΡΟΣ 2ο : ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

### **4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

## **ΜΕΡΟΣ 3ο : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

### **5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

- 5.1 ΣΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ
- 5.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
- 5.3.ΕΔΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ
  - 5.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΒΟΥΓΓΙΟΥΚΟΥ
  - 5.3.2. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ – ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ CaCO<sub>3</sub>
  - 5.3.3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
  - 5.3.4. ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – pH
  - 5.3.5. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (I.A.K.)
  - 5.3.6. ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ
  - 5.3.7. ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ
  - 5.3.8. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΜΑΝΙΤΑΡΙΑ

## **ΜΕΡΟΣ 4ο : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

## **6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ**

### **6.1 *Coprinus comatus***

- 6.1.1 ΚΟΚΚΟΜΑΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ
- 6.1.2 ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ
- 6.1.3 ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
- 6.1.4 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
- 6.1.5 ΦΩΣΦΟΡΟΣ/ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ
- 6.1.6 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

### **6.2 *Psathyrella candoleana***

- 6.2.1 ΚΟΚΚΟΜΑΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ
- 6.2.2 ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ
- 6.2.3 ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
- 6.2.4 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
- 6.2.5 ΦΩΣΦΟΡΟΣ/ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ
- 6.2.6 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

### **6.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

- 6.3.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ

### **6.4 *Coprinus comatus* ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

- 6.4.1 ΝΙΚΕΛΙΟ
- 6.4.2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ
- 6.4.3 ΧΑΛΚΟΣ
- 6.4.4 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ
- 6.4.5 ΣΙΔΗΡΟΣ
- 6.4.6 ΜΑΓΓΑΝΙΟ
- 6.4.7 ΧΡΩΜΙΟ

### **6.5 *Psathyrella candoleana* ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

- 6.5.1 ΝΙΚΕΛΙΟ
- 6.5.2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ
- 6.5.3 ΧΑΛΚΟΣ
- 6.5.4 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ
- 6.5.5 ΣΙΔΗΡΟΣ
- 6.5.6 ΜΑΓΓΑΝΙΟ
- 6.5.7 ΧΡΩΜΙΟ

## **7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### **ΜΕΡΟΣ 5ο : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **ΜΕΡΟΣ 6ο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) : ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο τμήμα βιοτεχνολογίας εκπόνησα την παρούσα πτυχιακή εργασία με θέμα «**ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΕΣ *Coprinus comatus* και *Psathyrella candolleana* ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΟΥ ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟΥ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**»

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα της πτυχιακής κύριο Φλεμετάκη Ε. Επίκουρο Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών για την πολύτιμη βοήθεια του και υποστήριξη στην εκπόνηση αυτής της πτυχιακής μελέτης.

Θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες μου ευχαριστίες στον κύριο Ζερβάκη Γ. Αναπληρωτή Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (συνεπιβλέποντα της παρούσας εργασίας) για την ουσιαστική και πολύτιμη καθοδήγηση του, αλλά και για τη διαρκή συμπαράσταση και βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια επεξεργασίας και διεκπεραίωσης της μελέτης.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στον Επίκουρο Καθηγητή κύριο Μάσσα Ι. για την καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και την πολύτιμη βοήθεια του τόσο στο θεωρητικό υπόβαθρο όσο και στη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον Δάλλα Στέλιο, ΔΕ Τεχνιτών Εργαστηρίων και τον διδάκτορα Πολέμη Ηλία που χωρίς την υποστήριξη και την υπομονή του δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση των εργαστηριακών αναλύσεων, και τον υποψήφιο διδάκτορα Κουτρώτσιο Γεώργιο για την πολύτιμη και ανιδιοτελή βοήθεια του.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων και οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης τους στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα προκαλεί ανυσυχία στην παγκόσμια ερευνητική κοινότητα αλλά και στη κοινή γνώμη. Πλέον τα επακόλουθα της αλόγιστης απόθεσης ρύπων στο περιβάλλον είναι εμφανή και έντονα. Έτσι η μελέτη των βαρέων μετάλλων, ο τρόπος απορύπανσης καθώς και οι επιπτώσεις στον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης – τυχόν επιβαρυνμένων από βαρέα μέταλλα- διατροφικών προϊόντων είναι αναγκαία προς έρευνα πεδία.

Στη παρούσα μελέτη υπολογίστηκαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων του χαλκού, του μολύβδου, του νικελίου, του μαγγανίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του ψευδαργύρου τόσο στα εδάφη (στα σημεία ανάπτυξης του βασιδιομύκητα) όσο και σε καρποφορίες (μανιτάρια) των εδώδιμων βασιδιομυκήτων *Psathyrella candolleana* και *Coprinus comatus* που απομονώθηκαν από διαφορετικές περιοχές της Αθήνας. Ερευνάται η πιθανή συσχέτιση των εν λόγω συγκεντρώσεων, η πιθανή συσχέτιση με τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά (pH, οργανική ουσία, κοκκομετρική σύσταση, ισοδύναμο CaCO<sub>3</sub>, I.A.K.), ενώ διερευνήθηκε εάν είναι δυνατόν να καταναλωθούν με ασφάλεια τα συγκεκριμένα μανιτάρια.

Από τις τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα καρποσώματα των βασιδιομυκήτων *Psathyrella candolleana* και *Coprinus comatus* που αναπτύσσονται σε ρυπασμένες περιοχές (όπως αποδείχθηκε ότι είναι το σύνολο των περιοχών που μελετήθηκαν) προέκυψε το συμπέρασμα πως είναι ακατάλληλα προς βρώση.

## ABSTRACT

The presence of heavy metals and their high concentration values in the soil, water and the atmosphere causes concerns to both the scientific community and the public. The consequences of industrial pollution and irrational production of wastes on the environment are obvious and intense. Thus, the study of heavy metals, the methods of decontamination and the effects on humans through diet are fields for necessary research.

In the frame of this study the concentrations of copper, lead, manganese, zinc, iron, chromium and nickel were assessed in mushrooms of the edible basidiomycetes *Psathyrella candolleana* and *Coprinus comatus* and in soil samples (taken where the mushrooms were growing). In addition, associations between all established concentrations were determined, together with correlations with soil characteristics (pH, organic matter, grain size composition, equivalent CaCO<sub>3</sub>, Cation Exchange Capacity), while the safety of these mushrooms for human consumption was also examined.

The high concentrations of heavy metals in collected mushrooms of *Psathyrella candolleana* and *Coprinus comatus* evidenced that they can not be safely used as food.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### ΜΕΡΟΣ 1ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

#### 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Στην δεκαετία του '60 εμφανίστηκε η ασθένεια της Minamata. Περίπου 800 άτομα πέθαναν και άλλα 2000 υπέστησαν σοβαρές βλάβες όταν τα λύματα ενός εργοστασίου που περιείχαν υδράργυρο διοχετεύθηκαν στη θάλασσα. Εκεί συσσωρεύτηκαν σε θαλάσσιους οργανισμούς οι οποίοι στη συνέχεια καταναλώθηκαν από τους ανύποπτους παθόντες.

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια όχι ορατή αλλά πολύ σημαντική μορφή ρύπανσης για το θαλάσσιο και το χερσαίο περιβάλλον εξαιτίας της τοξικότητάς τους. Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe) και κυρίως τον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg), τον χαλκό (Cu), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr) κλπ. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τοξικά μέταλλα όπως Cd, As, Hg, Pb, Zn, Ni, και άλλα, είναι ένα σημαντικό πρόβλημα της σύγχρονης εποχής. Οφείλεται στην ανθρωπογενή διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας με συνέπεια, μεταξύ άλλων, την κινητοποίηση και την ανακατανομή τοξικών στοιχείων τα οποία μπορεί τελικά να επιβαρύνουν το έδαφος και τα νερά και να εισαχθούν στην τροφική αλυσίδα. Από την έρευνα που έχει γίνει μέχρι τώρα προκύπτει ότι η συνολική συγκέντρωση ενός στοιχείου σε ένα περιβαλλοντικό δείγμα σε καμία περίπτωση δεν αποτελεί από μόνη της κριτήριο για το αν θα υπάρξει κινητοποίηση των στοιχείων και επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η κινητοποίηση των μετάλλων αποτελεί μια περίπλοκη διαδικασία, που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους και πρέπει να εξετάζεται κατά περίπτωση, ενώ η κατανόηση της διαδικασίας, που απαιτεί πολυσχιδή προσέγγιση, μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη τεχνικών για δέσμευση των μετάλλων.

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι ο κανόνας: βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κλπ. χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψύξης.

Η χρήση μολύβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα αδάφη, στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα.

Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ.

Η καύση απορριμμάτων είναι ένας ακόμη παράγων εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στα εδάφη και στα ύδατα. Ένα μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στη θάλασσα και στα εδάφη οφείλεται και σε φυσικές πηγές. Κυρίως πρόκειται για διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα. (Αργυρος, αρσενικό, βανάδιο, βάριο, βισμούθιο, βολφράμιο, γάλλιο, ζιρκόνιο, θάλλιο, ίνδιο, ιρίδιο, κάδμιο, κασσίτερος, λανθάνιο, λευκόχρυσος, **μαγγάνιο, μόλυβδος, νικέλιο**, νιόβιο, παλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, σκάνδιο στρόντιο, ταντάλιο, υδράργυρος, ύτριο, **χαλκός**, χάρνιο, χρυσός, **χρώμιο, ψευδάργυρος**).

Το έδαφος δεν παρουσιάζει ομοιογένεια σύστασης, και η ετερογένεια σε μικροκλίμακα



δημιουργεί πραγματικό πρόβλημα στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Επίσης η διαφοροποίηση που παρατηρείται στη διαδικασία δειγματοληψίας από φυτά και άλλους οργανισμούς κάνει συχνά την αξιολόγηση και την εκτίμηση πειραματικών δεδομένων πολύ δύσκολη. Συνεπώς, ποσοτικές συγκρίσεις αναλυτικών δεδομένων για τα εδάφη ,τα φυτά και τους ανθρώπινους/ζωικούς ιστούς συνιστούν μια σύνθετη διαδικασία.

Ο όρος “**ιχνοστοιχεία**” δεν έχει οριστεί ποτέ επακριβώς. Έχει χρησιμοποιηθεί στην γεωχημεία για να ορίσει χημικά στοιχεία που παρουσιάζονται στον φλοιό της Γής σε ποσότητες μικρότερες από 0.1%( 1000 χιλιόγραμμα ανά κιλό ) και επίσης στις επιστήμες που αφορούν την βιολογία , για στοιχεία σε εφάμιλλες συγκεντρώσεις.

Συνεπώς κάποια στοιχεία που χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία σε βιολογικά υλικά δεν αποτελούν ιχνοστοιχεία σε υλικά προερχόμενα από το έδαφος ( π.χ σίδηρος). Ο όρος “ιχνοστοιχεία” σχετίζεται με την αφθονία τους και περιλαμβάνει στοιχεία ποικίλων χημικών ιδιοτήτων : μέταλλα και μεταλλοειδή.

Η λέξη ιχνοκατιόντα χρησιμοποιείται για να περιγράψει “**ιχνομέταλλα**” και /ή “**βαρέα μέταλλα**”. Τα ιχνομεταλλοειδή αποτελούν απλά τα “ιχνοστοιχεία”. Ειδικά όσον αφορά στη χρήση του όρου “ **βαρέα μέταλλα**” έχει πρόσφατα αποτελέσει θέμα μεγάλης συζήτησης κατά την οποία δίνεται έμφαση στον ανακριβή ορισμό του. Ο Duffus (2002) γράφει : « Τις δύο τελευταίες δεκαετίες , ο όρος « **βαρέα μέταλλα**» έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ...και σε σχέση με χημικούς κινδύνους. Συχνά χρησιμοποιείται ως όνομα ομάδας για μέταλλα και ημιμέταλλα (μεταλλοειδή) που έχουν συσχετιστεί με ρύπανση και πιθανή τοξικότητα ή οικοτοξικότητα.» Αυτός ο όρος βασίζεται σε ποικίλα δεδομένα (π.χ. ατομικό βάρος, ατομικό αριθμό, πυκνότητα, χημικές ιδιότητες κ.λ.π) Ωστόσο η ασυνεπής χρήση του όρου «βαρέα μέταλλα» αντικατοπτρίζει και την ασυνέπεια που απαντάται στις επιστημονικές δημοσιεύσεις. Αυτός ο όρος δεν έχει ποτέ οριστεί από κάποια εξουσιοδοτημένη αρχή όπως η Διεθνής Ένωση για την Θεωρητική και την Εφαρμοσμένη Χημεία ( IUPAC).

## 1.1.ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΣΦΑΙΡΑ

**Η βιόσφαιρα**, που επίσης καλείται και οικόσφαιρα, είναι το φυσικό περιβάλλον των ζωντανών οργανισμών και αποτελεί την περίπλοκη βιολογική επιδερμίδα της Γής, οι διαστάσεις της οποίας δεν έχουν επακριβώς οριστεί. Αποτελείται από το επιφανειακό τμήμα της λιθόσφαιρας ,το χαμηλότερο τμήμα της ατμόσφαιρας ,και την υδρόσφαιρα. Αρκετά οικοσυστήματα έχουν αναπτυχθεί μέσα στην βιόσφαιρα. Κάθε οικοσύστημα αποτελεί μία βασική και ουσιαστική διαίρεση του συνολικού περιβάλλοντος το οποίο αποτελείται από ζωντανούς οργανισμούς σε καθορισμένη περιοχή και έχει ισορροπημένο κύκλο χημικών στοιχείων και ενεργειακής ροής.

Ανάμεσα στα πρωταρχικά αποθέματα τα οποία ο άνθρωπος χαλάει απερίσκεπτα, υπάρχουν γήινα οικοσυστήματα που αποτελούνται από έδαφος και νερό, και η σχετιζόμενη με αυτά πανίδα και χλωρίδα. Τα οικοσυστήματα είναι λειτουργικές περιβαλλοντικές μονάδες, που έχουν ισορροπημένους κύκλους χημικών στοιχείων, οργανικά υλικά και ενεργειακή ροή. Υπάρχει ομοιοστατική αλληλοσύνδεση μεταξύ του μη ζωντανού μέσου (αβιοτικά συστήματα )και τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοτικά συστήματα). Ωστόσο, ένα βασικό κομμάτι των οικοσυστημάτων έχει ήδη τροποποιηθεί από το ανθρώπινο είδος σημαντικά, και αυτές οι διαδικασίες θα συνεχίσουν.

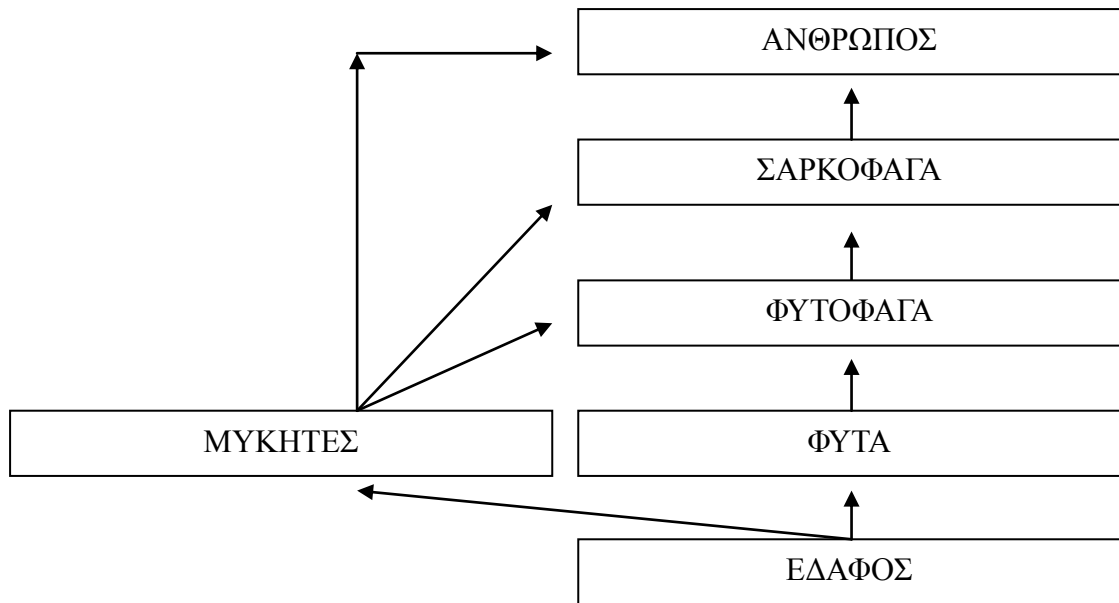
Η ενέργεια για την ζωή πηγάζει από την ακτινοβολία ενέργεια του Ηλίου, που οδηγεί την χημική αντίδραση της φωτοσύνθεσης. Οι άλλες πηγές ενέργειας π.χ γεωθερμική, βαρυτική, ηλεκτρική, είναι αμελητέας σημασίας μπροστά στην ολική ενεργειακή ροή, αλλά μπορεί να καθορίσουν συγκεκριμένες συνθήκες μερικών οικοσυστημάτων.

Οι οργανισμοί έχουν προσαρμοστεί κατά την διάρκεια της εξελικτικής διαδικασίας και

της ζωής ,στην χημεία του περιβάλλοντός τους, και έχουν αναπτύξει τη δική τους βιοχημεία σε στενή σχέση με τη σύσταση του φυσικού περιβάλλοντος. Αυτά τα φαινόμενα έχουν εύκολα παρατηρηθεί, κυρίως σε μικροοργανισμούς και φυτικούς πληθυσμούς που έχουν αναπτύξει αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων είτε σε φυσικές γεωθερμικές περιοχές ή κάτω από συνθήκες από έχουν εισαχθεί από τον άνθρωπο .

Τα περισσότερα χημικά στοιχεία για τη ζωή στη ξηρά προέρχονται κυρίως από το έδαφος που κείται στην επιφανειακή λιθόσφαιρα (Εικ. 1.1). Αν και οι μηχανισμοί της βιολογικής επιλογής των χημικών στοιχείων επιτρέπουν στα φυτά να ελέγχουν σε ορισμένο

Εικόνα 1.1 Πορεία χημικών στοιχείων από το έδαφος στους ζώντες οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας



βαθμό τη χημική τους σύσταση , αυτός ο φραγμός με κάποιο τρόπο περιορίζεται σε αντιστοιχία με τα ιχνοστοιχεία. Γι' αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα φυτά συχνά συνδέονται θετικά με την αφθονία αυτών των στοιχείων στο υπόστρωμα. Έτσι, ερωτήσεις του τύπου πώς και πόσο από κάθε στοιχείο απορροφάται από τους οργανισμούς έχουν αποτελέσει καντά θέματα έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες. Συνήθως οι ποσοτικές διαφορές μεταξύ των ιδανικών ποσοτήτων και των υπερβολικών λήψεων των ιχνοστοιχείων από βιολογική άποψη είναι πολύ μικρές. Μία σωστή ισορροπία μεταξύ ιχνοστοιχείων και κύριων στοιχείων παίζει σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές διαδικασίες. Η βιοδιαθεσιμότητα αυτών των στοιχείων ποικίλλει και ελέγχεται από συγκεκριμένες ιδιότητες βιοτικών και αβιοτικών μέσων καθώς και από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του κάθε στοιχείου.

Οι βιοχημικές λειτουργίες των απαραίτητων ιχνοστοιχείων είναι ήδη γνωστές. Ένας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων είναι γνωστός για τον βιολογικό τους ρόλο, συχνά ως συνένζυμα ή τμήματα συνενζύμων και ως δομικό στοιχείο των πρωτεϊνών. Μερικά από αυτά επίσης χρησιμοποιούνται σε αρκετές διαδικασίες ηλεκτρονιακής μεταφοράς . Μη απαραίτητα στοιχεία φαίνεται να έχουν ανάμειξη σε ζωτικής σημασίας διαδικασίες, αλλά οι βιοχημικές λειτουργίες τους δεν είναι ακόμα κατανοητές. Το πόσο απαραίτητα είναι κάποια άλλα ιχνοστοιχεία ,πιθανό σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ,μπορεί να ανακαλυφθεί στο μέλλον. Τα περισσότερα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα στους ανθρώπους είναι απαραίτητα και στα φυτά. Δυστυχώς, τα περισσότερα ιχνοστοιχεία που μπορεί να είναι επιβλαβή σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις για τους ανθρώπους και τα ζώα δεν είναι τοξικά για τα φυτά. Αυτό έχει δημιουργήσει μία αυξανόμενη μεταφορά μερικών στοιχείων στην τροφική αλυσίδα.

Η επιβίωση του ανθρώπινου είδους είναι μια ιστορία τροφής. Και τα δύο, η έλλειψη

τροφής από τη μια και η κακή ποιότητα της τροφής από την άλλη, έχουν δημιουργήσει μέσα από τους αιώνες σοβαρά προβλήματα για τους ανθρώπους. Στις μέρες μας έχει υπολογιστεί ότι πάνω από 3 δισεκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως υποφέρουν είτε από έλλειψη σε κάποια ιχνοστοιχεία ή από τοξικότητα.

Είναι η κατάλληλη στιγμή για να θυμίσουμε την δήλωση του Παράκελσου (1538):

*Όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια, δεν υπάρχει ούτε μία που να μην αποτελεί δηλητήριο. Η σωστή δοσολογία είναι αυτή που ξεχωρίζει ένα δηλητήριο από μία φαρμακευτική συνταγή.*

**Η ανθρωπόσφαιρα.** Πολλά οικοσυστήματα έχουν τροποποιηθεί σημαντικά από τους ανθρώπους και γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να ξεχωρίσουμε την ανθρωπόσφαιρα, δηλαδή την σφαίρα του ανθρώπινου αποικισμού και της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η ανθρωπόσφαιρα δεν αντιπροσωπεύει μία ξεχωριστή σφαίρα, αλλά μπορεί να βρει εφαρμογή σε οποιοδήποτε κομμάτι της βιόσφαιρας το οποίο έχει υποστεί αλλαγές υπό την επίδραση ενός τεχνικού πολιτισμού.

Ενώ οι γεωλογικές, γεωχημικές και βιολογικές αλλαγές της λιθόσφαιρας συντελέστηκαν με αργό ρυθμό, αλλαγές που εισήχθησαν ή πυροδοτήθηκαν από τους ανθρώπους, συναθροίστηκαν εξαιρετικά γρήγορα τις τελευταίες δεκαετίες του περασμένου αιώνα. Ανθρωπογενείς αλλαγές, που σχετίζονται κυρίως με τη χημική μόλυνση, (παραγωγή ενέργειας, κατανάλωση φυσικών πόρων και γεωργικές δραστηριότητες) οδηγούν συχνότατα σε υποβάθμιση του φυσικού ανθρώπινου περιβάλλοντος. Ανάμεσα σε όλους τους χημικούς ρύπους, τα ιχνοστοιχεία έχουν μία ιδιαίτερη οικολογική και βιολογική σημασία καθώς και ιδιαίτερη σημασία για την κατάσταση της υγείας.

Η παραγωγή ενέργειας και η κατανάλωση των φυσικών πόρων είναι η κύρια πηγή των ιχνοστοιχείων ως μολυντών. Ωστόσο, γεωργικές δραστηριότητες και ιδιαίτερα η εφαρμογή λυματολάσπης, κοπριάς, ορυκτών λιπασμάτων και εντομοκτόνων επίσης συνεισφέρει ουσιαστικά στο επίπεδο σημαντικότητας των ιχνομετάλλων στα αγρό οικοσυστήματα.

Ο Bowen (1979) έχει προτείνει ότι όταν το ποσοστό εξόρυξης ενός στοιχείου υπερβαίνει το φυσικό ποσοστό της ανακύκλωσής του, πολλαπλασιασμένο με ένα παράγοντα του δέκα ή παραπάνω, τότε το στοιχείο θα πρέπει να θεωρείται ένας ενδεχόμενος ρύπος. Συνεπώς τα πιο ενδεχομένως επιβλαβή προς τη βιόσφαιρα μέταλλα σε ίχνη μπορεί να είναι: Άργυρος (Ag), Χρυσός (Au), Κάδμιο (Cd), Υδράργυρος (Hg), **Μόλυβδος (Pb)**, Αντιμόνιο (Sb), Κασσίτερος (Sn), Τελλούριο (Te), Βολφράμιο (W). Επίσης εκείνα τα στοιχεία που είναι απαραίτητα στα φυτά και τους ανθρώπους, όπως τα : **Χρόμιο (Cr)**, **Χαλκός (Cu)**, **Μαγγάνιο (Mn)**, και **Ψευδάργυρος (Zn)** μπορεί να απελευθερωθούν, σε μερικές περιοχές σε πολύ υψηλές ποσότητες.

### 1.1.1. ΕΛΑΦΟΣ

Το έδαφος δεν αποτελεί απλά μέρος του οικοσυστήματος αλλά επίσης παίζει έναν σημαντικό ρόλο για τους ανθρώπους, διότι η επιβίωση του ανθρώπου είναι στενά συνδεδεμένη με την διατήρηση της παραγωγικότητας του. Λειτουργίες του εδάφους όπως το «φιλτράρισμα», ρύθμιση, αποθήκευση και μετασχηματισμός στοιχείων και χημικών ενώσεων, προστατεύουν σε ένα βαθμό από τις επιδράσεις της ρύπανσης από ιχνοστοιχεία. Το έδαφος είναι αποτελεσματικό σε αυτές τις λειτουργίες του μόνο εφόσον η δυνατότητα για ανταλλαγή κατιόντων και η βιολογική του δραστηριότητα διατηρείται. Η συχνή εμπλοκή της μόλυνσης από ιχνοστοιχεία με την όξινη εναπόθεση (κυρίως Θείου (S), Νίτρο-ομάδων (NO<sub>x</sub>) και υδροφθορίου (HF)) περιπλέκει ισχυρά τις καθολικές επιδράσεις στο περιβάλλον.

**Το έδαφος είναι η κύρια πηγή ιχνοστοιχείων για φυτά και για μικροθρεπτικά**

**στοιχεία αλλά και για ρύπους.** Αποτελεί επίσης μία άμεση πηγή αυτών των στοιχείων για τους ανθρώπους, λόγω της εισπνοής σκόνης και απορρόφησης μέσω του δέρματος.

Η μεταφορά ιχνοστοιχείων μέσω του συστήματος έδαφος- φυτό, είναι μέρος της ανακύκλωσης χημικών στοιχείων στη φύση.

Είναι μια περίπλοκη διαδικασία που ρυθμίζεται από αρκετούς παράγοντες, δηλ. από φυσικούς αλλά και από εκείνους που προκαλούνται από τον άνθρωπο.

Τα εδάφη περιέχουν ιχνοστοιχεία διαφορετικής προέλευσης :

- i. Λιθογενείς – προερχόμενα από τη λιθόσφαιρα (μητρικό υλικό)
- ii. Πεδογενείς-από λιθογενείς πηγές αλλά οι μορφές τους άλλαξαν λόγω επιφανειακών διαδικασιών σχηματισμού του εδάφους.(παράγοντες εδαφογένεσης)
- iii. Ανθρωπογενείς –στοιχεία που εναποτέθηκαν πάνω και/ή μέσα στο έδαφος ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων

Εδαφικές διαδικασίες και ανθρωπογενείς παράγοντες ελέγχουν την συμπεριφορά όλων αυτών των στοιχείων (Πίνακας 1.1). Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων στα εδάφη και συνεπώς και η φυτοδιαθεσιμότητα ή μυκοδιαθεσιμότητα τους διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους.

Πιν. 1.1. Επιρροή της καταγωγής των ιχνοστοιχείων στη συμπεριφορά τους στο έδαφος

Καταγωγή	Σχέση	Φάση	Μορφή (Tessier et al. 1979)	Βιοδιαθεσιμότητα
Λιθογενείς	Ορυκτά η δεσμευμένα σε ορυκτά	Στερεά	Υπολειμματικά	Πολύ μικρή
Πεδογενείς	CM, SOM, OX	Στερεά	Καθορίζονται από CM, SOM, OX	Μικρή
	Απλά και σύμπλοκα ιόντα	Υδαρή	Ελεύθερα ιόντα και μη ιοντικές μορφές	εύκολη
Ανθρωπογενείς	Ορυκτά,SOM, PS	Στερεά	Κυρίως ανταλλάξιμα και χηλικά	Μέτρια και εύκολη
Πεδογενείς και ανθρωπογενείς	Απλά και σύμπλοκα ιόντα	Υδαρή	Ελεύθερα ιόντα και μη ιοντικές μορφές	Εύκολη

Συμβολισμός: CM:κλάσμα αργίλου, SOM: ορφανική ουσία εδάφους, OX: οξείδια και υδροξείδια, PS: Επιφάνεια σωματιδίων

**Καιρικές Συνθήκες και διαμόρφωση εδαφών.** Οι Καιρικές συνθήκες, η βασική διαδικασία διαμόρφωσης του εδάφους, είναι ένα περίπλοκο σύστημα αλληλεπιδράσεων μεταξύ της λιθόσφαιρας, της ατμόσφαιρας, και της υδρόσφαιρας που λαμβάνουν χώρα μέσα στην βιόσφαιρα με τη συμμετοχή της ηλιακής ενέργειας.

Πιν. 1.2.Γεωχημική ταξινόμηση των ιχνοστοιχείων (Rankama and Sahama vide Fairbridge 1972)

Σιδηρόφιλα	Χαλκόφιλα	λιθόφιλα
Mo	(Ta)	Li,Rb,Cs
Re	(Mo)	Be,Sr,Ba,Ra
Fe,Ru,Os	Fe,Ru	Sc,Y
Co,R,Ir	(Co)	Ti,Zr,Hf
Ni,Pd,Pt	(Ni),(Pd),(Pt)	V,Nb,Ta
Au	Cu,Ag	Cr,Mo,W
Ge,Sn	Zn,Cd,Hg	Mn
As	Ga,In,Tl	(Fe)
	(Ge),(Sn),Pb	(Co)
	As,Sb,Bi	(Ni)
		(Zn),(Cd)
		B
		(Ge),(Sn),(Pb)
		(As)
		F,Cl,Br,I

Το σύστημα αυτό μπορεί να περιγραφεί χημικά θεωρώντας διαδικασίες :

Διαλυτοποίησης, ενυδάτωσης, υδρόλυσης, οξειδωσης, αναγωγής, και ανθρακοποίησης.

Όλες αυτές οι διαδικασίες διέπονται από τους κανόνες της ενθαλπίας και της εντροπίας



και οδηγούν στον σχηματισμό ορυκτών και χημικών ουσιών που είναι σχετικά σταθερές και σε χημική ισορροπία στο συγκεκριμένο εδαφικό περιβάλλον ( Pedro 1979). Η συμπεριφορά των στοιχείων κατά τη διάρκεια κλιματικών και πεδογενών διαδικασιών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τις γεωχημικές ιδιότητες τους, που αποτελούν τη βάση για την γεωχημική κατάταξη (Πίνακας 1.2). Η πλειοψηφία των στοιχείων αποκαλύπτει λιθοφιλικό χαρακτήρα, που υποδεικνύει μία τάση για σχηματισμό ενώσεων του οξυγόνου, καθώς και πυριτικών, ανθρακικών, φωσφορικών και θειικών ορυκτών.

Τα ορυκτά της αργίλου, τα αρχικά προϊόντα από την αλληλεπίδραση των καιρικών συνθηκών με το μητρικό υλικό και το σχηματισμό εδάφους, υπάρχουν εξαιτίας διαδικασιών αλληλεπίδρασης ύδατος-πετρωμάτων. Δύο είδη ενώσεων που απελευθερώνονται από την οργανική ύλη ή τους οργανισμούς πιστεύεται ότι σχετίζεται ιδιαίτερα με τις διαδικασίες διαμόρφωσης του εδάφους από τις καιρικές συνθήκες: το ανθρακικό οξύ, που σχηματίζεται από το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και αποδεσμεύεται κατά τη σήψη της οργανικής ύλης, και των οργανικών χηλικών ενώσεων

Οι διαδικασίες σχηματισμού του εδάφους από τις καιρικές συνθήκες (υποβάθμιση) και ο νεοσχηματισμός δευτερογενών ορυκτών καθώς και ο σχηματισμός από άμορφα ορυκτά και ουσίες από οργανικά μέταλλα επηρεάζουν πάρα πολύ τους τύπους και την προσρόφηση των ιχνοστοιχείων στο έδαφος.

Παράγοντες που ελέγχουν το περίπλοκο σύστημα των χημικών διαδικασιών των ορυκτών στα πετρώματα και τα εδάφη λόγω διαμόρφωσης από τις καιρικές συνθήκες είναι : η οξειδωση, η αναγωγή, η υδρόλυση, η ενυδάτωση, η διάλυση και η διαδικασία σχηματισμού χηλικών ενώσεων. Όλες αυτές οι αντιδράσεις ελέγχονται από τη χημική ισορροπία του συγκεκριμένου περιβάλλοντος που μπορεί να απεικονιστεί από τα διαγράμματα Eh-pH για τις δοσμένες γεωχημικές αντιδράσεις ( Garrels and Christ 1965). Σε ποικίλα περιβάλλοντα διαμορφωμένα από τις καιρικές συνθήκες , η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων διαφέρει (Πίν. 1.3.).

Πίνακας 1.3. Συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων σε διάφορες καιρικές συνθήκες

Βαθμός κινητικότητας	Κατάσταση	Ιχνοστοιχεία
Υψηλός	Οξειδωτικό και οξύ Ουδέτερο ή αλκαλικό	B,Br,I B,Br,F,I,Li,Mo,Re,Se,U,V,W,Zn
Μέσος	Αναγωγικό Οξειδωμένο και οξύ	B,Br,I Li,Cs,Mo,Ra,Rb,Se,Sr,F,Cd,Hg,Cu,Ag,Zn
Μέσος	Κυρίως οξύ Αναγωγικό με μεταβλητές ιδιότητες	Ag,Au,Cd,Co,Cu,Hg,Ni As,Ba,Cd,Co,Cr,F,Fe,Ge,Li,Mn,Nb,Sb,Sn,Sr,Tl,U,V
Χαμηλός	Οξειδωτικό και οξύ Ουδέτερο ή αλκαλικό	Ba,Be,Bi,Cs,Fe,Ga,Ge,La,Li,Rb,Si,Th,Ti,Y Ba,Be,Bi,Co,Cu,Ge,Hf,Mn,Ni,Pb,Si,Ta,Te,Zr
Πολύ Χαμηλός	Οξειδωμένο και οξύ Ουδέτερο ή αλκαλικό Αναγωγικό	Al,Au,Cr,Fe,Ga,Os,Pt,Rh,Ru,Sc,Sn,Ta,Te,Th,Ti,Y,Zr Ag,Al,Au,Cu,Co,Fe,Ga,Ni,Th,Ti,Y,Zr Ag,Al,Au,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cu,Cs,Ge,Hg,Li,Mo, Ni,Pb,Re,Se,Te,Th,Ti,U,V,Y,Zn,Zr

Εξαιτίας του φορτίου που ποικίλλει και στα αργιλικά αλλά και στα οργανικά σωματίδια, σχηματίζονται διαφορετικά ορυκτά συμπλέγματα που μπορούν να επηρεάσουν πολύ την κινητικότητα των στοιχείων στα εδάφη (Tan1998). Αυτός ο συγγραφέας έχει τονίσει ότι ποικίλοι δεσμοί μεταξύ μικροοργανισμών, όπως βακτήρια και **μύκητες** καθώς και αργιλικά εδάφη και οργανική ύλη, μπορεί επίσης να λάβουν χώρα και μπορεί να είναι πολύ σοβαρής περιβαλλοντικής σημασίας.

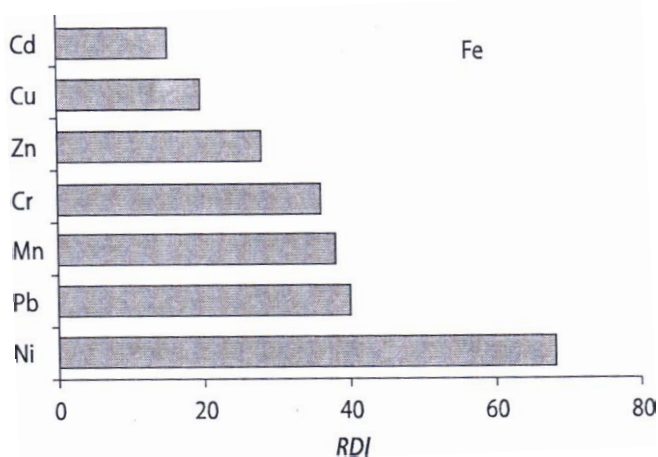
**Πεδογενετικές διαδικασίες.** Οι Πεδογενετικές διαδικασίες δεν μπορούν εύκολα να ξεχωρίσουν από τις διαδικασίες διαμόρφωσης του εδάφους εξαιτίας καιρικών συνθηκών, καθώς λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και στις ίδιες τοποθεσίες. Τις περισσότερες φορές αλληλοσυνδέονται στενά. Οι πρωταρχικές μορφές αυτών των διαδικασιών περιλαμβάνουν 1) την ποντζολίωση 2) την αλκαλοποίηση 3) την αργιλοποίηση, 4) λατερίωση 5) υδρομορφικές διεργασίες. Όλες αυτές οι διαδικασίες ελέγχουν την κατανομή και την συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων σε ξεχωριστά στρώματα εδαφικών κατατομών που συνδέονται με την ρόφηση και την εκρόφηση και τον σχηματισμό ποικίλων ειδών στοιχείων.

Οι κύριες εδαφικές παράμετροι από τις οποίες εξαρτώνται αυτές οι διαδικασίες είναι: 1) το pH και το Eh, 2) η ποσότητα και η σύσταση των ορυκτών του καθαρού κοκκομετρικού κλάσματος (< 2 mm), 3) η ποσότητα και το είδος της οργανικής ύλης, 4) οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου και 5) οι μικροοργανισμοί.

Στις περισσότερες εδαφικές συνθήκες η επίδραση από το pH στην διαλυτότητα των ιχνοστοιχείων, ιδιαίτερα των μικροκατιόντων, είναι πιο σημαντική από ότι η δυνατότητα οξειδοαναγωγής (Chuang et al. 1996). Σε μερικά εδάφη ωστόσο οι δυνατότητες οξειδοαναγωγής έχουν κρίσιμο αντίκτυπο στη συμπεριφορά ορισμένων μετάλλων, ιδιαίτερα **του κοβαλτίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του μαγγανίου** (Bartlett 1999).

Οι Smith and Huyc (1999) περιέγραψαν τη κινητικότητα των μετάλλων υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Αν και είναι αρκετά δύσκολο να προβλέψεις την κινητικότητα των ιχνοστοιχείων στα εδάφη και σε άλλα χερσαία συστήματα, οι συγγραφείς αναφέρθηκαν στη δυνατότητα ενός στοιχείου να κινείται μαζί με υγρά μετά την διάλυση σε επιφανειακά περιβάλλοντα. Οι παρακάτω συνθήκες και η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων διακρίνονται:

- Οξειδωτική και όξινη, pH <3 : (a) πολύ κινητικά- κάδμιο, κοβάλτιο, **χαλκός, νικέλιο** και **ψευδάργυρος**, (b) κινητικά- υδράργυρος, **μαγγάνιο**, ρήνιο και βανάδιο και (c) κάπως κινητικά και μόλις και μετά βίας κινητικά-όλα τα άλλα μέταλλα.



Διαγράμμα 1.1. Σχέση μεταξύ Fe και ιχνοστοιχείων

- Οξειδωτική απουσία περίσσειας σωματιδίων πλουσίων σε σίδηρο, pH >5: (a) πολύ κινητικά-κάδμιο και **ψευδάργυρος**, (b) κινητικά-μολυβδαίνιο, ρήνιο, σελήνιο, στρόντιο, τελλούριο, βανάδιο, και (c) κάπως κινητικά και μόλις και μετά βίας κινητικά-όλα τα άλλα μέταλλα.
- Οξειδωτική με περίσσεια σωματιδίων πλουσίων σε σίδηρο pH>5: (a) πολύ κινητικά-κανένα, (b) κινητικά-κάδμιο και **ψευδάργυρος** και (c) κάπως κινητικά και μόλις και μετά βίας κινητικά-όλα τα άλλα μέταλλα.

- Αναγωγική απουσία υδρόθειου, pH>5: (a) πολύ κινητικά-κανένα, (b) κινητικά-κάδμιο, **χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο, μόλυβδος**, στρόντιο, και **ψευδάργυρος**, και (c) κάπως κινητικά και μόλις και μετά βίας κινητικά-όλα τα άλλα μέταλλα.
- Αναγωγική με υδρόθειο, pH>5: (a) πολύ κινητικά-κανένα, (b) κινητικά-**μαγγάνιο** και στρόντιο, και (c) κάπως κινητικά έως ακίνητα-όλα τα άλλα μέταλλα.

Είναι προφανές ότι πλούσια σε σίδηρο/μαγγάνιο αιωρούμενα σωματίδια και υδρόθειο είναι πιο σημαντικά ανάμεσα στους αβιοτικούς παράγοντες όσον αφορά τον έλεγχο της συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων στο γήινο περιβάλλον (Sparks 1995, Bartlett 1999). Η σχέση μεταξύ ενώσεων σιδήρου και μερικών ιχνοστοιχείων υποδεικνύει ένα ανάλογο με τον εδαφικό σίδηρο στην κατανομή μερικών ιχνοστοιχείων. Ωστόσο, αυτή η σχέση είναι ιδιαίτερα υψηλή, μόνο για το **νικέλιο** (Διάγραμμα 1.1).

#### 1.1.1.1. ΖΩΝΤΕΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΕΔΑΦΟΥΣ

**Ζώντες οργανισμοί του εδάφους.** Ζωντανοί οργανισμοί στα εδάφη που αποτελούνται από πανίδα και χλωρίδα ποικίλων διαστάσεων (μάκρο-,μεσο-,μίκρο-) βρίσκονται σε αφθονία, ειδικά στα επιφανειακά στρώματα. Οι λειτουργίες των ζωντανών οργανισμών αντικατοπτρίζονται στην βιολογική δραστηριότητα των εδαφών και συνεισφέρουν τα μέγιστα στις βίο-φυσικό-χημικές διαδικασίες των εδαφών και στην γονιμότητα του εδάφους.

Μερικά είδη της μεσοπανίδας του εδάφους (ασπόνδυλα) μπορεί εύκολα να αντικατοπτρίσουν χημικές αλλαγές στα εδάφη και χρησιμοποιούνται ως ευαίσθητοι δείκτες του επιπέδου των ιχνομετάλλων στα εδάφη (Ma 1987). Σύμφωνα με αυτόν τον συγγραφέα ο παράγοντας συγκέντρωσης (ποσοστό σκουληκιών στο έδαφος) ποικίλλει από 0.1 σε 190, πιάνοντας τη χαμηλότερη τιμή για τον Μόλυβδο και την υψηλότερη για το Κάδμιο. Εξαρτώμενος από τις ιδιότητες του εδάφους αυτός ο παράγοντας ποικίλλει επίσης από στοιχείο σε στοιχείο. Επίσης οι Edwards et al.(1998) κατέληξαν βασιζόμενοι σε πειράματα που έγιναν σε γεωσκώληκες για να ερευνηθεί η ποιότητα και η καθαρότητα των μετάλλων και διαφόρων χημικών στον οργανισμό τους, ότι πολλοί παράγοντες δυσκολεύουν τον γρήγορο ποσοτικό υπολογισμό του βαθμού της βιοδιαθεσιμότητας στο έδαφος. Ωστόσο, πάντα παρατηρείται ένας γενικός κανόνας, ότι το Κάδμιο είναι το πιο διαθέσιμο για τα σκουλήκια (ποσοστό σκουλήκια/έδαφος :1-37) ενώ ο Χαλκός και ο Μόλυβδος είναι τα λιγότερο διαθέσιμα (ποσοστό σκουλήκια /έδαφος< 1) (Kabata- Pendias and Pendias 2001).

Η μόλυνση από ιχνοστοιχεία προκαλεί αλλαγές σε βιοχημικές παραμέτρους των εδαφών όπως για παράδειγμα στη βιομάζα και στην ποικιλία των ειδών και στη μικροβιακή δραστηριότητα. Οι περισσότερες από αυτές τις παραμέτρους έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευρετήρια του επιπέδου της ποιότητας των ιχνοστοιχείων στα εδάφη, ωστόσο δεν υπάρχει πάντα μια ξεκάθαρη σχέση. Το αντίκτυπο των μικροοργανισμών και των ενζύμων του εδάφους σε όλες τις οξειδοαναγωγές και τις διαδικασίες διαλυτοποίησης και καθίζησης είναι κρίσιμες (Burns and Dick 2002; Naidu et al.2001; Kostyuk and Bunnenberg 1999). Το εξαγωγή φθόριο των εδαφών υπό το νερό συσχετίζεται θετικά με την μικροβιακή βιομάζα (Tschenko and Kandeler 1997). Οι μικροβιακές δραστηριότητες σχετίζονται με τις ακόλουθες διαδικασίες:

- Γρήγορη λήψη ή απελευθέρωση ενός στοιχείου από ένα κύτταρο.
- Αλλαγή φορτίου ενός ιόντος.
- Συμπλοκοποίηση ενός στοιχείου από ποικίλες παραγόμενες ενώσεις.
- Ακινητοποίηση ενός στοιχείου.
- Κινητοποίηση ενός στοιχείου, συχνά εξαιτίας μεθυλίωσης.

Η βιολογική μεθυλίωση μερικών στοιχείων, όπως το αρσενικό, ο υδράργυρος, το

σελήνιο, το τελλούριο, το θάλλιο, **ο μόλυβδος**, και το ίνδιο μπορεί να επηρεάσει πολύ σημαντικά τη συμπεριφορά τους στα εδάφη. Οι μικροοργανισμοί αποκαλύπτουν μια ευμεταβλητότητα και συχνά υψηλή δυνατότητα ρόφησης σε ιχνοστοιχεία. Αθροιστικές δεξαμενές ιχνοστοιχείων στη μάζα των μικροοργανισμών έχει υπολογιστεί ως ακολούθως (  $\text{g ha}^{-1}$ ): **νικέλιο ( 350 ), χαλκός ( 310 ),** ψευδάργυρος ( 250 ), κοβάλτιο ( 150 ), μολυβδαίνιο ( 148 ), και **μόλυβδος ( 8,4 ),** που αντιστοιχεί σε 0,002 έως 0,21% της ολικής τους αφθονίας στο άνω εδαφικό επίπεδο των 20-cm ( Kovalskiy et al. 1980 ).

Η συσσώρευση ιχνοστοιχείων σε μικροβιότοπους μπορεί να είναι υψηλής σημασίας και όσον αφορά την ανακύκλωση των στοιχείων στο έδαφος αλλά και όσον αφορά την φυτοδιαθεσιμότητα τους. Αυξημένα επίπεδα ιχνοστοιχείων μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στις εδαφικές μικροβιακές διαδικασίες. Απεναντίας, οι επιδράσεις των βακτηρίων στη συμπεριφορά των ιχνομετάλλων μπορεί να είναι υψηλής σημασίας, ιδίως στις εδαφικές τροποποιήσεις με λυματολάσπη, όπου η βακτηριακή αποστράγγιση των μετάλλων έχει πρακτική εφαρμογή ( Olson 1986 ). Προφανώς, οι μικροοργανισμοί του εδάφους είναι πιο ευαίσθητοι από άλλους γήινους οργανισμούς στα αυξημένα επίπεδα μετάλλων, έτσι η εκτίμηση της τοξικότητάς τους έχει πρόσφατα γίνει το αντικείμενο ερευνών ( Brooks et al. 2005 ). Αυτοί οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η καθήλωση του αζώτου στο τριφύλλι είναι η πιο ευαίσθητη στην πρόσβαση καδμίου και ψευδαργύρου. Ωστόσο, τα αντίθετα αποτελέσματα συγκέντρωσης στα πιθανά επίπεδα νιτροποίησης διαφέρουν πολύ μεταξύ εδαφών και κυμαίνονται για το κάδμιο από 7 έως 55  $\text{mg kg}^{-1}$  και για τον ψευδάργυρο από 107 έως 1764  $\text{mg kg}^{-1}$ . Αυξημένα επίπεδα φθορίου ( έως το πολύ 189  $\text{mg}$  φθορίου  $\text{kg}^{-1}$  ) έχουν αναφερθεί να μειώνουν τη μικροβιακή δραστηριότητα από 5-20% εκείνων ( των επιπέδων ) στα μη μολυσμένα εδάφη ( Tschenko and Kandeler 1997 ).

Η μικροβιακή δραστηριότητα ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του εδάφους. Καθώς οι μικροοργανισμοί συμμετέχουν σε μετασχηματισμούς εδαφικής οργανικής ύλης ( SOM ), οι δραστηριότητες τους συσχετίζονται με το πλαίσιο της οργανικής ύλης. Οι Czaban and Wroblewska ( 2005 ) παρατήρησαν ότι ο μικροβιακός μετασχηματισμός των σωματιδίων του καδμίου από τη στερεή φάση σε σωματίδια διαλυτά σε διαιθυλνοτριαμινοπενταοξικό οξύ ( DTPA ) ήταν χαμηλότερος σε έδαφος με ποιοτική δομή χαμηλής περιεκτικότητας σε ( SOM ) εδαφική οργανική ύλη ( 1,1% C ) από ότι σε αμμώδη εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ( SOM ) εδαφική οργανική ύλη ( 4,2% C ). Οι Smolders et al. ( 2004 ) πρότειναν ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας που ελέγχει διάφορες αντιδράσεις μικροβιακών διαδικασιών που οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου είναι η ευμετάβλητη ανοχή της κοινότητας. Τα επίπεδα που είναι κοινώς αποδεκτά για τις φυσιολογικές κατατομές ( CLPP s ) των εδαφικών μικροοργανισμών δεν έχουν αλλάξει υπό τα διάφορα επίπεδα του καδμίου, ψευδαργύρου και μολύβδου που υποδεικνύουν την αναπτυγμένη ανοχή στα αυξανόμενα περιεχόμενα μετάλλων ( Niklinska et al. 2004 ).

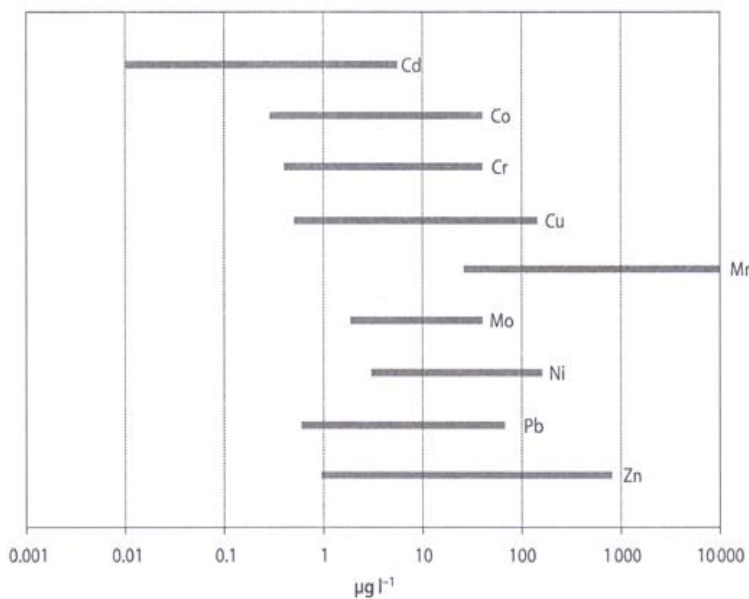
Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βιολογικά εισακτέων ορυκτών ( BIM ) ιδιαίτερα του σιδήρου και του μαγγανίου. Οι βασικότερες μεταβολικές διεργασίες που προκαλούν εναπόθεση και / ή διαλυτοποίηση των ορυκτών σιδήρου και μαγγανίου είναι η οξείδωση και η αναγωγή του μετάλλου, η οξείδωση θεικών μετάλλων, και η αναγωγή θειούχων μετάλλων (Frankel and Bazylinski 2003 ). **Οι μυκορριζικοί μύκητες παίζουν σημαντικό και συγκεκριμένο ρόλο στη γρήγορη απορρόφηση των ιχνοστοιχείων από τα φυτά. Υπάρχουν αποδείξεις ότι οι μυκορριζικοί μύκητες παίζουν ρόλο στην πρόσληψη μικροστοιχείων και ιχνοστοιχείων από τα φυτά ( Turnau et al. 1996 ).**

Η παρουσία μυκορριζικής συμβίωσης έχει αποδειχτεί στα φυτά, ιδιαίτερα σε εκείνα που έχουν την ιδιότητα να υπερσυσσωρεύουν μέταλλα και που χρησιμοποιούνται στην φυτοεξυγείανση επιβαρυσμένων εδαφών από μέταλλα (Skinner et al. 2005, Turnau et al. 2005). Ειδικά οι ενδομυκορριζες καταδεικνύουν ποικίλους μηχανισμούς στον έλεγχο της απορρόφησης μετάλλων από τα φυτά ( Biro et al. 2006 )



**Εδαφικό διάλυμα :** η μεταφορά ιχνοστοιχείων μεταξύ των εδαφικών φάσεων πρέπει να θεωρηθεί ως η κύρια διαδικασία ελέγχου της συμπεριφοράς τους και της βιοδιαθεσιμότητας. Η υδατική φάση του εδάφους ( εδαφικό διάλυμα ) συντίθεται από νερό με ένα κολλώδες εναιώρημα, ελεύθερο ή / και συμπλοκοποιημένο και, διαλυτοποιημένες ουσίες διαφόρων ενώσεων συμπεριλαμβανομένων βιοανόργανων συμπλόκων. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε εδαφικό διάλυμα συγγενεύουν στενά με την κινητικότητα και την διαθεσιμότητα. Ωστόσο, το εδαφικό διάλυμα αλλάζει γρήγορα και συνεχώς τόσο σε ποσότητα όσο και στη χημική σωματιδιακή σύσταση εξαιτίας της επαφής με υψηλής ανομοιογένειας εδάφη και εξαιτίας της γρήγορης απορρόφησης του νερού και των ιόντων από τις ρίζες των φυτών. Δεδομένα για τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε εδαφικά διαλύματα μπορεί να φανούν χρήσιμα για την πρόβλεψη της φυτοδιαθεσιμότητας και καταλληλότητας/τοξικότητας των καρπών. Η χημεία των εδαφικών διαλυμάτων παρέχει χρήσιμες πληροφορίες των εδαφικών διεργασιών οι οποίες είναι σημαντικές για την επιστήμη της γεωπονικής και τις περιβαλλοντολογικές επιστήμες. Ορυκτά σωματίδια βιολογικής προέλευσης που σχετίζονται με μερικά πρώτιστα βρίσκονται επίσης στα εδαφικά διαλύματα ( Keller 1997 ).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κτήση εδαφικών διαλυμάτων διαφέρουν πολύ, και για αυτό, είναι δύσκολο να καθοριστεί η κατάλληλη περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στα εδαφικά διαλύματα. Όπως δήλωσε ο Wolt(1994) « δεν υπάρχει μία μόνο σωστή προσέγγιση για την κτήση εδαφικού διαλύματος σε όλες τις εφαρμογές».



Διάγραμμα 1.2. Διακυμάνσεις κάποιων ιχνοστοιχείων σε διάλυμα μη ρυπασμένου εδάφους

Οι συγκεντρώσεις μερικών στοιχείων που μετρήθηκαν στο διάλυμα και που πάρθηκαν από διάφορες τεχνικές από μη ρυπασμένα εδάφη είναι (κατά τον Kabata-Pendias and Pendias 2001; Wolt 1994 ) ακολούθως ( σε  $\mu\text{g l}^{-1}$  ): αρσενικό ( 0,01 ), βόρειο ( 5-800 ), βηρύλλιο ( 0,1 ), κάδμιο ( 0,08-5 ), κοβάλτιο ( 0,08-29 ), κασσίτερος ( 0,2 ), **ψευδάργυρος** ( 0,1-750 ). Οι πιο συχνά αναφερόμενες συγκεντρώσεις μερικών μετάλλων ( κοβάλτιο, χρώμιο, **χαλκός**, μολυβδαίνιο, **νικέλιο**, και **μόλυβδος** ) Στα εδαφικά διαλύματα κυμαίνονται μεταξύ **0,05 και 100  $\mu\text{g l}^{-1}$**  (Διάγραμμα 1.2).

Γενικά, η **ολική περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων** σε διαλύματα μη ρυπασμένων ορυκτών εδαφών κυμαίνονται από **1 έως 100  $\mu\text{g l}^{-1}$** , ενώ σε ρυπασμένα εδάφη αυτές οι τιμές

μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες. Και στα δυο είδη εδαφών, ωστόσο, αυτές είναι αμελητέες ποσότητες σε σχέση με τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος. Ο παράγοντας μεταφοράς, υπολογισμένος ως ποσοστά μετάλλων σε διάλυμα ρυπασμένων εδαφών προς τα περιεχόμενά τους σε διάλυμα των ελεγχόμενων εδαφών συνήθως φθίνει με την ακόλουθη σειρά: κάδμιο > νικέλιο > ψευδάργυρος > χαλκός > μόλυβδος > χρώμιο.

**Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων:** καθώς τα εδάφη αποτελούνται από ετερογενή μείγματα διαφόρων οργανικών ουσιών και πρωτογενών και δευτερογενών, και άλλων στερεών συστατικών καθώς και από μια ποικιλία διαλυτών ουσιών, οι μηχανισμοί σύνδεσης των ιχνοστοιχείων και οι σχηματισμοί τους στα εδάφη είναι πολλαπλοί και ποικίλουν ανάλογα με τη σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών.

Μεγάλη σύγχυση επικρατεί με τη χρήση του όρου «προσδιορισμός» στις περιβαλλοντολογικές επιστήμες. Σύμφωνα με τους Ure et al. ( 1993 ), ο ορισμός της λέξης «προσδιορισμός» στο γνωστικό πλαίσιο των εδαφών, ιζημάτων, και της λυματολάσπης αναφέρεται σε διεργασίες ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των διαφόρων καθορισμένων σωματιδίων, σχηματισμών και φάσεων κατά τις οποίες εμφανίζεται ένα στοιχείο στα προς διερεύνηση υλικά. Ωστόσο, πολύ συχνά ο όρος « προσδιορισμός» επίσης σημαίνει την περιγραφή των ποσοτήτων και των σχηματισμών των ιχνοστοιχείων. Οποιαδήποτε προσέγγιση και να θεωρήσουμε, τα σωματίδια, οι σχηματισμοί και οι φάσεις ορίζονται (a) λειτουργικά, (b) δραστικά και / ή (c) ως συγκεκριμένες χημικές ενώσεις ή καταστάσεις οξείδωσης.

Ποικίλες συγκεντρώσεις διαφόρων αντιδραστηρίων και ποσοστά της μεταβλητής έδαφος / διάλυμα για κλίμακα μεγάλου εύρους pH χρησιμοποιούνται για τις διαδικασίες επιλεκτικής εκχύλισης. Συνεπώς, κάθε μέθοδος δίνει δραστικές ομάδες μετάλλων που δεν είναι συγκρίσιμες με άλλη μέθοδο. Ωστόσο, κάθε μέθοδος δίνει μια προσεγγιστική κλασμάτωση μεταλλικών μορφών που εμφανίζονται στα εδάφη, από ευκόλως κινούμενων έως εντόνως απορροφούμενων / δεσμευμένων μορφών. Όλες αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό γνωστών μεταλλικών σωματιδίων που έχουν απομονωθεί και που είναι γενικά: ( a ) ευκόλως ανταλλάξιμα ή υδατοδιαλυτά, ( b ) προσροφημένα σε ανθρακικά ή φωσφορικά ορυκτά, ( c ) συνδεδεμένα με την οργανική ουσία ( d ) προσροφημένα σε οξείδια και υδροξείδια σιδήρου / μαγγανίου και ( e ) δομικά δεσμευμένα στα ορυκτά ( υπολειμματικές μορφές ).

Ποικίλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να εκτιμήσουν την δεξαμενή διαλυτών (φυτοδιαθέσιμων) ιχνοστοιχείων στα εδάφη βασίζονται κυρίως στην εκχύλιση με διάφορα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων ( όπως περιγράφεται από Houba et al.1999; McLaughlin 2001):

- Οξέα: μεταλλικού χαρακτήρα οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις.
- Χηλικά ( συμπλεκτικά ) αντιδραστήρια
- Ρυθμιστικά άλατα
- Ουδέτερα άλατα : χλωριούχο ασβέστιο, χλωριούχο μαγνήσιο  
νιτρικό αμμώνιο, νιτρικό στρόντιο

Αρκετές άλλες τεχνικές όπως η ηλεκτροδιάλυση, η διάχυση μέσω μεμβρανών, βαθμίδες διάχυσης μέσα από λεπτά φιλμ καθώς και βιολογικοί δείκτες έχουν προταθεί (Kabata-Pendias and Sadurski 2004).

Εξαρτώμενη από την μεταβλητότητα των φυσικό-χημικών ιδιοτήτων των μετάλλων, η συγγένεια τους με τα συστατικά του εδάφους ελέγχει τον προσδιορισμό τους. Ο Rule (1999) έκανε μία ευρεία ανασκόπηση στις πρόσφατες επιστημονικές δημοσιεύσεις που αφορούν την κατανομή των ιχνοστοιχείων στις διάφορες φάσεις στα εδάφη, και κατέληξε ότι τα υψηλότερα ποσοστά των περισσότερων μετάλλων βρίσκονται είτε στην υπολειμματική

φάση ή σε κλάσματα οξειδίων του σιδήρου/ μαγγανίου τόσο στα φυσικά όσο και στα ρυπασμένα εδάφη. Μια υψηλή συσχέτιση με το ανταλλάξιμο κλάσμα παρατηρήθηκε μόνο για το Κάδμιο σε λίγα εδάφη. **Το Κάδμιο και ο Ψευδάργυρος ήταν άφθονα στο κλάσμα των ανθρακικών ορυκτών σε μερικά εδάφη. Η συσχέτιση των μετάλλων με την οργανική ύλη ήταν γενικά χαμηλή για το Κάδμιο και το Νικέλιο, και υψηλή για το Χαλκό.** Ο Herbert(1997) ανακάλυψε ότι ο **Χαλκός, ο μολύβδος, το Νικέλιο και ο Ψευδάργυρος** είναι προσροφημένα πρωταρχικά ως ανταλλάξιμα κατιόντα και ως οργανική ύλη του εδάφους, ενώ στα ρυπασμένα εδάφη, τα κυρίαρχα κλάσματα των μετάλλων είναι της φάσης των οξειδίων του σιδήρου, παρά την υψηλή περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία. Ωστόσο η αναλογία των διαφόρων κλασμάτων είναι εξαιρετικά ευμετάβλητη και εξαρτάται από τα ίδια τα μέταλλα, τα εδάφη και τις εποχές (π.χ κλιματικές συνθήκες). Οι Kresten και Forstner (1991) παρουσίασαν τη την συγγένεια των μετάλλων προς τα διάφορα ορυκτά:

- **Σουλφίδια του σιδήρου και του μολύβδου** πιθανότατα ροφούν τα περισσότερα μέταλλα
- **Ανθρακικά ορυκτά προσροφούν κυρίαρχα Κάδμιο, Χαλκό, Μόλυβδο και Μαγγάνιο**
- **Κόνδυλοι σιδήρου/ μαγγανίου** ( βαθιές θάλασσες) ροφούν κυρίως **σίδηρο, μαγγάνιο, χαλκό, ψευδάργυρο, νικέλιο, και χρώμιο.**
- Κρυσταλικά οξείδια του σιδήρου συγκρατούν, ως αναγωγίμα κλάσματα **σίδηρο, μαγγάνιο, κάδμιο και ψευδάργυρο**
- Τα χλωριώδη αποκαλύπτουν ευμετάβλητη δυνατότητα προσρόφησης μετάλλων, κυρίαρχα στα αναγωγίμα και στα υπολειμματικά κλάσματα.

Ο αναλυτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων, παρέχει μια βάση για την περιγραφή μορφών και ενώσεων οι οποίες βρίσκονται στα εδάφη. Άλλοι ορισμοί επίσης χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τις ιδιότητες των ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Ο γενικός όρος «διαθεσιμότητα» πρόσφατα έχει περιγραφεί ως εξής: γεωδιαθεσιμότητα, γεωχημική διαθεσιμότητα, βιογεωχημική διαθεσιμότητα, και βιοδιαθεσιμότητα(Wolt 1994, Smith and Huyck 1999) Η «γεωδιαθεσιμότητα» ορίζεται ως η ποσότητα του ολικού περιεχομένου ενός χημικού στοιχείου ή μιας ένωσης σε ένα υλικό της γης που μπορεί να απελευθερωθεί στο επιφανειακό περιβάλλον ( του εδάφους).

Η « γεωχημική διαθεσιμότητα» σχετίζεται με το κλάσμα ενός χημικού στοιχείου που συμμετέχει σε διεργασίες μεταφοράς που επηρεάζουν την χωρική κατανομή και αλλάζει με το πέρασμα του χρόνου. Η « βιογεωχημική διαθεσιμότητα» ορίζεται ως ο παράγοντας ποσότητας-έντασης που έχει υπολογιστεί ως το ποσοστό ολικού περιεχομένου στη συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου στο εδαφικό διάλυμα. Η «βιοδιαθεσιμότητα» αναφέρεται στο κλάσμα ενός ιχνοστοιχείου που είναι ή ήταν διαθέσιμο σε έναν οργανισμό.

Παρά τη συνεχόμενη έρευνα (διαδοχικές εκχυλίσεις και συγκεκριμένα αντιδραστήρια εκχύλισης) για την πρόβλεψη της διαθεσιμότητας των ιχνομετάλλων , χρειάζονται καλές εκτιμήσεις της γενικής βιοδιαθεσιμότητας του καθορισμένου ιχνοστοιχείου. Ωστόσο, βασίζομενοι σε αποτελέσματα μεγάλης διάρκειας πειραμάτων, μερικά συγκεκριμένα αντιδραστήρια εκχύλισης, καθώς και ασθενή διαλύματα αλάτων φαίνεται να είναι κατάλληλα να εκτιμήσουν το αντίκτυπο των ιχνοστοιχείων στα φυτά και στην βιοδραστηριότητα.

### 1.1.1.2. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

**Αλληλεπίδραση ιχνοστοιχείων** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ χημικών στοιχείων και σε μικροσκοπικό και σε μακροσκοπικό επίπεδο μπορεί να έχουν ανταγωνιστικό και/ ή συνεργιστικό χαρακτήρα. Αν και οι περισσότερες από αυτές τις αλληλεπιδράσεις σχετίζονται

με φυσιολογικές διεργασίες στα φυτά, μερικές αντιδράσεις σχετίζονται επίσης με γεωχημικές διεργασίες σχηματισμού πετρωμάτων υπό την επίδραση καιρικών συνθηκών. Αυτά είναι κυρίως το αντίκτυπο κύριων στοιχείων στις κατανομές και στους σχηματισμούς μερικών ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Οι κύριες **ανταγωνιστικές** αλληλεπιδράσεις στα εδάφη ,που συχνά σχετίζονται με τους ζωντανούς οργανισμούς του μικρόκοσμου, αναφέρονται από τους Kabata-Pendias και Pendias(2001) για:

- **Ασβέστιο και** βόριο, βάριο, κάδμιο, κοβάλτιο, **χρώμιο**, καίσιο, λίθιο, **μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδος**, στρόντιο, **ψευδάργυρος**
- **Φώσφορος και** αρσενικό, **χρώμιο**, υδράργυρος, μολυβδαίνιο, **μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδος**, ρουβίδιο, σελήνιο, **ψευδάργυρος**
- **Μαγνήσιο και** **χρώμιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος, νικέλιο**, κοβάλτιο και **χαλκός**
- **Σίδηρος και** κοβάλτιο, **νικέλιο, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, χρώμιο και ψευδάργυρος**
- **Μαγγάνιο και** αρσενικό, **χρώμιο, χαλκός**, μολυβδαίνιο, **νικέλιο**, βανάδιο και **ψευδάργυρος**
- **Χαλκός και** μολυβδαίνιο
- **Κάδμιο και** **ψευδάργυρος**

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ στοιχείων στα εδάφη έχουν πολυποίκιλο χαρακτήρα αλλά μπορεί κυρίως να οφείλονται στις περιοχές ρόφησης των εδαφίων σωματιδίων και επίσης στα επιφανειακά κύτταρα των ριζών και στα εκκρίματα των ριζών.

**Ανεύρεση/ ύπαρξη ιχνοστοιχείων** .Περιεχόμενα ιχνοστοιχείων σε εδαφικά υλικά από φυσικές αλλά και μολυσμένες περιοχές δείχνουν μεγάλη μεταβλητότητα και στον οριζόντιο αλλά και στον κάθετο διαμελισμό.

Η ετερογένεια των εδαφών, ιδίως της μικροκλίμακας , δημιουργεί πραγματικά προβλήματα στα αντιπροσωπευτικά δείγματα που έχουν σοβαρό αντίκτυπο στην αναπαραγωγικότητα και στην σύγκριση αναλυτικών δεδομένων. Αυτό ενδιαφέρει πάρα πολύ την εκτίμηση των πρωταρχικών ( καθαρών ) περιεχομένων ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Αν και ένα πραγματικά καθαρό απόθεμα ιχνοστοιχείων στα εδάφη δεν υπάρχει στις μέρες μας, ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές, μερικές τιμές ιχνοστοιχείων σε μη- μολυσμένα εδάφη είναι προϋπόθεση ως τιμές αναφοράς για την εκτίμηση της εδαφικής μόλυνσης. Αρκετές μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να υπολογίσουν τα πρωταρχικά περιεχόμενα των ιχνοστοιχείων στα εδάφη. Οι πιο γνωστές μέθοδοι είναι, (όπως παρουσιάζονται από διάφορες πηγές) από τους Kabata- Pendias και Pendias (2001):

- GB: Γεωχημική γραμμή βάσης
- GD: Ευρετήριο γεωχημικής κατανομής
- IGL:Ευρετήριο γεωχημικού φορτίου
- IPD: Ευρετήριο πεδογενούς κατανομής
- PEF: Πεδοχημικός παράγοντας εμπλουτισμού
- FSP: Παράγοντας εδαφικών παραμέτρων
- SCV: Μεταβλητότητα χωρικής συγκέντρωσης
- GIS και MA: Γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών ,αναλύσεις ποικίλων μεταβλητών.

Η τελειοποιημένη εδαφική κοκκομετρική κλασμάτωση (<0.02mm) αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά και συνεπώς καταδεικνύει μεγάλη ικανότητα στο να δεσμεύει ιόντα ιχνοστοιχείων. Έτσι, στα περισσότερα εδάφη παρατηρείται θετικός συσχετισμός μεταξύ του περιεχομένου του αργιλικού κλάσματος και ποσοτήτων ιχνοστοιχείων ,σε συγκεκριμένα κατιόντα. Η μεγαλύτερη συγγένεια ,μεγαλύτερη από 50% του ευρετηρίου σχετικής κατανομής (RDI) έχει καταγραφεί για τον ψευδάργυρο, τον σίδηρο, το νικέλιο και το χρώμιο.

Ορυκτά από άργιλο και άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά αντιπροσωπεύουν αρκετές



ομάδες από ορυκτά με ευμετάβλητη δομή, και μπορούν να είναι πρωτογενή (κληροδότημα από μητρικό υλικό) και δευτερογενή (σχηματισμένα μέσα στα εδάφη).

### 1.1.1.3. ΑΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΗ

**Ρύπανση του εδάφους.** Και οι δύο όροι, ρύπανση και μόλυνση, χρησιμοποιούνται με συνώνυμο τρόπο. Σύμφωνα με τον ορισμό που δίνεται από τους Knox et al. (1999) ρυπασμένα εδάφη από ιχνοστοιχεία δεν θεωρούνται ως ρύποι εκτός και αν από μία συγκέντρωση και πάνω επηρεάζονται οι βιοχημικές και βιολογικές διεργασίες.

Η ρύπανση του εδάφους είναι τόσο παλιά όσο η ικανότητα του ανθρώπου για τήξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων, και έχει τις απαρχές της στην εποχή του χαλκού (2500 π.Χ.). Ο Ernst (1998b) έκανε αναλυτική και κριτική ανασκόπηση της αρχαίας μόλυνσης από μέταλλα από την εποχή του χαλκού έως την Ρωμαϊκή εποχή. Σχεδόν όλες οι ανθρώπινες δραστηριότητες είχαν ως αποτέλεσμα τα αυξανόμενα επίπεδα ιχνοστοιχείων στο έδαφος. Τα ιχνοστοιχεία από ανθρωπογενείς πηγές υπάρχουν κυρίως στα επιφανειακά εδάφη ως δραστικές μορφές και μπορεί να συναντηθούν ως : υδατοδιαλυτά, ανταλλάξιμα, σχετιζόμενα με οργανική ύλη, ανθρακικά, οξειδία του σιδήρου, αργίλου και μαγγανίου και πυριτικά ορυκτά (Ma και Uren 1998, Ramos et al. 1994). Πηγές ρύπων ανόργανων ιχνοστοιχείων (TIC) είναι:

- Βιομηχανικές δραστηριότητες  
Εξόρυξη και τήξη μεταλλοφόρων ορυκτών  
Κατασκευή τούβλων και σωληνώσεων  
Κατασκευή σκυροδέματος  
Άλλα π.χ μονάδες παραγωγής κεραμικών, χημικών και γυαλιού.
- Παραγωγή ενέργειας  
Καύση ορυκτών καυσίμων (π.χ. πετρελαίου)  
Πυρηνικοί αντιδραστήρες  
Αποτέφρωση αστικών λυμάτων
- Πρακτικές γεωργίας  
Τροποποίηση εδαφών με λυματολάσπη  
Εφαρμογή κοπριάς  
Ορυκτά λιπάσματα  
Εντομοκτόνα, καπνισμός
- Μεταφορά ρύπανσης και ρύπανση που προέρχεται από αστικές δραστηριότητες
- Μεταφορά μεγάλης διάρκειας των ρύπων.

Η κατανάλωση ενέργειας και ορυκτών από τους ανθρώπους είναι η κύρια αιτία μόλυνσης της βιόσφαιρας. Το ποσοστό των εξορύξιμων ιχνοστοιχείων προς την απόθεση τους στα σύγχρονα γεωλογικά ιζήματα μπορεί να καταδεικνύουν την ενδεχόμενη απειλή τους προς το περιβάλλον. Βασιζόμενος σε τέτοιους υπολογισμούς, ο Bowen (1979) έχει βρει ότι τα πιο επικίνδυνα στοιχεία για τη βιόσφαιρα είναι τα ακόλουθα : άργυρος, χρυσός, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, υδράργυρος, μόλυβδος, αντιμόνιο, θάλλιο, και ψευδάργυρος. Ανάμεσα στα λιγότερο επικίνδυνα στοιχεία είναι: το γάλλιο, το λανθάνιο, το νιόβιο, το στρόντιο, το ταντάλιο, και το ζirkόνιο. Ο χρόνος παραμονής των μετάλλων στα επιφανειακά εδάφη εξαρτάται από αρκετές ιδιότητες του εδάφους όπως είναι η παράμετρος του pH και της Eh που είναι και οι πιο σημαντικές. Καθώς έχει αναφέρει ο Bowen (1979), ο μέγιστος χρόνος παραμονής (σε χρόνια) μπορεί να είναι: (a) 1000 για το κάδμιο, τον υδράργυρο και το βηρύλλιο, (b) 3000 για τον ψευδάργυρο και το αρσενικό, και (c) 6000 για τον **μόλυβδο**.

Οι φυσικές πηγές ιχνοστοιχείων σχετίζονται κυρίως με την ηπειρωτική και ηφαιστειακή σκόνη, αν και μερικά στοιχεία που εύκολα απελευθερώνονται από την επιφάνεια των

ωκεανών ( π.χ. ιώδιο και σελήνιο ) συνεισφέρουν στα ανυψούμενα συστατικά στα εδάφη μερικών οικοσυστημάτων. Σύμφωνα με τον Korzh ( 1991 ) η εναπόθεση ιχνοστοιχείων από τους ωκεανούς σε αντίθεση με αυτά της ατμόσφαιρας πάνω στα εδάφη είναι της τάξης ( σε  $t\ yr^{-1}$  ):

- $10^4$ - $10^6$ : λίθιο, ρουβίδιο, μολυβδαίνιο, ιώδιο, βάριο, βόρειο, βρώμιο, φθόριο, και στρόντιο.
- $10^2$ - $10^3$ : **χρώμιο, μαγγάνιο, σίδηρος, χαλκός**, γάλλιο, σελήνιο, ύτριο, ζirkόνιο, κάδμιο, βολφράμιο, θάλλιο, τιτάνιο, βανάδιο, **νικέλιο, ψευδάργυρος**, αρσενικό, αντιμόνιο, καίσιο, και ουράνιο.
- 1-10: βηρύλλιο, ίνδιο, ευρώπιο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, σαμάριο, γαδολίνιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, υπτέρβιο, άφνιο, ταντάλιο, ρήνιο, χρυσός, υδράργυρος, και **μόλυβδος**.

Η μεταφορά διαλυμένων ιχνοστοιχείων μπορεί να λάβει χώρα μέσω του εδαφικού διαλύματος ( διάχυση ) και μαζί με την κίνηση του εδαφικού διαλύματος ( ροή μάζας, αποστράγγιση ). Σε εδάφη σχηματισμένα υπό την επίδραση υγρού και δροσερού κλίματος, η αποστράγγιση των στοιχείων μέσω των κατατομών είναι μεγαλύτερη από ότι η συσσώρευση τους, εκτός και εάν υπάρχει μεγαλύτερη επιμόλυνση αυτών των στοιχείων στα εδάφη. Σε ζεστά και ξηρά κλίματα, και μερικώς σε υγρά και πολύ ζεστά κλίματα η προς τα πάνω μεταφορά και συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στις εδαφικές κατατομές είναι σχετικά συνηθισμένη. Αρκετές ιδιότητες του εδάφους ελέγχουν διεργασίες αποστράγγισης, από τις οποίες οι πιο σημαντικές μπορεί να θεωρηθούν η υφή του εδάφους και το σύστημα Eh pH.

**Αστικά εδάφη.** Η ρύπανση των αστικών εδαφών έχει πρόσφατα γίνει αντικείμενο για αρκετές μελέτες ( Kasimov 1995; de Miquel et al. 1997; Kabata- Pendias and Krakowiak 1998; Umfitseva and Terekhina 2005 ). Πρόσφατα αναφερόμενα επίπεδα μερικών μετάλλων σε διάφορα εδάφη, για παράδειγμα στη Κίνα μπορεί να αποδειχθούν πραγματικά επιβλαβή για το περιβάλλον και την υγεία ( πίνακας 1.6.).

Υπάρχουν αρκετές πηγές ρύπανσης από ιχνοστοιχεία στο αστικό περιβάλλον, μεταξύ των οποίων η σκόνη από την άκρη των δρόμων, που μπορεί να είναι αρκετά σημαντική, εξαιτίας της αύξησης των περιεχομένων τους σε καύσιμα και στα υλικά των δρόμων. Από έρευνες σχετικές με την εδαφική ρύπανση στο Όσλο και στη Μαδρίτη **μερικά μέταλλα ονομάστηκαν αστικοί ρύποι**: βάριο, κάδμιο, **μόλυβδος**, αντιμόνιο, τιτάνιο, και **ψευδάργυρος** ( de Miquel et al. 1997 ). Ωστόσο, η ρύπανση των πόλεων είναι συγκεκριμένη και ποικίλλει ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες.

Πίνακας 1.6. Συγκεντρώσεις (οι υψηλότερες που έχουν αναφερθεί) ορισμένων ιχνοστοιχείων σε βιομηχανικά ρυπασμένα εδάφη σε διάφορες χώρες (mg/kg) (Kabata-Pendias and Pendias 2001)

Στοιχείο	Καναδάς	Κίνα	Ιαπωνία	Πολωνία	Αγγλία	ΗΠΑ
Cu	3700	>2000	206	620	2000	-
Pb	12123	>10000	2100	8000	4563	13000
Ni	26000	8000	-	-	1150	-
Zn	1397	>10000	5400	13800	4500	80000

Η αύξηση ιχνοστοιχείων στα εδάφη μερικών πόλεων συγκρινόμενη με τα περιβάλλοντα εδάφη αναφέρονται ακολούθως:

Βερολίνο: κάδμιο, χαλκός, υδράργυρος, νικέλιο, μόλυβδος, κασσίτερος, θόριο, θάλλιο, ( Birke and Rauch 1994 )

Μίνσκ: κάδμιο, μόλυβδος, και ψευδάργυρος ( Pietukhova et al. 1996 )

Νοβοσιμπίρσκ: αρσενικό, βρώμιο, κάδμιο, χαλκός, υδράργυρος, μολυβδαίνιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, και ζirkόνιο ( Pyin 1997 )

Αγία Πετρούπολη: βάριο, χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος, βανάδιο, βολφράμιο, και ψευδάργυρος ( Umfitseva and Terekhina 2005 )

Τορόντο: αύξηση της οικιακής σκόνης έναντι της σκόνης του δρόμου: κάδμιο, χαλκός,

υδράργυρος, μόλυβδος, κασσίτερος, ( Rasmussen et al. 2001 )

Βαρσοβία: βάριο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, λίθιο, νικέλιο, μόλυβδος, στρόντιο, και ψευδάργυρος ( Kabata-Pendias and Krakowiak 1998 )

## **1.2. ΕΛΑΦΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

### **1.2.1. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

Οι παράμετροι προσρόφησης των μετάλλων στο έδαφος σύμφωνα με τον Alloway (1995) είναι οι εξής:

1. Ανταλλαγή κατιόντων: Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα υπάρχουν κυρίως ως κατιόντα και η προσρόφηση τους εξαρτάται από την ένταση των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειες των εδαφικών κolloειδών. Χαρακτηριστικά την ανταλλαγής κατιόντων είναι ότι είναι αναστρέψιμη, ελεγχόμενη από τη διάχυση, στοιχειομετρική και στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχει εκλεκτικότητα ή προτίμηση σε ιόντα που εξαρτάται από το σθένος, την ατομικότητα και το βαθμό ενυδάτωσης
2. Ειδική προσρόφηση: είναι η ανταλλαγή κατιόντων βαρέων μετάλλων και των περισσότερων ανιόντων με επιφανειακούς υποκαταστάτες προς σχηματισμό εν μέρει ομοιοπολικών δεσμών με ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος.
3. Συγκαθίζηση: Είναι η ταυτόχρονη καθίζηση μιας χημικής ένωσης από κοινού με άλλα στοιχεία με οποιοδήποτε μηχανισμό και με κάθε ταχύτητα.
4. Αδιάλυτη καθίζηση: Με τις κατάλληλες φυσικοχημικές καταστάσεις και υψηλές συγκεντρώσεις κατάλληλων ιόντων πολλά μέταλλα σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα που ελέγχουν τη διαλυτότητα τους στα εδαφικά διαλύματα.
5. Οργανικά σύμπλοκα: Επιπρόσθετα με την ανάμιξη σε αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων τα χουμικά οξέα του εδάφους προσροφούν επίσης μέταλλα σχηματίζοντας χημικά σύμπλοκα.
6. Εκλεκτικότητα προσρόφησης για τα διάφορα μέταλλα: Τα διάφορα μέταλλα διαφέρουν στην έκταση που προσροφώνται από τους παραπάνω μηχανισμούς και οι προσροφητές εμφανίζουν διαφορές στην ακολουθία επιλογής των μετάλλων.
7. Ποσοτική περιγραφή της ιονικής προσρόφησης των μετάλλων: Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες να περιγραφεί η προσρόφηση των ιόντων με διάφορες εξισώσεις. Όμως καμία δεν παρέχει πληροφορίες για τους μηχανισμούς προσρόφησης ενώ υποθέτουν μια ομοιόμορφη κατανομή των περιοχών προσρόφησης και απουσία οποιωνδήποτε αντιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων ιόντων.
8. Προσρόφηση ως επιφανειακή συμπλοκοποίηση: Από την πλευρά των περιορισμών των παραδοσιακών προσεγγίσεων της ιοντικής προσρόφησης των μετάλλων οι Sposito και Page (1985) όπως αναφέρεται στον Alloway (1995) πρότειναν μια εναλλακτική προσέγγιση όπου οι αντιδράσεις προσρόφησης θεωρούνται ως αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με ενεργές ομάδες στις στερεές επιφάνειες, δημιουργώντας επιφανειακά είδη μετάλλων ανάλογα με τα κύρια είδη που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα.
9. Βιομεθυλίωση των βαρέων μετάλλων: Ορισμένα στοιχεία συμπεριλαμβανομένων των Hg, As, Se και Te, είναι δυνατό να υφίστανται μεθυλίωση από τους μικροοργανισμούς προς σχηματισμό ασταθών μορίων, όπως  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ,  $\text{CH}_3\text{As}$  και αυτό μπορεί να αποτελέσει την κύρια οδό για απώλειες αυτών των μετάλλων από τα εδάφη.

### 1.2.2. ΕΔΑΦΙΚΟ pH

Η αντίδραση του εδάφους είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που ελέγχει τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων και πολλών άλλων σημαντικών διεργασιών του εδάφους. Ωστόσο το pH δεν είναι τόσο ακριβές για τα εδάφη όσο για τα διαλύματα. In vitro λόγω της ετερογενούς κατάστασης του εδάφους και της σχετικά μικρής αναλογίας του διαλύματος που είναι παρόν στους εδαφικούς πόρους και στην προσρόφιση των κατιόντων υδρογόνου στις στερεές επιφάνειες. Το pH του εδάφους εκφράζει την συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου  $H^+$  στο διάλυμα που είναι παρόν στους εδαφικούς πόρους και το οποίο είναι σε δυναμική ισορροπία με τις επικρατούσες αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των εδαφικών σωματιδίων. Τα ιόντα του υδρογόνου είναι ισχυρά προσδεμένα στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, και έχουν την ικανότητα και την δύναμη να αντικαθιστούν τα πιο πολλά κατιόντα. Το στρώμα διάχυσης που είναι κοντά στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, ωστόσο έχει υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων  $H^+$  σε σύγκριση με το κύριο μέρος του εδαφικού διαλύματος. Όταν το εδαφικό διάλυμα διαλύεται – αραιώνεται η στοιβάδα διάχυσης επεκτείνεται προκαλώντας αύξηση του pH του διαλύματος. Αυτό έχει σημαντική εφαρμογή στη μέτρηση του εδαφικού pH στο εργαστήριο. Αυτό συνήθως περιλαμβάνει ανακάτεμα ξηρού εδάφους με 2 – 2,5 του βάρους του νερό και στη συνέχεια μέτρηση του pH στο υπερκείμενο διάλυμα μετά από 30min. Η τιμή pH που παίρνουμε είναι 1 – 1,5 μονάδες υψηλότερη από εδαφικό διάλυμα κοντά στις στερεές επιφάνειες όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Αυτή η επίδραση της αραιώσεως συνήθως ξεπερνιέται με την μέτρηση του pH σε αναιώρημα εδάφους σε διάλυμα ουδέτερου άλατος, όπως  $CaCl_2$  ή  $KCl$ . Εδάφη με μεταβλητά φορτία ίσως δώσουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές pH σε αραιωμένο διάλυμα  $CaCl_2$ . Οι τιμές συνήθως του pH εκφράζονται μαζί με την αναλογία έδαφος/διάλυμα και το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε. Υποθέτουμε ότι αν στο διάλυμα δεν αναφέρεται το pH μετρήθηκε σε αποσταγμένο νερό.

Το εδαφικό pH επηρεάζεται από τις αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής που συμβαίνει σε εδάφη που κατακλύζονται περιοδικά και γενικά προκαλούν αύξηση του pH και στις οξειδωτικές συνθήκες ανάλογη μείωση. Μεταβολές πάνω από 2 μονάδες μπορούν να επέλθουν μετά από χρόνο σε πηλώδη εδάφη που έχουν προδιάθεση για κατάκλιση. Οξείδωση του ( $FeS_2$ ) σε μητρικό υλικός μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση του pH. Τα εδάφη έχουν πολλούς μηχανισμούς που βοηθούν στην διατήρηση του pH σε ποικίλες εκτάσεις περιλαμβανομένων των ιόντων hydroxylaluminum, του  $CO_2$  των αλάτων η εστέρων ανθρακικού οξέος και των αντιδράσεων ανταλλαγής κατιόντων. Ωστόσο ακόμα και με αυτούς τους ρυθμιστικούς μηχανισμούς, το εδαφικό pH διαφέρει σημαντικά εξαιτίας τοπικών διακυμάνσεων εντός του εδάφους. Το εδαφικό pH συνήθως αυξάνει συναρτήσει του βάθους, σε περιοχές όπου οι βάσεις διηθούνται προς τα κάτω και μπορούν να μειωθούν με το βάθος σε ξηρά περιβάλλοντα όπου η εξάτμιση συνεισφέρει στην συσσώρευση αλάτων στον επιφανειακό ορίζοντα.

Το φυσιολογικό pH στα εδάφη των υγρών περιοχών κυμαίνεται από (5 – 7) ενώ στα εδάφη ξηρών από (7 –9). (Brady). Ωστόσο η μέγιστη κλίμακα των τιμών του pH στα εδάφη κυμαίνεται από (2 – 10.5)

### 1.2.3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

**Οργανική ουσία:** Το κυριότερο χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί το έδαφος από τον ρεγόλιθο(αποσαθρωμένο πέτρωμα) είναι η παρουσία των ζωντανών οργανισμών, των οργανικών υπολειμάτων και του χούμου. Όλα τα εδάφη περιέχουν οργανική ουσία ωστόσο ο τύπος και η ποσότητα της στο έδαφος δύναται να έχουν αξιοσημείωτες διαφορές. Η οργανική ουσία του εδάφους έχει σημαντική επίδραση στις χημικές ιδιότητες του εδάφους

και διακρίνεται στις χουμικές και μη-χουμικές ουσίες. Οι μη-χουμικές ουσίες αποτελούνται από βιοχημικές ενώσεις όπως τα αμινοξέα, οι υδρογονάνθρακες, τα οργανικά οξέα, τα λίπη και τα έλαια τα οποία δεν έχουν αλλάξει μορφή από αυτή που είχαν όταν συντέθηκαν από τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι χουμικές ουσίες αποτελούνται από σειρές όξινων, πολυηλεκτρολυτών μετρίως υψηλού μοριακού βάρους. Τα χουμικά μακρομόρια και ιδίως εκείνα που δεν προκύπτουν από πολυμερισμό ή συμπύκνωση σε μεγάλο βαθμό επομένως δεν έχουν μεγάλο μοριακό βάρος είναι ικανά να σχηματίσουν στο έδαφος χηλικές ενώσεις με μεταλλικά και άλλα στοιχεία ιδιαίτερα με το Al καθώς και με Cu και Zn (Πολυζόπουλος ++++).

Χηλικές χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που προκύπτουν από το σχηματισμό (με τη βοήθεια ενός μεταλικού στοιχείου) ενός η περισσοτέρων πεντα-εξαμελών δακτυλίων από ορισμένα οργανικά μόρια τα οποία περιέχουν ομάδες, που είναι δυνατόν να χρησιμεύσουν ως δότες ηλεκτρονίων. Ο χούμος με τα κολλοειδή μακρομόρια του (περιέχουν ομάδες-δότες ηλεκτρονίων, και επίσης πολλές υδρόφιλες περιφερειακές ομάδες) είναι ικανός να σχηματίσει υδατοδιαλυτες χηλικές ενώσεις με πολλά μέταλλα. Τα μεταλλικά στοιχεία αυτά απενεργοποιούνται και προστατεύονται από το να αντιδράσουν η απλώς να καταπέσουν ως ίζηματα σε συνθήκες υψηλού pH. Υπο άλλες συνθήκες ο σχηματισμών διαλυτών χηλικών ενώσεων είναι δυνατόν να προκαλέσει την απομάκρυνση με έκπλυση των μετάλλων αυτών από το έδαφος.

Οι χουμικές ουσίες σχηματίζονται από διαδικασίες δευτερογενούς σύνθεσης που περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς και έχουν χαρακτηριστικά τα οποία είναι ανόμοια με όλες τις ενώσεις των ζωντανών οργανισμών. Η στοιχειακή σύνθεση του χούμου είναι τυοικά η εξής: 44-53% C, 3,6-5,4% H, 1,8-3,6% N και 40-47% O. Παραδοσιακά ο χούμος στο εγαστήριο έχει διαχωριστεί σε τρία κλάσματα: 1) τη χουμίνη (Humin), το οποίο είναι αδιάλυτο σε βάση και οξύ 2) το χουμικό οξύ, το οποίο είναι διαλυτό σε βάσεις και αδιάλυτο σε οξέα και 3) το φουλβικό οξύ το οποίο είναι διαλυτό σε οξύ και βάση. Αυτές οι ουσίες δεν μπορούν να θεωρηθούν ευκρινώς διαφορετικές, αλλά ως μέρος μιας συνεχούς και ομογενούς σειράς ενώσεων διαφοροποιημένες, όσον αφορά το μοριακό βάρος, τημ περιεκτικότητα σε άνθρακα και οξυγόνο, την οξύτητα και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K / C.E.C.) με την εξής σειρά: **Humin > Humic acid > Fulvic acid**, και την περιεκτικότητα σε N η οποία μειώνεται κατά την ίδια αλληλουχία. Τα χουμικά οξέα έχουν μοριακό βάρος της κλίμακας 20000 – 100000 και το κλάσμα του φουλβικού οξέος γενικώς αποτελείται από ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία περιλαμβάνουν είτε ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) είτε την ποσοστιαία επί της εκατό απώλεια βάρους μετά από καύση σε φούρνο στους 375°C για 16 ώρες ή την οξείδωση του άνθρακα από διχρωμικό οξύ ακολουθούμενη από στοιχειομετρική ανάλυση του πλεονάζοντος διχρωμικού οξέως. Στις εδαφικές τομές το ποσοστό της οργανικής ουσίας είναι πάντα υψηλότερο στον επιφανειακό ορίζοντα.

**Η οργανική ύλη επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των ιχνοστοιχείων.** Τα περισσότερα είδη εδαφικής οργανικής ύλης έχουν μια συγκεκριμένη περιοχή επιφάνειας και το εύρος I.A.K (σε pH 8) υπολογίζεται ότι βρίσκεται μεταξύ 60 και 300 cmol(+)kg<sup>-1</sup> ( Baldock και Nelson 2000). Οι τιμές CEC της εδαφικής οργανικής ύλης (SOM) ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από την οξύτητα και αυξάνονται από 36 cmol(+)kg<sup>-1</sup> σε pH 2.5 σε 215 cmol(+)kg<sup>-1</sup> σε pH 8 (Sparks 1995). Η συνεισφορά της εδαφικής οργανικής ύλης στην I.A.K. του εδάφους είναι σημαντική, και ποικίλλει από 25 σε 90%, ανάλογα με τις κατηγορίες εδάφους.

Σε μερικά εδάφη ή σε μερικά στρώματα εδαφικών οριζόντων, οξείδια και υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή και την συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων, και μπορεί να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες μερικών ιχνοστοιχείων,



ιδιαίτερα του κοβαλτίου ( έως 0.3%) και του νικελίου έως (0.5%). Η τεράστια βάση δεδομένων των πρόσφατων ερευνών των ιχνοστοιχείων στα εδάφη επιτρέπει να γίνουν γενικές εκτιμήσεις στη μέση τιμή των συγκεντρώσεων στα εδάφη διαφόρων χωρών (πίνακας 1.2.3.1). Οι πρωταρχικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εδάφη, και των μη-ρυπασμένων και των ρυπασμένων, φαίνεται να κατανομούνται ακολουθώντας κανονική λογαριθμική κατανομή, αν και με μεγαλύτερες διακυμάνσεις και μέγιστα σε μολυσμένες περιοχές.

Το επιφανειακό στρώμα του εδάφους, εμπλουτισμένο σε οργανική ύλη ( κυρίως χούμο) είναι μια σημαντική δεξαμενή για απόθεση στοιχείων από την ατμόσφαιρα. Η έρευνα για ιχνοστοιχεία σε εδάφη με οργανικές επιφάνειες στις Σκανδιναβικές χώρες και στη Φινλανδία που δειγματίστηκαν το 1995, έχει δείξει ένα γενικό αντίκτυπο της μεταφοράς των ρύπων (Steinnes and Ruhlning 2002). Είχε παρατηρηθεί πολύ μικρότερη επίδραση των τοπικών διαφορών στην γεωχημεία των υποκείμενων υποστρωμάτων από ότι στην εναέρια μόλυνση. Οι κλίμακες των ιχνομετάλλων κατανέμονταν (σε mg kg<sup>-1</sup>, εκφραζόμενα σε κλίμακα των < και >): αρσενικό (0.4 – 2), κάδμιο (0.2 -1), χαλκός (4-12), σίδηρος (1000-5000), υδράργυρος (0.1-0.5), νικέλιο (2-10), μόλυβδος (10-60), βανάδιο (3-15), ψευδάργυρος (30-110).

Πίνακας 1.2.3.1. Μέσες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο φλοιό της Γης και σε επιφανειακά εδάφη (mg/kg).

Στοιχείο	Μέσος όρος στον φλοιό της Γής	A	B	C	D	E
Cu	55	14	17	48	109	25
Mn	900	418	411	-	535	550
Ni	20	18	13	26	25	19
Cr	100	42	22	58	86	54
Zn	70	62	65	89	73	60

Συγκεντρώσεις φλοιού (Mason and Moore vide Hedrick 1995, Reinmann and Caritat(1998)

A: Διάφορες χώρες ανά τον κόσμο (Kabata-Pendias and Pendias 1999, 2001). B: Γεωργικά εδάφη στη Σουηδία (Eriksoon 2001a), C: Γεωργικά εδάφη στην Ιαπωνία (Takeda 2004), D: Μέση τιμή για εδάφη από την πολιτεία Parana Βραζιλία Licht (2005), E: Εδάφη ΗΠΑ (Burt et al. 2003 and Shacklette and Boerngen).1984).

#### 1.2.4. ΟΡΥΚΤΑ ΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ

Τα ορυκτά της αργίλου είναι προϊόντα αποσάθρωσης πετρωμάτων και έχουν αξιοσημείωτες επιδράσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους. Η άργιλος των εδαφών αποτελείται κατά κύριο λόγο από δευτερογενή κρυσταλλικά πυριτικά ορυκτά. Περιέχει επίσης ελεύθερα ένυδρα οξείδια Al, Si, Fe, άμορφα ή κρυσταλλωμένα με βαθμό κρυσταλλικής οργάνωσης που ποικίλει, με την σημείωση ότι και αυτά τα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά της αργίλου δεν είναι γενικώς σταθερά στο φυσικό περιβάλλον των μητρικών υλικών και του εδάφους και με την πάροδο του χρόνου τείνουν υπό την επίδραση ατμοσφαιρικών, βιολογικών και άλλων παραγόντων να υποστούν μετατροπές. Η συνεισφορά των ορυκτών της αργίλου στις χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι αποτέλεσμα της συγκριτικά μεγάλης επιφάνειας και του μόνιμου αρνητικού τους φορτίου. Τα εδάφη αναλόγως των ποσοστών άμμου, ιλύος και αργίλου κατατάσσονται σε έναν αριθμό κατηγοριών μηχανικής σύστασης (Textural classes). Η άμμος και η ιλύς είναι σχετικώς αδρανή συστατικά αλλά τα σωματίδια της αργίλου είναι λόγω του μικρού μεγέθους τους ικανά να γεννούν κolloειδή υδατικά διαλύματα και είναι από τα ανόργανα συστατικά του

εδάφους τα πιο δραστήρια από φυσικοχημική άποψη. Τα ανόργανα συστατικά του εδάφους είναι σωματίδια (κόκκοι) διαφόρων μεγεθών και κατατάσσονται από απόψεως μεγέθους σε τέσσερις κατηγορίες: (1) χάλικες >2mm (2) άμμο 0,02-2mm, (3) ιλύ 0,002-0,02mm και (4) άργιλο <0,002mm. Τα ορυκτά της αργίλου σπάνια υπάρχουν σε καθαρές μορφές στα εδάφη συνήθως έχουν κατακρημνίσματα χουμικιών κολλοειδών και υδροξειδίων συνδεδεμένα μαζί τους. Αυτό το σύμπλοκο οργανικού και ανόργανου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα.

### 1.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΕΔΑΦΗ

#### 1.3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η προσρόφηση μπορεί να οριστεί ως η συσσώρευση μιας ουσίας ή ενός υλικού στην διεπιφάνεια ανάμεσα στην στερεή επιφάνεια και στο εμβαπτιζόν διάλυμα. Η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει την απομάκρυνση διαλυμένων (μια ουσία που διαλύεται σε ένα διαλύτη) μορίων από το διάλυμα, διαλυτού (συνεχής φάση ενός διαλύματος, στο οποίο διαλύεται η ουσία) από την στερεή επιφάνεια καθώς επίσης και την προσκόλληση μορίων διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες χημικές διαδικασίες του εδάφους αφού καθορίζει την ποσότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων καθώς και τους παράγοντες ρύπανσης των εδαφών. Πολλοί διαφορετικοί μηχανισμοί εμπλέκονται στην ειδική προσρόφηση, στην συγκατακρήμνιση και στον σχηματισμό οργανικών συμπλόκων. Ωστόσο η έκταση της προσρόφησης αν και μπορεί να μετρηθεί είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια ποιά συγκεκριμένη διεργασία είναι υπεύθυνη για την συγκράτηση των μετάλλων σε κάθε έδαφος. Στην προσρόφηση των διαλυμένων ουσιών από το διάλυμα εμπλέκονται φυσικές δυνάμεις (Van der Waals και ηλεκτροστατικά σύμπλοκα εξωτερικής επιφάνειας όπως ανταλλαγή ιόντων) και χημικές δυνάμεις οι οποίες προκύπτουν από μικρής κλίμακας αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν συμπλοκοποίηση της εσωτερικής επιφάνειας, η οποία συνεπάγεται ένα μηχανισμό ανταλλαγής υποκαταστάτη συμπλόκου, ομοιοπολικό δεσμό και δεσμό υδρογόνου. Οι σημαντικότερες επιφανειακές ενεργές ομάδες στα εδάφη είναι η siloxane επιφάνεια η οποία είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια των ατόμων οξυγόνου τα οποία με τη σειρά τους συνδέονται με το πυριτικό τετραεδρικό σώμα ενός φυλλοπυριτικού ορυκτού και τις υδροξυλικές ομάδες που συνδέονται με τις άκρες των ανόργανων ορυκτών όπως ο καολινίτης, οι άμορφες ουσίες, τα μεταλλικά οξείδια τα οξυδροξείδια και τα υδροξείδια.

#### 1.3.2. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

**Ανόργανες επιφάνειες:** Αλλοφανή, οξείδια και υδροξείδια του Fe,Al και Mn και ακόμα οι ακμές της στοιβάδας των αργιλοπυριτικών παρέχουν επιφανειακές θέσεις στα εδάφη για τη χημική προσρόφηση και την μεταφορά βαρέων μετάλλων. Κάποιες ανόργανες επιφάνειες είναι πολύ περισσότερο ενεργές από κάποιες άλλες. Η δραστηριότητα τους οριοθετείται από τον τύπο και τον αριθμό των τερματικών ομάδων. Τα μη κρυσταλλικά οξείδια και τα αλλοφανή έχουν μεγάλο αριθμό (valence unsatisfied) ομάδων λόγω της ακανόνιστης δομής τους και έτσι προσροφούν χημικώς περισσότερα μέταλλα.

#### 1.3.3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

**Οργανικές επιφάνειες:** Με πιθανή εξαίρεση κάποια μη κρυσταλλικά ορυκτά η οργανική ουσία του εδάφους έχει τη μεγαλύτερη χωρητικότητα και σθένος δεσμού για τα περισσότερα

μέταλλα από οποιοδήποτε συστατικό του εδάφους. Ωστόσο συχνά παρατηρούνται στατιστικώς συμαντικές συσχετίσεις μεταξύ διαλυτότητας και της οργανικής ύλης του εδάφους για μέταλλα όπως **Cu**, **Hg**, και **Cd**. Ο Holmgren χρησιμοποιώντας την μέθοδο της παλινδρόμησης υπολόγισε το συνολικό ποσό των μετάλλων στα εδάφη των Η.Π.Α. σε σχέση με τις ιδιότητες των εδαφών και κατέδειξε ότι αρκετά μέταλλα (**Cu, Cd, Zn, Pb, Ni**) σχετίζονται στατιστικά με την οργανική ουσία που περιέχεται στο έδαφος.

### **1.3.4. ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (Cation Exchange capacity)**

**Ανταλλαγή κατιόντων:** Η ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων ορίζεται σαν το ολικό ποσό κατιόντων εκφρασμένο σε χιλιοστοισοδύναμα ανα 100g. εδάφους (meq/100g) το οποίο είναι δυνατόν να προσροφήσουν τα ανόργανα (άργιλος) και τα οργανικά (χούμος) κολλοειδή του. Η Ι.Α.Κ. των ανόργανων εδαφών ποικίλει από λίγα έως 60 cmols/kg αλλά στα οργανικά εδάφη μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 200 cmols/kg.

Η Ι.Α.Κ. των εδαφών είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ικανότητα προσρόφησης ανιόντων και αυτό οφείκεται στον μεγαλύτερο αριθμό αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια των κολλοειδών. Αυτά τα αρνητικά φορτία είναι δύο τύπων (1) μόνιμα αρνητικά φορτία και (2) τα φορτία που εξαρτώνται από το pH τα οποία βρίσκονται στις ακμές των ορυκτών της αργίλου, στα χουμικά πολυμερή καθώς και στα οξείδια. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα (με εξαίρεση Mo, V) υπάρχουν κυρίως σαν κατιόντα στο εδαφικό διάλυμα και η προσρόφησή τους εξαρτάται από την πυκνότητα των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειες των κολλοειδών του εδάφους.

Τα φορτία αυτά προκύπτουν κυρίως από συχνά εκτεταμένες ιονικές μετατροπές οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο κρυσταλικό πλέγμα. Κάθε ένα από τα φορτία αυτά είναι ικανό να συγκρατήσει ένα μονοσθενές κατιόν, δηλαδή είναι ίσο προς ένα αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Με σκοπό την διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ισορροπείται από την παρουσία ίσης ποσότητας κατιόντων.

Το έδαφος συγκρατεί επί των κολλοειδών του κατιόντα και αυτό αποδεικνύεται από το ότι εαν εκπλυθεί επί ηθμού μια ποσότητα ανόργανου εδάφους με διάλυμα ουδέτερου άλατος π.χ. του βαρίου ή του αμμωνίου του οποίου το κατιόν δεν συγκαταλέγεται μεταξύ των επί των τεμαχιδίων της αργίλου προσροφημένων κατιόντων, βρίσκουμε τα τελευταία από αυτά στο διήθημα. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε χρησιμοποιώντας για την έκπλυση αντί διαλύματος άλατος ένα αραιό οξύ, καθώς και ηλεκτροδιάλυση του κολλοειδούς εδαφικού υλικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιονική ανταλλαγή και ειδικότερα ανταλλαγή κατιόντων και είναι από τα σπουδαιότερα φυσικοχημικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα στο έδαφος, με μεγάλη βαρύτητα μέσω της ιδιότητας αυτής σαν μέσον ανάπτυξης των φυτών.

### **1.3.5. ΕΙΔΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (Specific adsorption)**

**Ειδική προσρόφηση:** Η ειδική προσρόφηση εμπλέκεται στην ανταλλαγή κατιόντων των βαρέων μετάλλων και των περισσοτέρων ανιόντων, με επιφανειακούς δεσμούς σχηματίζοντας εν μέρη ομοιοπολικούς δεσμούς με τα ιόντα του πλέγματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μεταλλικά ιόντα να προσροφώνται σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό από αυτόν που αναμένεται από την Ι.Α.Κ. του εδάφους. Σύμφωνα με τον Brummer οι ικανότητες προσρόφησης των οξειδίων του Al και Fe για τον Zn ήταν 7 & 26 φορές μεγαλύτερες, αντιστοίχως σε σύγκριση με τις Ι.Α.Κ. σε pH 7,6. Η ειδική προσρόφηση εξαρτάται ισχυρά από το pH και σχετίζεται με την υδρόλυση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Τα μέταλλα που είναι ικανά να σχηματίσουν σύμπλοκα υδροξειδίων προσροφώνται στον μεγαλύτερο

βαθμό. Η ειδική προσρόφηση αυξάνεται όσο μειώνεται η τιμή του pK (equilibrium constant) αλλά στην περίπτωση του Cu και του Pb, τα οποία έχουν την ίδια τιμή pK, ο Pb που έχει μεγαλύτερο ιονικό μέγεθος προσροφάται ισχυρότερα. Η ειδική προσρόφηση αυξάνεται σύμφωνα με τον Brumer κατά την εξής σειρά:

$Cd(10,1) < Ni(9,9) < Co(9,7) < Zn(9,0) \ll Cu(7,7) < Pb(7,7) < Hg(3,4)$  {Βαρέα μέταλλα κατά φθίνουσα τιμή pK}

Τα ένυδρα οξείδια των Al, Fe και Mn θεωρούνται τα πιο σημαντικά στοιχεία του εδάφους που εμπλέκονται στις αντιδράσεις της ειδικής προσρόφησης. Το σχετικό ποσοστό διάχυσης των ιόντων των μετάλλων στα ορυκτά αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο pH το οποίο είναι ισοδύναμο με την τιμή pK.

### 1.3.6. ΣΥΓΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ (Co – precipitation)

**Συγκατακρήμνιση:** Ορίζεται σαν η ταυτόχρονη καθίζηση ενός χημικού παράγοντα συζευγμένου με άλλα στοιχεία με οποιονδήποτε μηχανισμό και σε οποιονδήποτε βαθμό. Κάποια μέταλλα βρίσκονται συχνά συγκατακρημνισμένα με δευτερογενή ορυκτά στα εδάφη. (Πίνακας 1.8).

Πίνακας 1.8. Μέταλλα που βρίσκονται συγκατακρημνισμένα με δευτερογενή ορυκτά υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Ορυκτά	Μέταλλα (συγκατακρημνισμένα)
Οξείδια Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Οξείδια Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Οξείδια Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Ορυκτά αργίλου	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Fe

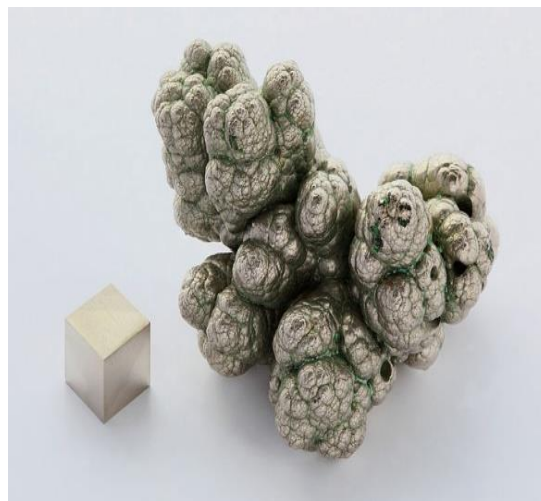
## 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 2.1. ΝΙΚΕΛΙΟ

#### 2.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο φλοιό της Γης η μέση τιμή συγκέντρωσης του νικελίου έχει εκτιμηθεί περίπου στα 20 mg kg<sup>-1</sup>, ενώ τα υπερβασικά πετρώματα νικελίου κυμαίνεται από 1.400 έως 2000 mg kg<sup>-1</sup>. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της οξύτητας των πετρωμάτων, μέχρι την κλίμακα των 5-20 mg kg<sup>-1</sup> στους γρανίτες. Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν νικέλιο σε κλίμακα που κυμαίνεται από 5 έως 90 mg kg<sup>-1</sup>, με το μεγαλύτερο εύρος για τα αργιλώδη ιζήματα. (Πιν.2.1.1.)

**Το νικέλιο εμφανίζει χαλκοφιλικό και σιδηροφιλικό χαρακτήρα και εύκολα συνδυάζεται με τον μεταλλικό σίδηρο.** Για αυτό το λόγο ενώσεις νικελίου-σιδήρου είναι κοινές στον φλοιό της γης και στους μετεωρίτες. Το κράμα νικελίου σιδήρου του φλοιού της γης που καλείται βαρυόσφαιρα ( NIFE) συντίθεται από Fe/Ni σε αναλογία 11:1 ( Fairbrigde 1972 ). Επίσης η υψηλή συγγένεια του νικελίου με το θείο είναι αυτή που ευθύνεται για τη συχνή σχέση του με διαχωριστές σωματιδίων του θείου.



Εικόνα 2.1. Νικέλιο  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.1.1. Ιδιότητες του Ni (νικελίου)

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Ni (νικέλιο)	28	58,69	162	8,90	+2,+1,+3,+4	1454

**Η οργανική ύλη δείχνει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης Ni**, έτσι μπορεί να συγκεντρώνεται σε υψηλές τιμές στο κάρβουνο και στο πετρέλαιο. Αυτή η συγκέντρωση προφανώς είναι αποτέλεσμα της καθίζησης Ni, τα σουλφίδια στα ιζήματα εμπλουτίζουν τους μικροοργανισμούς σε Ni υπό συνθήκες αναγωγής. Γι αυτό το λόγο, συγκεκριμένη ποσότητα Ni στο περιβάλλον προέκυψε από βιολογική καύση. Η παγκόσμια εκπομπή σε Ni από την καύση του κάρβουνου υπολογίστηκε περίπου σε 10 με >40 kt yr<sup>-1</sup>.(Kabata- Pendias και Pendias 1999).



## 2.1.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Η παγκόσμια παραγωγή νικελίου το 1995 εκτιμήθηκε στους 1.14 Mt για το 2000 και 1.2 για το 2003(WMSY 2004; USGS 2004).

Το νικέλιο έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε πολλές βιομηχανίες. Μεγάλα ποσά νικελίου διοχετεύονται στην παραγωγή ποικιλίας κραμάτων μετάλλων για την αεροναυπηγική βιομηχανία και τις βιομηχανίες επιμετάλλωσης.

Πίνακας 2.1.2. Συγκέντρωση του νικελίου στο περιβάλλον Kabata-Pendias and Pendias (1999 and 2001).

Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα	Ni (νικέλιο)
<b>Φλοιός (mg /kg)</b>	20
<b>Πυριγενή (mg /kg)</b>	
Mafic	850 - 2000
Όξινα	350 - 1200
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας (mg /kg)</b>	
Κάρβουνο	14 – 340
Αιωρούμενη τέφρα	88
Αδιάλυτο πετρέλαιο	9,4
Βενζίνη	10
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα (mg /kg)</b>	
Αργιλώδη	400 - 850
Αμμώδη	100 - 500
Ασβεστώδη	200 - 1000
<b>Εδάφη (mg /kg)</b>	
Ελαφρός αμμώδη	19 - 22
Μετρίως πηλώδη και Ιλυώδη	7 - 33
Βαρέως πηλώδη	11 - 25
Ασβεστώδη	23 - 50
Οργανικά	18 - 92
4 – 12	
<b>Νερό (μg /l)</b>	
Βροχή	0,3 – 0,7
Θάλασσα	0,7
Ποτάμι	0,8
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b>	
Αστικές/βιομηχανικές	4 – 120
Απομακρυσμένες περιοχές	0.9

Το περισσότερο από το νικέλιο χρησιμοποιείται σε διάφορα κράματα.( κράμα Ni-Mo που χρησιμοποιείται για την κατασκευή χημικών αντιδραστηρίων ιδιαίτερα ανθεκτικών σε διαβρωτικό περιβάλλον, βάση από νικελ, και ασήμι νικελίου) που παρέχουν προστασία από την οξείδωση και την διάβρωση για χρήση με οξέα και άλατα. Τα κράματα νικελίου αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες και επίσης αντέχουν σε κάμψη και θλιπτικές τάσεις. Ο ανοξείδωτος χάλυβας περιέχει νικέλιο σε ποσοστό 8-10% παρόλα αυτά έχουν καταγραφεί και ποσά μέχρι και 30% (ATSDR 2002a)Χρησιμοποιείται ευρέως στα μαγνητικά εξαρτήματα (για παράδειγμα μαγνητικές ταινίες, μόνιμους μαγνήτες) και ηλεκτρικό εξοπλισμό. Τα

κράματα νικελίου χρησιμοποιούνται για διάφορα εργαλεία και δοχεία που χρησιμοποιούνται στην ιατρική και την τεχνολογία τροφίμων, καθώς και στον εξοπλισμό της κουζίνας (για παράδειγμα μαχαιροπίρουνα). Οι ενώσεις του αξιοποιούνται ως βαφές στα κεραμικά και τα υαλικά τεχνουργήματα, και στις μπαταρίες που περιέχουν ενώσεις Ni-Cd. Το νικέλιο αποτελεί έναν κοινό καταλύτη για την υδρογόνωση λιπών και ελαίων και την οξειδωση ποικίλων οργανικών ενώσεων.

### 2.1.3. ΕΛΑΦΟΣ

Τα επίπεδα του νικελίου στα εδάφη εξαρτάται πολύ από τη συγκέντρωση του μετάλλου στα μητρικά πετρώματα. Ωστόσο, η συγκέντρωση νικελίου στα επιφανειακά εδάφη αντικατοπτρίζει το επιπρόσθετο διπλό αντίκτυπο και των διαδικασιών σχηματισμού του εδάφους αλλά και της ρύπανσης.

Όλα τα εδάφη του κόσμου περιέχουν νικέλιο σε μια ευρεία κλίμακα που κυμαίνεται από 0.2 έως 450 mg kg<sup>-1</sup>. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του νικελίου που προέρχεται από τις διαδικασίες εδαφογένεσης ποικίλλει μεταξύ 19 και 22 mg kg<sup>-1</sup> (Πίνακας 2.1.2. ), αλλά έχουν δηλωθεί ποικίλες μέσες τιμές, που κυμαίνονται από 10 έως 40 mg kg<sup>-1</sup>, (Adriano 2001 )

Το νικέλιο του εδάφους σχετίζεται ισχυρά με τα οξείδια μαγγανίου και σιδήρου. Οξείδια σιδήρου και ορυκτά περιέχουν νικέλιο της κλίμακας των 100 έως 170 mg kg<sup>-1</sup>, ενώ συγκρίματα μαγγανίου σιδήρου συσσωρεύουν αυτό το μέταλλο σε ποσότητες έως 680 mg kg<sup>-1</sup>. Οξείδια του μαγγανίου συσσωρεύουν νικέλιο στο έδαφος σε ποσά της κλίμακας 40 έως 4900 mg kg<sup>-1</sup>, και ορυκτά μαγγανίου που εμφανίζονται σε ιζήματα περιέχουν αυτό το μέταλλο από 120 έως 10 900 mg kg<sup>-1</sup>. Επίσης ορυκτά από άργιλο συγκεκριμένα ο μοντομοριλλονίτης, επιδεικνύει μεγάλη ικανότητα δέσμευσης αυτού του μετάλλου ( Dahn et al. 2003 ).

Γενικώς, η κινητικότητα του νικελίου σχετίζεται αντίστροφα με το pH του εδάφους. Αυτό φαίνεται καθαρά από τους Siebielec και Chaney ( 2006 ) οι οποίοι κατέγραψαν μια δραστική μείωση της δυνατότητας έκπλυσης του νικελίου σε pH εδάφους υψηλότερο από την τιμή 6,5 . Οι μορφές του νικελίου στα εδάφη ποικίλλουν και κυμαίνονται από έντονα κινητικές έως και κάποιες πολύ ισχυρά δεσμευμένες. Αρκετές ιδιότητες του εδάφους, ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και άργιλο και το pH, ελέγχουν τη συμπεριφορά του νικελίου και τη βιοδιαθεσιμότητα του.

Συγκεντρώσεις νικελίου στα εδαφικά διαλύματα ποικίλουν πολύ από 3 έως 150 μg l<sup>-1</sup>, τιμή που εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να πάρουμε το εδαφικό διάλυμα ( Kabata-Pendias και Pendias 2003 ). Τα είδη νικελίου στα εδαφικά διαλύματα έχουν καθοριστεί ως ακολούθως: κατιονικά: Ni<sup>2+</sup>, NiOH<sup>+</sup>, NiHCO<sup>+</sup><sub>3</sub>, και ανιονικά: HNiO<sup>-</sup><sub>2</sub>, Ni(OH)<sup>-</sup><sub>3</sub>.

**Εδαφική ρύπανση.** Το νικέλιο πρόσφατα έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο που απελευθερώνεται από επεξεργασίες μετάλλου και από την αυξημένη καύση κάρβουνου και πετρελαίου. Επίσης κάποια είδη λυματολάσπης και φωσφορικά λιπάσματα μπορεί να είναι σημαντικές πηγές νικελίου για τα αγροτικά εδάφη. Το ισοζύγιο νικελίου σε εδάφη καλλιέργειας καρπών ποικίλλει σημαντικά ( σε g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> ) από -3 ,3 στη Δανία έως 33 στη Γαλλία ( Eckel et al. 2005 ). Η υψηλότερη ρύπανση από νικέλιο που αγγίζει τα 26 000 mg kg<sup>-1</sup> νικελίου, έχει καταχωρηθεί για επιφανειακά εδάφη κοντά σε χυτήρια νικελίου χαλκού στο Sudbury στον Καναδά ( Freedman και Hutchinson 1980 ). Η βιομηχανία νικελίου στη Ρωσία έχει καταγραφεί ότι αυξάνει τα επίπεδα νικελίου στα εδάφη της Νορβηγίας ( Almas et al. 1995 ). Μερικά αστικά λύματα είναι εμπλουτισμένα με νικέλιο, και για τις πόλεις της Αμερικής τα περιεχόμενά του καταγράφονται μεταξύ 29 και 800 mg kg<sup>-1</sup>, με μέση τιμή τα

195 mg kg<sup>-1</sup> ( ATSDR 2002 a ). Η παρουσία λυματολάσπης στα εδάφη αυξάνει την κινητικότητα του νικελίου, που συμβαίνει εξαιτίας της συμπλοκοποίησης με αδιάλυτες οργανικές ενώσεις. Ωστόσο η εφαρμογή λάσπης στα εδάφη που περιέχει νικέλιο δεν αύξησε τα επίπεδα νικελίου στα υπόγεια ύδατα (ATSDR 2002 a).

#### 2.1.4. NEPO

Το νικέλιο δεν παραμένει για πολύ στο υδατικό περιβάλλον ως ένα από τα ευδιάλυτα είδη αφού απορροφάτε εύκολα από αιωρούμενα σωματίδια και από υδροξείδια σιδήρου- μαγγανίου και εναποτίθεται σε ιζήματα του πυθμένα. Αυτές οι διαδικασίες έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη συσσώρευση νικελίου σε διάφορες μάζες(συμπτύξεις) και κονδύλους των ωκεάνιων ιζημάτων, όπου η μέγιστη συγκέντρωση αυτού του μετάλλου , σε συγκεκριμένους τύπους κονδύλων ,μπορεί να φτάσει το 1,35% (Kotlinski 1999). Σύμφωνα με τον Vignati (2004), η κατανομή του νικελίου στο τρεχούμενο νερό της σωματιδιακής, κολλοειδούς και πραγματικά διαλυμένης φάσης, εξαρτάται από την ποικιλία των πρωταρχικών μεταβλητών του έλεγχου του μαγγανίου στον κορεσμό του οξυγόνου.

Συγκεντρώσεις νικελίου στα νερά των ποταμών κυμαίνονται από 0.15 έως 10.39 μg l<sup>-1</sup>, με παγκόσμιο μέσο όρο τα 0.8 μg l<sup>-1</sup> ( Gailardett et al.2003).

Στα νερά των θαλασσών η συγκέντρωση του νικελίου (σε μg l<sup>-1</sup>) ποικίλλει ανάλογα με τα δεδομένα από διάφορες πηγές:

- 0.48-1.7(Reimann καιCaritat 1998)
- 0.1-3.0 (ATSDR 2002a)
- 0.48 μέση τιμή στον Βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό(Nozaki 2005)
- 0.09-1.08 μέση τιμή 0,7 στην Βαλτική θάλασσα (Szefer 2002a)
- 0.12-0.33 μέση τιμή 0,2 στη θάλασσα του Sargasso (ATSDR 2002a)

Σε ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα (χειμαρρώδεις βροχές) πάνω από την Βαλτική θάλασσα , οι συγκεντρώσεις νικελίου κυμαίνονται μεταξύ 0,9και 19,7 μg l<sup>-1</sup>, ενώ πάνω από την χερσόνησο Κολα το νερό που περιέχει νικέλιο κυμαίνεται μεταξύ 0,09 έως 57μg l<sup>-1</sup> σε απομονωμένες και μολυσμένες περιοχές αντίστοιχα(Reimann και Caritat 1998;Szefer 2002a).Βρόχινο νερό που έχει συλλεχτεί κατά τη διάρκεια του 1999 στη Σουηδία περιείχε νικέλιο κατά μέσο όρο τα 0,34μg l<sup>-1</sup> και με μέγιστη τιμή τα 0,56μg l<sup>-1</sup> (Eriksson 2001 a).

**Για το πόσιμο νερό, ποικίλα όρια (MAC) έχουν τεθεί σε διάφορες χώρες (σε μg l<sup>-1</sup>):** 50στην Νορβηγία, 100 στη Ρωσία, και 20 η πρόταση από τη WHO (Reimann και Caritat 1998). Οι κανονισμοί NIOSH ποικίλλουν από 500 έως 1700 μg l<sup>-1</sup> ,για παιδιά και ενήλικους, αντίστοιχα (ATSDR 2002a).

Αυξημένα επίπεδα νικελίου μπορεί να βρίσκονται στο νερό της βρύσης ως αποτέλεσμα της διάβρωσης κραμάτων που περιέχουν νικέλιο και χρησιμοποιούνται σε μερικά συστήματα διανομής.

#### 2.1.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η μέση συγκέντρωση νικελίου στην ατμόσφαιρα απομονωμένων περιοχών ανέρχεται στα 90 ng m<sup>-3</sup>, και των μολυσμένων περιοχών του κόσμου η συγκέντρωση ανέρχεται στα 60 ng m<sup>-3</sup> (Reimann και Caritat 1998). Οι συγκεντρώσεις νικελίου στην ατμόσφαιρα ποικίλλουν από 0,9 σε 120 ng m<sup>-3</sup> σε περιοχές ελέγχου και σε αστικές περιοχές , αντίστοιχα( πίνακας II-10,2). Το 99% των αστικών και μη αστικών δειγμάτων που συλλέχτηκαν στις ΗΠΑ, κατά τη διάρκεια 1977-1979, δεν υπερέβαιναν τα68 και 52 ng m<sup>-3</sup> αντίστοιχα. Μεταγενέστεροι προσδιορισμοί έδειξαν ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση νικελίου στις ΗΠΑ έχει μειωθεί. (ATSDR 2002a).

Έχει εκτιμηθεί ότι 8,5 kt νικελίου εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές κάθε χρόνο, ενώ οι ανθρωπογενείς εκπομπές υπολογίζονται στα 55,6 kt (ATSDR2002a). Οι κύριες φυσικές πηγές νικελίου είναι η σκόνη του αέρα (56%) και τα ηφαίστεια (29%), ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές πρωταρχικά είναι το κάψιμο υπολειμμάτων και πετρελαίου (62%), και η επεξεργασία νικελίου (17%).

Η παγκόσμια ατμοσφαιρική εναπόθεση νικελίου έχει εκτιμηθεί από τον/την Livett (1992) σε 55.7 kt yr<sup>-1</sup>, από τα οποία το μεγαλύτερο ποσοστό σχετίζεται με το πετρέλαιο (27 kt yr<sup>-1</sup>) και την καύση του κάρβουνου (13,8 kt yr<sup>-1</sup>). Η εναπόθεση νικελίου από την ατμόσφαιρα (σε g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) έχει καταχωρηθεί να κυμαίνεται από 20 έως 510 στην Γερμανία, από 59 έως 100 στην Μεγάλη Βρετανία, και στην βιομηχανική περιοχή της Πολωνίας στα 150 (Kabata-Pendias και Pendias 1999; Reimann και Caritat 1998). Οι Nicholson et al. (2003) καταχώρησαν ότι ο μέσος όρος της Ευρωπαϊκής εναπόθεσης νικελίου ανέρχεται στα 10 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, και ποικίλλει από 1,5 (στην Φινλανδία) έως 36 (στην Ιταλία). Η υγρή εναπόθεση νικελίου στην Σουηδία έχει υπολογιστεί στα 3,6 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> (Eriksson 2001a).

### 2.1.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΕΙΔΟΣ

Ο μέσος όρος των περιεχομένων σε νικέλιο στους ανθρώπινους ιστούς εκτιμάται στα 88 μg kg<sup>-1</sup> (Li 2000). Οι συγκεντρώσεις του στα εσωτερικά μαλακά όργανα ποικίλλουν, με την μέση τιμή υψηλότερη για τους πνεύμονες (173 μg kg<sup>-1</sup>) και τη χαμηλότερη για το πάγκρεας (34 μg kg<sup>-1</sup>) (Rezuke et al. vide Sunderman 2004). Στα ανθρώπινα υγρά, η μέση συγκέντρωση νικελίου είναι (σε μg l<sup>-1</sup>): για το αίμα 2,3, για τον ορό 1,2, και για τα ούρα 0,9 (Reimann και Caritat 1998).

Η έλλειψη νικελίου δεν είναι πιθανό να εμφανιστεί στους ανθρώπους (Sunderman 2004). Ωστόσο, οι Ankel et al. (1995b) καθόρισαν τις **απαιτήσεις σε νικέλιο για τους ενήλικες σε 25-35 μg d<sup>-1</sup>**. Μικρότερη της απαιτούμενης πρόσληψη μπορεί να προκαλέσει κάποια δυσλειτουργία του μεταβολισμού του λίπους, όμως οι δίαιτες των ανθρώπων γενικά περιέχουν επαρκείς ποσότητες νικελίου.

Η κατά μέσο όρο πρόσληψη νικελίου από τους Γερμανούς εκτιμάται στα **144 μg d<sup>-1</sup> για τις γυναίκες και 166 μg d<sup>-1</sup> για τους άντρες** (Pilz et al. 2004). Παρόμοιες τιμές, κατά μέσο όρο **στα 168 και 145 μg d<sup>-1</sup> καταγράφηκαν για τις ΗΠΑ και το Ηνωμένο Βασίλειο**, αντίστοιχα (Sunderman 2004). Οι Pais και Jones (1997) υπολόγισαν την μέση τιμή της πρόσληψης του νικελίου από τους ενήλικες **σε 300-500 μg d<sup>-1</sup>**. Μια έρευνα στην Αγγλία που αφορούσε την αγορά τροφίμων, το 1984, εκτίμησε ότι με την διατροφή ένας άνθρωπος 70 kg προσλαμβάνει 154-166 μg d<sup>-1</sup> (ATSDR 2002a). Σύμφωνα με αυτή την πηγή, η από του στόματος λήψη RfD για το νικέλιο προτάθηκε στα 20 μg d<sup>-1</sup>. Η απορρόφηση νικελίου είναι σχετικά χαμηλή, όταν χορηγείται με νερό η απορρόφηση έφτανε το 27% της δόσης, ενώ όταν αναμιγνύονταν με φαγητό η απορρόφηση άγγιζε το 0.7% της δόσης. (Sunderman 2004).

Πίνακας 2.1.6. Απαιτήσεις, επιτρεπόμενες ποσότητες και μέσος όρος λήψης σε Ni.  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

Ni			
ΟΜΑΔΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΝΙΚΕΛΙΟ	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΕΣ ΛΗΨΕΙΣ	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ
ΒΡΕΦΗ	-	-	-
ΠΑΙΔΙΑ 1 - 3 ΕΤΩΝ	-	-	-
ΠΑΙΔΙΑ 4 - 8 ΕΤΩΝ	-	-	-
ΓΥΝΑΙΚΕΣ	25-35 μg d <sup>-1</sup>	20 μg d <sup>-1</sup> έως 500 μg d <sup>-1</sup>	144 μg d <sup>-1</sup>
ΑΝΔΡΕΣ	25-35 μg d <sup>-1</sup>		166 μg d <sup>-1</sup>

## 2.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

### 2.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τους γνωστούς περιβαντολογικούς ρύπους, ο μόλυβδος είναι ένας ισχυρός και επίμονος ρύπος, ο οποίος έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στους ανθρώπους, τα ζώα και τα οικοσυστήματα. Ωστόσο είναι και ένα χρήσιμο μέταλλο. Εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως ως  $Pb^{2+}$  και οι ενώσεις του είναι κυρίως αδιάλυτες στο νερό. Υπάρχουν ακόμα μεγάλες ποσότητες μολύβδου κυρίως ως  $PbSO_4$  και  $PbCO_3$  απελευθερωμένες στο περιβάλλον. Αυτό το μέταλλο επανακινητοποιείται προκαλώντας τοξικές επιδράσεις σε χερσαία και υδρόβια φυτά (Πιν.2.2.1.)

Τις δεκαετίες του 1970 και του 1980, τα μεγαλύτερα ποσοστά μόλυνσης προκαλούνταν από τη χρήση βενζίνης με μόλυβδο, και η εκπομπή του μολύβδου ήταν υψηλότερη εξαιτίας των αντικρουστικών προσθηκών στην βενζίνη παρά από σημειακές πηγές μόλυνσης. Τη δεκαετία του 1990, αυστηροί κανονισμοί κυριολεκτικά περιορίσαν τη χρήση μολύβδου στην βενζίνη στις αναπτυγμένες χώρες. Ωστόσο ακόμη χρησιμοποιείται σε μερικές χώρες της Αφρικής, όπως η Νιγηρία όπου ο μόλυβδος στη βενζίνη φτάνει περίπου τα  $0.6 \text{ g l}^{-1}$  και αποτελεί την μεγαλύτερη συγκέντρωση που έχει αναφερθεί στο κόσμο.



Εικόνα 2.2. : Μόλυβδος  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.2.1. Ιδιότητες του Pb (μόλυβδου)

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Ισότοπα	Σημείο τήξης °C
Pb (μόλυβδος)	82	207,2	175	8,90	13	327,46

### 2.2.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Η παγκόσμια παραγωγή επεξεργασμένου μολύβδου, όπως δίνεται από WMSY (2004) το 2000 ήταν 3.1Mt και το 2003, ήταν 2.9 Mt. Ωστόσο άλλες πηγές για παράδειγμα Smith (2004) αναφέρουν πολύ μεγαλύτερη παραγωγή, μέχρι 6.82 Mt το 2003, που περιλαμβάνει παραγωγή μολύβδου από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία (από θραύσματα).

Το πιο σημαντικό μεταλλεύμα μολύβδου είναι ένα βαρύ μαύρο ορυκτό ο γαληνίτης,  $PbS$ . Άλλα κοινά ορυκτά είναι: ο Αγγλεσίτης  $PbSO_4$ , ο Κερουσίτης  $PbCO_3$ , το μίνιο  $Pb_3O_4$ , ο πυρομορφίτης  $Pb_5(PO_4)_3$ , και ο μιμητίτης  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . Τα μεταλλεύματα μολύβδου έχουν μεγάλη κατανομή παγκοσμίως, αλλά μόνο 50 χώρες έχουν μεταλλεύματα μολύβδου που μπορούν να τα εκμεταλλευτούν για εμπορικούς σκοπούς. Κανονικά, τον μόλυβδο τον παίρνουμε από αποθέματα γαληνίτη.



Η μεγαλύτερη χρήσης μολύβδου παγκοσμίως αφορά μπαταρίες μολύβδου οξέως γνωστές ως SLI battery ( Starting ξεκίνημα, Lighting φωτισμός and Ignition πυροδότηση ). Επιπρόσθετα χρησιμοποιείται στις μεταλλόκολλες, στα κράματα, στα χημικά, στα καλώδια, στα βάρη μολύβδου, σε νήμα μολύβδου και για πολλούς άλλους σκοπούς, λόγω των ιδιαίτερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Στις μέρες μας η χρήση μολύβδου στο πετρέλαιο ως αντικροτική προσθήκη στις ανεπτυγμένες χώρες έχει εξαιρεθεί, σε μια προσπάθεια να μειωθεί η ατμοσφαιρική μόλυνση από τον μόλυβδο. Έτσι η αγορά για τετρααιθυλικό και για τετραμεθυλικό μόλυβδο έχει μειωθεί αρκετά, ωστόσο υπάρχει μια μικρή αγορά προμήθειας αυτών των χημικών στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί σε πολλές χώρες που αναφέρονται στην απελευθέρωση του μολύβδου στο περιβάλλον, αλλά εξακολουθεί ακόμα να είναι μία από τις πιο σοβαρές και επιβλαβείς παγκόσμιες απειλές για τον άνθρωπο. ( United Nations 1996; Brannvall et al. 1999 ).

### 2.2.3. ΕΛΑΦΟΣ

Τα φυσικά περιεχόμενα μολύβδου στα εδάφη προέρχονται από μητρικά πετρώματα. Η αφθονία του στα ιζήματα είναι μία συνάρτηση των περιεχομένων αργιλικών κλασμάτων και για αυτό το λόγο τα αργιλώδη ιζήματα περιέχουν περισσότερο μόλυβδο από τις άμμους, τους ψαμμόλιθους και τους ασβεστόλιθους. Τα επίπεδα μολύβδου στο έδαφος έχουν μελετηθεί εκτεταμένα και σε βάθος. Η μέση τιμή μολύβδου για διαφορετικά εδάφη έχει υπολογιστεί και βρέθηκε ότι είναι στα  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  ( Kabata-Pendias και Pendias ++++). Οι Angelone και Bini ( 1992 ) δήλωσαν ότι οι συγκεντρώσεις μολύβδου στα μη μολυσμένα εδάφη ανέρχονται στα  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Στα εδάφη της Γροιλανδίας τα περιεχόμενα μολύβδου βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ  $< 12$  και  $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . Έτσι στα τέλη της 10ετίας του 1990 τα περιεχόμενα μολύβδου στα αρκτικά εδάφη βρίσκονταν σε επίπεδα χαμηλότερα από την αυστηρή μέση τιμή των κανονισμών δηλαδή την τιμή των  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Τα περιεχόμενα μολύβδου στο έδαφος δείχνουν έναν θετικό συσχετισμό με τη κοκκομετρική σύσταση. Τα μικρότερα ποσά του, μέχρι  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  βρίσκονται σε ελαφριά αμμώδη εδάφη, και τα υψηλότερα μέχρι  $90 \text{ mg kg}^{-1}$  σε βαριά λασπώδη εδάφη. Μερικά αυξανόμενα περιεχόμενα μολύβδου έχουν αναφερθεί για ασβεστολιθικά εδάφη και οργανικά εδάφη.

Μερικοί συγγραφείς έχουν τονίσει ότι η δέσμευση μολύβδου από την εδαφική οργανική ύλη ( SOM ) είναι πιο σημαντική από την δέσμευση που προκαλούν ένυδρα οξείδια ( Li και Shuman 1996 ).

**Ρύπανση και αποκατάσταση.** Ανάμεσα στις διάφορες μορφές ρύπανσης από μόλυβδο , φυσικές και ανθρωπογενείς, το αντίκτυπο από τις βιομηχανικές εκπομπές και την προηγούμενη χρήση βενζίνης εμπλουτισμένης με μόλυβδο είναι το μεγαλύτερο περιβαντολλογικό ρίσκο. Έχει εκτιμηθεί ότι το ποσοστό εναπόθεσης φορτίου μολύβδου στο έδαφος υπερβαίνει την φυσική του συγκέντρωση κατά 20 φορές ή περισσότερο ( Nriagu 1988 ).

Στις 10ετίες του 1980 και 1990, πολλές μελέτες έδιναν αναφορές σχετικά με τη μόλυνση των εδαφών από μόλυβδο εξαιτίας της τεράστιας ατμοσφαιρικής εκπομπής μολύβδου ( παγκόσμιες εκτιμώμενες εκπομπές  $332 \text{ kt yr}^{-1}$ ; για την Ευρώπη  $85 \text{ kt yr}^{-1}$  ) ( Pacyna 1995). Ως αποτέλεσμα των αυστηρών κανονισμών και κινητοποιήσεων ενάντια στους κινδύνους που μπορούν να προκληθούν σε μια κοινωνία από το μόλυβδο, οι εκπομπές μολύβδου στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες και στη βόρειο Αμερική έχουν μειωθεί αισθητά. Ωστόσο σε αρκετές χώρες ιδιαίτερα εκείνες όπου οι εκπομπές μολύβδου δεν ελέγχονται αυστηρά ( για παράδειγμα πρόσφατα ανεπτυγμένες χώρες ), αυτό το μέταλλο ακόμα αποτελεί αντικείμενο προβληματισμού.

Η μόλυνση από μόλυβδο των εδαφών που βρίσκονται δίπλα σε δρόμο για αρκετό

διάστημα αποτελούσε ένα πραγματικό περιβαλλοντολογικό πρόβλημα. Αν και οι προσθήκες μολύβδου στο πετρέλαιο έχουν απαγορευθεί στις περισσότερες χώρες αυξημένα επίπεδα μολύβδου κατά μήκος των δρόμων με μεγάλη κυκλοφορία (μέχρι  $7000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) παρατηρούνται ακόμα (Kabata-Pendias και Pendias 2001). Ιδιαίτερα ενώσεις που περιέχουν οργανικό μόλυβδο υπάρχουν ακόμα σε αυτά τα εδάφη. Τα διαθέσιμα δεδομένα προτείνουν την μετατροπή του τετρααιθυλικού και του τετραμεθυλικού μολύβδου σε ενώσεις μολύβδου ευδιάλυτες στο νερό, ωστόσο πρόσφατα εργαστηριακά τεστ δίνουν ενδείξεις ότι ο τετρααιθυλικός και ο τετραμεθυλικός μόλυβδος δεν αποστραγγίζουν ικανοποιητικά μέσω των εδαφικών κατατομών (Ou et al. 1995). Τα σωματίδια Pb από εξατμίσεις είναι ασταθή και εύκολα μετατρέπονται σε οξειδία ανθρακικά ορυκτά και φωσφορικά ορυκτά.

Μερικά χημικά αντιδραστήρια και υποκαταστάτες οργανικής ύλης μπορούν να τροποποιήσουν την συμπεριφορά του Pb στα εδάφη (Cunningham και Berti 2000). Εξαιτίας της μεγάλης δυνατότητας απορρόφησης οργανικής ύλης, οι βάλτοι από τύρφη αποκαλύπτουν μεγάλη δυνατότητα απορρόφησης μολύβδου. Το επίπεδο του μολύβδου χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του ημερολογιακού προσδιορισμού της προ-ανθρωπογενούς και ανθρωπογενούς μόλυνσης αξιοποιώντας το ισότοπο  $^{210}\text{Pb}$  (Shotyk 1996). Ο συγγραφέας έχει εκτιμήσει ότι οι παρούσες συγκεντρώσεις Pb σε πρόσφατη τύρφη είναι περίπου 100 φορές υψηλότερη από την μόλυνση πριν την βιομηχανική εποχή. Η αποκατάσταση από την μόλυνση που προέρχεται από μόλυβδο ερευνάται εκτεταμένα. Αν και ο μόλυβδος στα περισσότερα εδάφη είναι πολύ λίγο διαθέσιμος στα φυτά, υπάρχουν μερικά φυτά όπως, το καλαμπόκι, το ηλιοτρόπιο, που συσσωρεύουν μεγαλύτερα ποσά αυτού του μετάλλου. Η αποτελεσματικότητα των χημικών αντιδραστηρίων αυξάνει την συσσώρευση μολύβδου σε αρκετά φυτά όπως φυτά του γένους *Sinapis* ή μερικούς θάμνους (Huang et al 1997). Τα εργαστηριακά τεστ που διεξήχθησαν από τον Chandra Sekhar (2005), παρουσία άλλων μετάλλων όπως το νικέλιο, ψευδάργυρος, χρώμιο και κάδμιο, έδειξε ότι η πρόσληψη Pb από το είδος *Hemidesmus indicus* μειώθηκαν κατά 50% παρουσία νικελίου, αλλά υπήρξαν μόνο οριακά αποτελέσματα από την παρουσία του ψευδαργύρου, του χρωμίου, και του καδμίου (Ebbs et al. 1997; Garcia et al. 2002).

Οι Adriano et al. (2004) διεκπεραίωσαν μεγάλη έρευνα όσον αφορά την αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών από ιχνομέταλλα. Η προσθήκη ασβέστη εμπλουτισμένου με σίδηρο σταθεροποίησε βιοστερέα και από ανθρακικό ασβέστιο, ανέβασε την τιμή του pH του εδάφους σε 7, και μείωσε την πρόσληψη Pb από την φεστούκα (*Festuca arundinacea*). Επιπρόσθετα προς το αντίκτυπο που έχει το υψηλό pH, ο ανταγωνισμός του μολύβδου με άλλα κατιόντα επίσης επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα του.

#### 2.2.4. NEPO

Παγκόσμιες αναφορές επιβεβαιώνουν για την ύπαρξη μεγάλης ποικιλίας στη συγκέντρωση μολύβδου στα νερά των θαλασσών. Η μέση τιμή συγκέντρωσης μολύβδου στα παγκόσμια ύδατα υπολογίστηκε στα  $0.03 \mu\text{g l}^{-1}$  (Raimann και Caritat 1998). Η μέση συγκέντρωση στον βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό δίνεται στα  $0.003 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Nozaki 2005). Σε απομονωμένα νερά των ωκεανών, δεν υπάρχει άμεση υδατική πρόσληψη μολύβδου, αλλά μόνο μια μέτρια εναπόθεση μολύβδου από την ατμόσφαιρα και γι αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις του είναι χαμηλές στα  $< 0.1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Prospero et al. 1996).

Η μέση συγκέντρωση του μολύβδου σε 9 Πολωνικά ποτάμια που απορρίπτουν μέσα στη Βαλτική θάλασσα έχει εκτιμηθεί στα  $2,72 \mu\text{g l}^{-1}$  μέσα σε μια κλίμακα που κυμαίνεται από  $0,1-5,5 \mu\text{g l}^{-1}$  (HELCOM 1998). Κατά την πορεία της διασποράς των νερών των ποταμών, μέρος των ποσοτήτων μολύβδου στα ποτάμια ύδατα αφαιρείται με την καθίζηση σε ιζήματα του πυθμένα στην κοίτη του ποταμού.

Η συγκέντρωση μολύβδου στα ποτάμια ύδατα εξαρτάται από τις τοπικές πηγές

αμπλουτισμού και τη γεωχημεία της περιοχής. Σε περιοχές εξόρυξης, η συγκέντρωση μολύβδου μπορεί να είναι 10 φορές πιο υψηλή από τις περιοχές που δεν γίνεται εξόρυξη. Κοντά στα σημεία πηγών, αυξημένα επίπεδα μολύβδου πρέπει να αναμένονται. Τα νερά του μολυσμένου ποταμού Ogunra (Νιγηρία), αναφέρεται ότι περιέχουν μολύβδο στα  $9.8 \mu\text{g l}^{-1}$ , σε μία κλίμακα που κυμαίνεται από  $1,3-46 \mu\text{g l}^{-1}$  (Monbesshora et al. 1983).

Σε μολυσμένα ποτάμια, ιδιαίτερα από βιομηχανικές απορρίψεις και απορρίμματα ορυχείων, η συγκέντρωση του μολύβδου κυμαίνονται από 700 έως  $2600 \text{ mg kg}^{-1}$  σε ποτάμια της Πολωνίας και του Ηνωμένου Βασιλείου, αντίστοιχα (Kabata-Pendias και Pendias 1999).

Η συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό προβληματίζει σοβαρά. Το συνιστώμενο ανώτατο όριο για το μολύβδο στο πόσιμο νερό είναι  $15 \mu\text{g Pb l}^{-1}$ , εάν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη πρέπει τότε να ληφθούν επιπλέον μέτρα αποκατάστασης του νερού της βρύσης, σύμφωνα με τους κανονισμούς των ΗΠΑ (US EPA 1999). Αυτό το έγγραφο επιβεβαίωσε ότι πάνω από 219 εκατομμύρια άνθρωποι στις ΗΠΑ πίνουν νερό βρύσης που περιέχει  $<5 \mu\text{g Pb l}^{-1}$ . Οι συγκεντρώσεις Pb σε νερό βρύσης και πηγάδια της Δημοκρατίας του Κονγκό και στη Νιγηρία αναφέρθηκε ότι είναι στα 2.0 και  $0.9 \mu\text{g l}^{-1}$ , αντίστοιχα (Karu et al 1989). Στις περισσότερες χώρες, το πόσιμο νερό περιέχει μολύβδο σε επίπεδα που κυμαίνονται γύρω από τις μεσαίες τιμές  $2-3 \mu\text{g l}^{-1}$  (ποικίλες πηγές vide Kabata-Pendias και Pendias 1999).

### 2.2.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα ποικίλλουν πολύ από  $1 \text{ ng m}^{-3}$  γύρω από τον Νότιο Πόλο σε πάνω από  $10\,000 \text{ ng m}^{-3}$  σε αστικές/βιομηχανικές περιοχές. Η κοινή κλίμακα των φυσικών συγκεντρώσεων μολύβδου έχει υπολογιστεί από 0.5 έως  $10 \text{ ng m}^{-3}$  και τις περισσότερες φορές η ατμοσφαιρική ρύπανση—κυμαίνεται από  $70-8\,000 \text{ ng m}^{-3}$  (Livett 1992). Οι Reimann και Caritat (1998) υπολόγισαν την παγκόσμια μέση τιμή για τις απομονωμένες περιοχές στα  $10 \text{ ng m}^{-3}$ .

Ο μολύβδος μπαίνει στην ατμόσφαιρα από φυσικές και διαφορετικές βιομηχανικές πηγές, συμπεριλαμβανομένης της καύσης πετρελαίου και άνθρακα σε εργοστάσια ηλεκτρικών σταθμών, θερμότητας και βιομηχανικές μονάδες, καύση βενζίνης, διαδικασίες ψησίματος και τήξης, και αποτέφρωση απορριμμάτων και παραγωγή τσιμέντου. Σε παγκόσμια κλίμακα, ανθρωπογενείς εναποθέσεις μολύβδου κυριαρχούν των φυσικών πηγών και αποτελούν το 96% της ολικής εκπομπής με μέση τιμή περίπου  $334 \text{ kt/yr}$  (Nriagu 1989; Nriagu και Pacyna 1988).

Οι χημικές μορφές του μολύβδου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα εξαρτώνται από τις πηγές. Από την καύση άνθρακα, ο μολύβδος μπαίνει στην ατμόσφαιρα ως  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbS}$ , και  $\text{Pb}$ , ενώ από τη καύση πετρελαίου, είναι κυρίως στην μορφή του  $\text{PbO}$ . Άλλες ενώσεις μολύβδου, συμπεριλαμβανομένων αλκυλιωμένων μορφών μολύβδου, επίσης εκπέμπονται. Το μέγεθος των σωματιδίων μολύβδου εξαρτάται από τις πηγές του. Για παράδειγμα, το μέγεθος των σωματιδίων του μολύβδου από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων ποικίλλει μεταξύ  $0.1$  και  $1.0 \mu\text{m}$ .

Στο παρελθόν, έως και το 95% του μολύβδου στον Δυτικό κόσμο προήλθε από αυτοκίνητα. (Hanger 1999, 2000). Ως στρατηγική για την μείωση των εκπομπών μολύβδου από αυτοκίνητα, τα καύσιμα που περιείχαν μολύβδο απαγορεύτηκαν στις ΗΠΑ την δεκαετία του 1970 ενώ στην Ευρώπη απαγορεύτηκε ολοκληρωτικά την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου του 2000 (Spokes et al. 2001). Έτσι, η εκτιμώμενη τιμή για την παγκόσμια ανθρωπογενή εκπομπή μολύβδου που είναι τα  $344 \text{ kt yr}^{-1}$  (Nriagu και Pacyna 1988) δεν ισχύει πια, επειδή πολλές χώρες δεν χρησιμοποιούν πια την βενζίνη που περιέχει μολύβδο. Στην Ευρώπη η εκτιμώμενη εκπομπή μολύβδου ήταν τα  $17.3 \text{ kt}$  το 1998, χωρίς να συμπεριληφθεί η εκπομπή από τα οχήματα (EMEP 2000), ενώ σύμφωνα με τους Pacyna και Pacyna (2001), η ανθρωπογενής εκπομπή μολύβδου στην Ευρώπη έχει μειωθεί από τα  $62.53 \text{ kt}$  το 1955 στα  $28.39 \text{ kt}$  το 1995.

## 2.2.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΕΙΔΟΣ

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε αφθονία στον ιστό των θηλαστικών και τα επίπεδά του κυμαίνονται από  $< 0.2$  έως  $4.8 \text{ mg kg}^{-1}$ , με την χαμηλότερη τιμή επιπέδων στους μύες και την υψηλότερη στο συκώτι και τα νεφρά (Jorgesten 2000). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις, έως και τα  $35 \text{ mg kg}^{-1}$  καταγράφονται για τα μαλλιά, και αυτό αποτελεί έναν χρήσιμο βιοδείκτη για την ανθρώπινη έκθεση στον μόλυβδο, ιδιαίτερα τα παιδιά (Chloricka et al. 1998). Η συγκέντρωση του μολύβδου στους ιστούς του «ανθρώπου αναφοράς» υπολογίστηκε στα  $1.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , και η κατανομή του κυμαίνεται μεταξύ  $0.18$  και  $11.0 \text{ mg kg}^{-1}$  στον ολικό μαλακό ιστό και στον σκελετό, αντίστοιχα (Li2000). Τα ανθρώπινα υγρά περιέχουν μόλυβδο στα κατά μέσο όρο επίπεδα (σε  $\mu\text{g l}^{-1}$ ):  $158$  στο αίμα,  $17$  στα ούρα και  $0.3$  στον ορό (Reimann και Caritat 1998). Το μονοπάτι έκθεσης για τον ενήλικο πληθυσμό είναι το φαγητό, το νερό και ο αέρας.

Η συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι σχετικά ασφαλής όταν περιορίζεται  $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Ωστόσο μερικές φορές σε ορισμένα παλιά σπίτια, οι σωληνώσεις του νερού είναι φτιαγμένες από μόλυβδο και αυτό μπορεί να αυξήσει τα περιεχόμενα του στοιχείου στο νερό της βρύσης σε επίπεδα πάνω από την προτεινόμενη ανώτατη τιμή από το WHO η οποία είναι τα  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , και πάνω από το θεσμοθετημένο ευρωπαϊκό όριο των  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ . Περιστασιακά οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο νερό της βρύσης μπορούν να φτάσουν τα  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . (LDAI2002).

Μια ποικιλία από φαγώσιμα μπορεί να αποτελούν ακόμη μια σημαντική πηγή μολύβδου στη διατροφή. Ωστόσο η μόλυνση πολλών φαγώσιμων από μόλυβδο έχει μειωθεί ουσιαστικά. Παλαιότερα, οι κόλλες μολύβδου στις κονσέρβες φαγητού και στα μπουκάλια του κρασιού συνεισέφεραν στις ποσότητες μολύβδου στο φαγητό. Επίσης μερικά κεραμικά αντικείμενα μπορεί να περιέχουν γυάλινα τμήματα που περιέχουν μόλυβδο. Ευτυχώς, τώρα καταγράφηκε ότι η απομάκρυνση μολύβδου από αυτά τα κεραμικά σκεύη είναι χαμηλή μέσα στα επιτρεπτά όρια (Tukker et al 2001).

Η τοξικότητα του μολύβδου και οι δυσμενείς του επιδράσεις είναι γνωστές εδώ και αρκετούς αιώνες. Ακόμα και οι Ρωμαίοι ήταν εξοικειωμένοι με μερικές από τις τοξικές του επιδράσεις. Η υπέρβαση του μολύβδου στους ρωμαϊκούς πληθυσμούς συνέβη από την εκτεταμένη χρήση τζαμιών που περιείχαν μόλυβδο και επιπλέον από τη γλυκιά καθίζηση του οξικού μολύβδου,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , την οποία και κατανάλωναν. (Kabata-Pendias and Pendias 1999).

**Η παγκόσμια μέση πρόσληψη μολύβδου στην διατροφή των ενηλίκων εκτιμάται στα  $440 \mu\text{g d}^{-1}$  (Hamilton 1987). Πρόσφατα δεδομένα έδωσαν μικρότερες τιμές για την ημερήσια πρόσληψη μολύβδου από τους ανθρώπους: μέση πρόσληψη  $128 \mu\text{g}$  στην Γερμανία,  $107-121 \mu\text{g}$  στο Ουζμπεκιστάν (Bruggemann et al 1996; Kavas –Ogly et al 1996).** Ο απορροφημένος μόλυβδος κατανέμεται στο αίμα, στους μαλακούς ιστούς, και ιδιαίτερα στα οστά, συμπεριλαμβανομένων των δοντιών. Η υπέρβαση σε μόλυβδο μπορεί να προκαλέσει αρκετά προβλήματα στην υγεία:

- Ζημιά στο νευρικό σύστημα
- Αναστολή σχηματισμού της αίμης
- Ζημιά στα νεφρά
- Αναιμία ( από αναστολή σύνθεσης της αίμης )
- Μειωμένη πνευματική ανάπτυξη των μικρών παιδιών
- Καρκινογένεση και γονοτοξικότητα
- Μειωμένη αναπαραγωγή

Έχει καταγραφεί ότι οι επιδράσεις στο νευρικό σύστημα ( το κομμάτι που αφορά τις μαθησιακές δυσκολίες και γενικά τη συμπεριφορά) μειώνουν την μαθητική επίδοση ακόμα

και μετά την μείωση των επιπέδων του μολύβδου σε κανονικές τιμές. Αν και δεν υπάρχει τιμή κατωφλίου για αυτού του είδους επιδράσεις, οι διαθέσιμες αποδείξεις προτείνουν ότι η τοξικότητα από μόλυβδο μπορεί να εμφανιστεί σε επίπεδα αίματος της τάξης των 100-150  $\mu\text{g l}^{-1}$  ή και χαμηλότερα (ATSDR 1988; Gerhardsson 2004). Ο συγγραφέας καταχώρησε καταστροφικές επιδράσεις του μολύβδου σε αρκετά ένζυμα στο επίπεδο Pb των 100  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Πίνακας 2.26. Απαιτήσεις, επιτρεπόμενες ποσότητες και μέσος όρος λήψης σε Pb  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

<b>Pb</b>			
<b>ΟΜΑΔΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ</b>	<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΟ</b>	<b>ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΕΣ ΛΗΨΕΙΣ</b>	<b>ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ</b>
ΒΡΕΦΗ	-	0,02 mg/kg νωπού Προϊόντος	
ΠΑΙΔΙΑ 1 - 3 ΕΤΩΝ	-		
ΠΑΙΔΙΑ 4 – 8 ΕΤΩΝ	-		
ΓΥΝΑΙΚΕΣ	-	300 $\mu\text{g d}^{-1}$	440 $\mu\text{g d}^{-1}$
ΑΝΔΡΕΣ	-	300 $\mu\text{g d}^{-1}$	440 $\mu\text{g d}^{-1}$

## 2.3. ΧΑΛΚΟΣ

### 2.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο χαλκός εμφανίζεται στον φλοιό της Γής σε ποσότητες μεταξύ 25-75  $\text{mg kg}^{-1}$ . Η κατανομή του στα πετρώματα δείχνει την τάση για συγκέντρωση σε πυριγενή πετρώματα πλούσια σε συγκέντρωση μαγνησίου και οξειδίων του σιδήρου και σε αργιλώδη ιζημάτα, ωστόσο μάλλον δεν περιλαμβάνεται σε ανθρακικά πετρώματα. (πίνακας 2.3.2)

Ο χαλκός δείχνει μια ισχυρή συγγένεια προς το θείο. έτσι τα πρωταρχικά ορυκτά που σχηματίζει είναι ο χαλκοπυρίτης,  $\text{CuFeS}_2$ , ο βορνίτης  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , ο χαλκοσίτης  $\text{Cu}_2\text{S}$ , και ο κοβελίτης  $\text{CuS}$ . Η δεύτερη κατηγορία περιέχει ορυκτά οξειδίων του χαλκού, τα οποία κυρίως σχηματίστηκαν με διαδικασίες 'weathering' (σχηματισμός ορυκτών υπό την επίδραση του εξωτερικού περιβάλλοντος και κυρίως των καιρικών συνθηκών) των σουλφιδίων του χαλκού που εκτέθηκαν στην διάβρωση. Εδώ, ο χαλκός ενσωματώνεται σε ορυκτά ανθρακικά και με οξείδια εκ των οποίων ο κουπρίτης  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ο τενορίτης  $\text{CuO}$ , ο μαλαχίτης  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , και ο αζουρίτης  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  είναι τα πιο κοινά. Ο χαλκός συχνά σχετίζεται με τον σφαλερίτη,  $\text{ZnS}$ , τον πυρίτη  $\text{FeS}$ , και το γαληνίτη  $\text{PbS}$ . Τα αποθέματά του βρίσκονται συχνά σε όξινα πυριγενή πετρώματα και ποικίλες ιζηματογενείς εναποθέσεις.



Εικόνα 2.3 : Χαλκός  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>



Πίνακας 2.3.1. Ιδιότητες του Cu (χαλκού)

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Cu (χαλκός)	29	63,54	157	8,96	+1,+2	1083

### 2.3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Η παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή του χαλκού έχει αυξηθεί από 9,2 Mt το 1990 σε 13,7Mt το 2003(USGS2004). Τον 20<sup>ο</sup> αιώνα η αξιοποίηση του αυξήθηκε ραγδαία και τώρα η εξόρυξη και η επεξεργασία χαλκού λαμβάνει χώρα και στις 6 ηπείρους.

Λόγω των ιδιοτήτων του, ο χαλκός έχει μια ευρεία γκάμα εφαρμογών.

Χρησιμοποιείται για την παραγωγή αγωγών, καλωδίων και ράβδων. Χρησιμοποιείται επίσης για παραγωγή ρεύματος, μετάδοση και αγωγή, και στην βιομηχανία των αυτοκινήτων καθώς και στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό. Άλλες εφαρμογές του χαλκού περιλαμβάνουν κατασκευή αντικειμένων οικιακής χρήσης, νομισμάτων, αντικειμένων τέχνης, και πυρομαχικά. Στην βιομηχανία αυτοκινήτων ο χαλκός έχει μερικώς αντικατασταθεί από το αργίλιο. Τα χάλκινα καλώδια που χρησιμοποιούνται στην τηλεπικοινωνία έχουν αντικατασταθεί στις μέρες μας από την τεχνολογία μικροκυμάτων και τις οπτικές ίνες.

Ο χαλκός χρησιμοποιείται επίσης πολύ στην γεωργία ( λιπάσματα, εντομοκτόνα ) λόγω των βακτηριοστατικών ιδιοτήτων του, επίσης χρησιμοποιείται ως πρόσθετο των τροφών των ζώων στην κτηνοτροφία και στην πτηνοτροφία.

### 2.3.3. ΕΛΑΦΟΣ

Πίνακας 2.3.2. Αφθονία του χαλκού στο περιβάλλον (Kabata-Pendias and Pendias 1999 and 2001)

Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα	Cu (χαλκός)
<b>Φλοιός της γης (mg /kg)</b>	25 - 27
<b>Πυριγενή πετρώματα (mg /kg)</b>	50
Mafic	10 - 120
Όξινα	5 - 30
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας (mg /kg)</b>	
Κάρβουνο	
Αιωρούμενη τέφρα	12 -280
Αδιάλυτο πετρέλαιο	72
Βενζίνη	0,2 - 1
	0,05 - <1
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα (mg /kg)</b>	
Αργιλώδη	
Αμμώδη	40 – 60

Ασβεστώδη	5 - 30 2 - 10
<b>Εδάφη (mg /kg)</b> Ελαφρός αμμώδη Μετρίως πυλώδη και Ιλυώδη Βαρέως πυλώδη Ασβεστώδη Οργανικά	20 1 - 70 4 -100 7 - 140 7 - 70 1 - 115
<b>Νερό (μg /l)</b> Βροχή Θάλασσα Ποτάμι	0,02 – 0,3 <1 0,27 – 3,53
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b> Αστικές/βιομηχανικές Απομακρυσμένες περιοχές	1 – 0,20 -

Οι γενικές μέσες τιμές των συνολικών περιεχομένων σε χαλκό στα εδάφη διαφορετικών τύπων σε όλο τον κόσμο καταγράφεται να κυμαίνονται μεταξύ 20 και 30mg/kg.

Ωστόσο τιμές κάτω από 10 αναφέρονται πολύ συχνά και έτσι η παγκόσμια κλίμακα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων του χαλκού αναφέρεται ότι είναι 8 στα όξινα αμμώδη εδάφη και 80mg/kg στα βαριά αργιλώδη εδάφη. Από άλλες πηγές αναφέρεται η

παγκόσμια κλίμακα χαλκού να κυμαίνεται στα εδάφη από 2 έως 250mg/kg. Γενικώς ο χαλκός συσσωρεύεται σε μερικά εκατοστά του άνω εδάφους, έχοντας μια τάση να συγκρατείται από οργανικές ουσίες, ανθρακικά ορυκτά, αργιλώδη ορυκτά και όξυ-υδροξίδια του μαγγανίου και του σιδήρου σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους.

Η συμπεριφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα του χαλκού επηρεάζεται από τους χημικούς του τύπους, και δεν αποτελούν συνάρτηση της ολικής του συγκέντρωσης(Allen1993). Ανάμεσα σε διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση των εδαφών που έχουν μολυνθεί από χαλκό, μια σχετικά κοινότυπη τεχνική είναι η ακινητοποίηση του χαλκού με οργανική ύλη. Για παράδειγμα, ο/η Kikkila (2002) μελέτησε τις τεχνικές αποκατάστασης για μολυσμένα εδάφη, σε απόσταση 0,5 χιλιόμετρα μακριά από ένα χυτήριο χαλκού- νικελίου στην Φινλανδία, δημιουργώντας στρώμα οργανικής ύλης ( μείγμα από κομπόστ και ροκανίδια). Το οργανικό μείγμα μετέτρεψε τον χαλκό σε λιγότερο ανταλλάξιμες και κατά συνέπεια λιγότερο βιοδιαθέσιμες μορφές. Αυτή η τεχνική κατέληξε να δίνει διάλυμα εδάφους χαμηλής περιεκτικότητας σε χαλκό και στην επακόλουθη μείωση των τοξικών επιδράσεων στους μικροοργανισμούς.

### 2.3.4. NEPO

Ο Nozaki (2005) έδωσε την μέση τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού στον Βόρειο Ειρηνικό ωκεανό ως 0,15 μg kg<sup>-1</sup>. Η μέση τιμή για τα παγκόσμια ύδατα των ωκεανών εκτιμάται στα 0,25 μg kg<sup>-1</sup>(Reimann and Caritat 1998).

Τα ύδατα στις θαλάσσιες λεκάνες δέχονται χαλκό από διάφορες πηγές. Ο/Η Matschullat (1997) υπολόγισε την εναπόθεση χαλκού στην Βαλτική θάλασσα ως ακολούθως (t yr<sup>-1</sup>):

- Μεταφορά με το νερό των ποταμών : 1300
- Ατμοσφαιρική εναπόθεση 1200
- Συνολικό απόθεμα 2500 από το οποίο το 82% φαίνεται να προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές

Ο παγκόσμιος μέσος όρος χαλκού στα ποτάμια ύδατα εκτιμάται στα  $1,48 \mu\text{g l}^{-1}$  και η ποτάμια ροή του στα  $55 \text{ kt yr}^{-1}$  (Gaillardet et al. 2003). Ωστόσο, η συγκέντρωση του στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα διαφέρουν σημαντικά. Τα είδη και οι χημικές μορφές του χαλκού στα ύδατα είναι σημαντικά στον έλεγχο των βιοχημικών διαδικασιών και της βιοδιαθεσιμότητας του (Hodson et al. 1979). Στο φρέσκο νερό η διαλυτότητα των αλάτων του χαλκού μειώνεται υπό συνθήκες αναγωγής, οι οποίες ελέγχονται από παράγοντες όπως το pH του νερού, η θερμοκρασία, η σκληρότητα, η πυκνότητα των αιωρούμενων υλικών και πολλές άλλες παραμέτρους (Luoma 1983, Eisler 1998).

Η συγκέντρωση χαλκού στο νερό βρίσκεται σε μια δυναμική ισορροπία με τα περιεχόμενα του στην επιφάνεια των ιζημάτων του πυθμένα. Γενικά, ο χαλκός στα ιζήματα του πυθμένα είτε σχετίζεται με την ύλη των ορυκτών ή δεσμεύεται ισχυρά με την οργανική ύλη (Kennish 1998). Ο/Η Helios-Rybicka (1993) ερεύνησαν τη σύνδεση σε φάση μετάλλων σε ιζήματα του ποταμού Βιστούλα και βρήκαν ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων το μετρίως αναγωγίμο κλάσμα χαλκού κυριαρχούσε (έως και 50 %) έναντι άλλων κλασμάτων και ότι ένα σχετικά πολύ μικρό κομμάτι του χαλκού εμφανίζονταν στο οργανικό κλάσμα. Η κατανομή των κλασμάτων δεν σχετίζονταν με τις συγκεντρώσεις χαλκού σε ιζήματα, τα οποία κυμαίνονταν από 48 έως  $2800 \text{ mg kg}^{-1}$ . Το σημείο κατωφλίου για τις τιμές του χαλκού στο πόσιμο νερό διαφέρουν από χώρα σε χώρα από  $0,04 \mu\text{g l}^{-1}$  έως  $3,0 \mu\text{g l}^{-1}$ . Ωστόσο, στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες έχει καθιερωθεί στα  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  (WHO 1998). Η οριακή τιμή των  $1,3 \mu\text{g l}^{-1}$  που έχει προταθεί από την US EPA (2002) μπορεί να ξεπερνιέται σε μερικά ύδατα. Υψηλότερες τιμές χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να εμφανίζονται εξαιτίας αλλαγών στο pH και στη σκληρότητα.

### 2.3.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι συγκεντρώσεις χαλκού στην ατμόσφαιρα ποικίλουν πολύ, από  $0,03\text{-}0,06 \text{ ng m}^{-3}$  γύρω από τον Νότιο Πόλο και έως  $4900 \text{ ng m}^{-3}$  σε βιομηχανικές περιοχές της Γερμανίας (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Ο/Η Livett (1992) πρότειναν μια συγκέντρωση των  $4 \text{ ng m}^{-3}$  ως τιμή που δείχνει τις πρωταρχικές συγκεντρώσεις χαλκού στην ατμόσφαιρα και οι Reimann and Caritat (1998) υπολόγισαν την μέση τιμή του χαλκού σε απομονωμένες περιοχές στα  $2,6 \text{ ng m}^{-3}$ .

Η παγκόσμια εκπομπή χαλκού το 1983 υπολογίστηκε ότι ποικίλει από 20 έως 51 kt αλλά το 1995 είχε μειωθεί στα 35 kt (Nriagu and Pacyna 1998, Pacyna and Pacyna 2001). Εξαιτίας των αυστηρών κανονισμών για τον έλεγχο της μόλυνσης, και της αξιοποίησης των καλύτερων διαθέσιμων τεχνολογιών (BAT), οι εκπομπές του χαλκού έχουν πρόσφατα μειωθεί σημαντικά.

Ανθρωπογενείς πηγές διοχέτευσης χαλκού στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν την τήξη σιδηρούχων και μη σιδηρούχων ορυκτών, την παραγωγή θέρμανσης και ηλεκτρισμού με την καύση του πετρελαίου, τα χυτήρια, λειτουργία καμινιών για την παραγωγή τσιμέντου, εφαρμογή λιπασμάτων και αστικής λυματολάσπης στην Γή και την βιομηχανική παραγωγή (Ruskin et al. 1994), Cunningham et al. 1997, Pacyna et al 2001). Φυσικές πηγές χαλκού είναι: τα πετρώματα που έχουν σχηματιστεί με την διαδικασία «weathering», τα ηφαίστεια, οι θερμές πηγές και η εναέρια σκόνη από χερσαία συστήματα.

Ο χαλκός πιθανόν να σχηματίζει οξειδία που σχετίζονται συχνά με σωματίδια σκόνης και που σχετικά γρήγορα διαλύονται στο νερό της βροχής. Τα οξειδία του χαλκού αντιδρούν εύκολα με  $\text{SO}_x$  και γι αυτό το λόγο στον αέρα γύρω από χυτήρια χαλκού (όπως στην Arizona, ΗΠΑ) σχετίζεται ισχυρά με το θείο (Schroeder et al 1987)

### 2.3.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ Σ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Σύμφωνα με τον Jorgensen (2000) η κατά μέσο όρο συγκέντρωση του χαλκού στον ιστό των θηλαστικών κυμαίνεται από 1,7 έως 196 mg kg<sup>-1</sup>, με τη χαμηλότερη τιμή στο δέρμα και την υψηλότερη στο συκώτι. Η κλίμακα όπου κυμαίνονται οι τιμές του χαλκού στον άνθρωπο δίνονται από το Li (2000) στα 0,7 και 7,8 mg kg<sup>-1</sup>, με την χαμηλότερη τιμή στους μύες και την υψηλότερη στο συκώτι. Η μέση τιμή του χαλκού στους ιστούς ενός ανθρώπου «αναφοράς» εκτιμάται στα 1 mg kg<sup>-1</sup>. Η συγκέντρωση του χαλκού στο αίμα κυμαίνεται μεταξύ 0,8-1,6 mg l<sup>-1</sup> και συνήθως είναι υψηλότερη στις γυναίκες από ότι στους άνδρες. (Yunice and Hsu vide Kabata –Pendias and Pendias 1999).

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο που αποτελεί συστατικό αρκετών πρωτεϊνών και μεταλλοενζύμων. Είναι προαπαιτούμενο στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και στην σύνθεση της αιμογλοβίνης. Το συκώτι είναι μία πραγματική αποθήκη για τον χαλκό που μπορεί να τεθεί σε λειτουργία σε περίπτωση αρνητικού ισοζυγίου του στον οργανισμό (Momicilovic 2004) Η μεταλλοθειονίνη είναι η κύρια ενδοκυτταρική πρωτεΐνη χαλκού που σχετίζεται με την μεταφορά του χαλκού μέσα στο σώμα. Ο χαλκός σχετίζεται κυρίως με τρεις ξεχωριστές φάσεις, την σερουλοπλασμίνη, τις αλβουμίνες και τα αμινοξέα (Kleczkowski et al. 2004).

Η έλλειψη του χαλκού στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει αρκετές ασθένειες όπως αργή ανάπτυξη, αναιμία απώλεια βάρους και μαλλιών, διαταραχές του κεντρικού νευρικού συστήματος, καρδιοαγγειακά προβλήματα, οστεοπόρωση και αρκετές άλλες μεταβολικές δυσλειτουργίες (ATSDR 1990. Percival 1995). Το σύνδρομο του Menke, αποτέλεσμα της έλλειψης του χαλκού, προκαλεί ασθένειες του εγκεφάλου, και χαμηλή συγκέντρωση του χαλκού στο ήπαρ και τους άλλους ιστούς (Aaseth and Norseth 1986). Χρόνια ηλεκτροσπαρμοθεραπεία προκαλεί μια αύξηση της τάξης του 36% στα επίπεδα του χαλκού στον ιππόκαμπο και της τάξης του 16% στην παρεγκεφαλίτιδα (Schlegel and Nowak 2000) Οι Schlegel – Zawadzka et al (1999) ανέφεραν αυξημένα επίπεδα χαλκού στον ορό ασθενών με κατάθλιψη (1,2 mg l<sup>-1</sup>) σε σύγκριση με τα επίπεδα των ανθρώπων ελέγχου (0,95 mg l<sup>-1</sup>).

Η υπέρβαση των ορίων του χαλκού έχει αντίστροφο αποτέλεσμα σε αρκετές φυσιολογικές διεργασίες όπως:

Απομείωση των ιδιοτήτων των μεμβρανών, Απομείωση του DNA και των ενζυμικών λειτουργιών, ιδιαίτερα εκείνων που περιέχουν ομάδες σουλφιδρυλίου

Κυτταρικός τραυματισμός εξαιτίας της παραγωγής των ελεύθερων ριζών OH<sup>-</sup> και OH<sup>+</sup> από το υπεροξείδιο του υδρογόνου που μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωτικό στρες.

Η υπερβολή στο χαλκό μπορεί να οδηγήσει στην ασθένεια Wilson, που τις περισσότερες φορές καταλήγει στο θάνατο (USEPA 1980), Aaseth and Norseth 1986).

Η κύρια πηγή χαλκού για τους ανθρώπους και τα ζώα είναι όλων των ειδών οι τροφές και το νερό. Ωστόσο, η εισπνοή ατμοσφαιρικών μικρών σωματιδίων (<10 μm) τα οποία μεταφέρουν τον χαλκό, μπορεί να είναι μια σημαντική πηγή χαλκού, σε περιοχές πλούσιες σε χαλκό. Ο χαλκός στην ανθρώπινη διατροφή συνήθως δεν υπερβαίνει τις απαιτήσεις του ανθρώπινου οργανισμού. Αρκετές Ευρωπαϊκές μελέτες έδειξαν ότι η πρόσληψη χαλκού είναι μάλλον χαμηλή στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες. Η ημερήσια πρόσληψη χαλκού ενηλίκων κυμαίνεται για τις Ευρωπαϊκές χώρες από 0,9 έως 1,8 mg, με την χαμηλότερη τιμή για την Πολωνία και την υψηλότερη για την Αυστρία (Jedrzejczak and Reczajska 1996).

Στις ΗΠΑ, η πρόσληψη των ενηλίκων σε χαλκό από το φαγητό είναι 0,93-1,3 mg d<sup>-1</sup> (για παράδειγμα 0,013- 0,019 mg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> θεωρώντας βάρος 70 κιλών) (ATSDR 2002a), ενώ έχει πρόσφατα προταθεί το διατροφικό όριο των 0,9 mg d<sup>-1</sup> (0,013 mg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (RDA)). Η ημερήσια πρόσληψη χαλκού από δύο γκρουπ στην Άγκυρα (Τουρκία) ήταν 1,78 mg d<sup>-1</sup> και 1,87 mg d<sup>-1</sup>. Αυτή η τιμή είναι χαμηλότερη από το **εκτιμώμενο ασφαλές όριο πρόσληψης μέσω της καθημερινής διατροφής (ESADDI) το οποίο είναι τα 2,6- 5,0 mg d<sup>-1</sup>** (Aras and

Kumpulainen 1996). Η γενική εκτίμηση του Jorgensen (2000) επιτρέπει 2-5 mg d<sup>-1</sup> χαλκό την ημέρα για έναν άνδρα 70 kg

Η απαιτούμενη δοσολογία ενηλίκων στον χαλκό εκτιμάται στα 1,5-4 mg d<sup>-1</sup> και καλύπτεται πρακτικά από τη φυσιολογική διατροφή του πληθυσμού στις περισσότερες χώρες. Οι οργανισμοί WHO/ FAO (1998) υιοθέτησαν την προσωρινή απαίτηση σε χαλκό να είναι 0,05 mg kg<sup>-1</sup> BW, και το όριο τοξικότητας να είναι 0,5 mg kg<sup>-1</sup> σωματικού βάρους.

Πίνακας 2.3.6 Απαιτήσεις, επιτρεπόμενες ποσότητες και μέσος όρος λήψης σε Cu  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

<b>Cu</b>			
<b>ΟΜΑΔΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ</b>	<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΧΑΛΚΟ</b>	<b>ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΕΣ ΛΗΨΕΙΣ</b>	<b>ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ</b>
ΒΡΕΦΗ ΠΑΙΔΙΑ 1 - 3 ΕΤΩΝ ΠΑΙΔΙΑ 4 – 8 ΕΤΩΝ ΓΥΝΑΙΚΕΣ ΑΝΔΡΕΣ	1,5-4 mg d <sup>-1</sup> 1,5-4 mg d <sup>-1</sup>	2,6- 5,0 mg d <sup>-1</sup> 2,6- 5,0 mg d <sup>-1</sup>	0,9 έως 1,8 mg 0,9 έως 1,8 mg

## 2.4. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)

### 2.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Ψευδάργυρος είναι γνωστό ως μέταλλο από την εποχή του Μεσαίωνα, αλλά η βιομηχανική εξαγωγή του και η διύλιση του ξεκίνησε μόλις στα τέλη του 18<sup>ο</sup> αιώνα στην Ευρώπη.

Ο Ψευδάργυρος είναι αρκετά ομοιόμορφα κατανεμημένος στα μαγματικά πετρώματα, ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα ενδέχεται να είναι συγκεντρωμένος σε αργιλικά ιζήματα (πίνακας 2.4.1.). Έχει μεγάλη κινητικότητα κατά τη διάρκεια σχηματισμού του εδάφους από καιρικούς παράγοντες και οι ευδιάλυτες ενώσεις του εύκολα καθιζάνουν κατά την αντίδρασή τους με ανθρακικά ορυκτά, ή προσροφάται από ορυκτά και οργανικές ενώσεις, ιδιαίτερα παρουσία ανιόντων θείου. Μερικές από τις πιο κοινές ενώσεις του είναι : το χλωρίδιο του ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>) ,το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ο θειικός ψευδάργυρος (ZnSO<sub>4</sub>) και το σουλφίδιο του ψευδαργύρου (ZnS). Αυτό σημαίνει ότι το μέταλλο έχει τη δυνατότητα σχηματισμού ποικιλίας ενώσεων με οργανικές αλλά και με ανόργανες ομάδες.



Εικόνα 2.4 :Ψευδάργυρος  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.4.1. Ιδιότητες του Zn

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Zn ψευδάργυρος	30	65,38	153	7,13	+2	419,55

Τα περισσότερα ορυκτά με ψευδάργυρο περιέχουν πάνω από 50% καθαρό μέταλλο ψευδαργύρου (πίνακας 2.4.2)

Πίνακας 2.4.2. Περιοδικότητα Zn σε διάφορα ορυκτά.

Ορυκτό	Χημική Ένωση	Zn (%)
Sphalerite	ZnS	67.0
Smithsonite	ZnCO <sub>3</sub>	52.0
Hemimorphite	Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	54.2
Zinc bloom	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56.0
Zincite	ZnO	80.3
Willemite	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	58.5

#### 2.4.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Πίνακας 2.4.3. Αφθονία του ψευδαργύρου στο περιβάλλον (Kabata-Pendias and Pendias 1999 and 2001, Finkelman 1999, Llorens et al. 2000, Eriksson 2001a, Reimann and Caritat 1998).

Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα	Zn (νικέλιο)
<b>Φλοιός (mg /kg)</b>	52 – 80
<b>Πυριγενή (mg /kg)</b>	
Mafic	40 - 120
Όξινα	40 - 100
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας (mg /kg)</b>	
Κάρβουνο	
Αιωρούμενη τέφρα	52 - 19000
Αδιάλυτο πετρέλαιο	194
Βενζίνη	0,5 - 85 <0,2 - 3
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα (mg /kg)</b>	
Αργιλώδη	
Αμμώδη	80 -120
Ασβεστώδη	15 - 30 10 - 25
<b>Εδάφη (mg /kg)</b>	
Ελαφρός αμμώδη	63 31 - 61
Μετρίως πηλώδη και Ιλυώδη	47 - 61
Βαρέως πηλώδη	35 - 75
Ασβεστώδη	50 - 100
Οργανικά	57 – 100



<b>Νερό (µg /l)</b>	
Βροχή	1,2 – 6,6
Θάλασσα	0,04 – 4,9
Ποτάμι	3,3 – 10,3
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b>	0,33 – 15
Αστικές/βιομηχανικές	550 - 16000
Απομακρυσμένες περιοχές	0,002 – 0,05

Η παγκόσμια παραγωγή ψευδαργύρου το 2000 ήταν 8.73 Mt και το 2003 ήταν 9.17 Mt(WMSY 2004; USGS 2004). Η παγκόσμια παραγωγή ψευδαργύρου έχει αυξηθεί κατά 15% συγκρινόμενη με την παραγωγή του 1998. Τα κύρια ορυκτά του ψευδαργύρου συντίθενται από σφαλερίτη και βουρτσιτή, σουλφίδιο του ψευδαργύρου, του ίδιου χημικού τύπου αλλά σε ποικίλες κρυσταλλογραφικές δομές, κυβικές και εξαγωνικές αντίστοιχα. Σχετικά κοινός είναι και ο σμισθονίτης ZnCO<sub>3</sub>. Τα μεταλλεύματα Ψευδαργύρου περιέχουν διάφορα στοιχεία όπως: μόλυβδος (Pb), χαλκός (Cu), άργυρος (Ag) **και κάδμιο (Cd) από τα οποία το Κάδμιο σχετίζεται περισσότερο με τον ψευδάργυρο.**

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες, κυρίως ως προστατευτικό κατά της διάβρωσης σε εξαρτήματα χάλυβα και άλλων μετάλλων. Είναι ένα σημαντικό συστατικό διαφόρων κραμάτων και χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως καταλύτης κατά την διάρκεια διαφόρων χημικών παραγωγών (για παράδειγμα λάστιχα, χρωστικές ουσίες, πλαστικά, λιπαντικά, και εντομοκτόνα). Εξαιτίας των ευέλικτων ιδιοτήτων του η χρήση του έχει εδραιωθεί σε διάφορους τομείς όπως οι μπαταρίες, ο αυτοκινητικός εξοπλισμός, οι σωληνώσεις, και οι οικιακές συσκευές. Διαφορετικές ενώσεις του ψευδαργύρου έχουν οδοντιατρικές εφαρμογές και εν γένει ιατρικές.

### 2.4.3. ΕΛΑΦΟΣ

Ο ψευδάργυρος είναι κατανεμημένος ανομοιόμορφα στα εδάφη και η συγκέντρωσή του ποικίλλει από 10 έως 300 mg kg<sup>-1</sup>, με μέση τιμή περίπου τα 50mg kg<sup>-1</sup> (Malle 1992). Η μέση του ψευδαργύρου για τα παγκόσμια εδάφη υπολογίζεται στα 63 mg kg<sup>-1</sup> (πίνακας 2.4.3). Τα υψηλότερα πρωταρχικά αποθέματα ψευδαργύρου παρατηρούνται **σε ασβεστώδη εδάφη και οργανικά εδάφη**. Η μέση τιμή ψευδαργύρου που έχει αναφερθεί για εδάφη σε αρκετές ευρωπαϊκές χώρες κυμαίνεται μεταξύ 7 και 89 mg kg<sup>-1</sup>, με τη μικρότερη μέση τιμή να παρουσιάζεται στη Δανία και η υψηλότερη στην Ιταλία ( Angelone and Bini 1992; Kabata-Pendias και Pendias 2001 ). Γεωργικές πρακτικές είναι γνωστό ότι αυξάνουν τις ποσότητες ψευδαργύρου στα επιφανειακά εδάφη. Ιαπωνικά γεωργικά εδάφη περιέχουν ψευδάργυρο σε μια κλίμακα μεσαίων τιμών από 59 έως 99 mg kg<sup>-1</sup> με την μικρότερη τιμή για τα αμμώδη Acrisols και την υψηλότερη για τα Andosols ( Takeda et al. 2004 ). Ο ψευδάργυρος στα γεωργικά εδάφη της Σουηδίας κυμαίνεται από 6 έως 152 mg kg<sup>-1</sup>, με μέση τιμή τα 65 mg kg<sup>-1</sup> (Eriksson 2001a). Στις ΗΠΑ η μέση τιμή του ψευδαργύρου στα καλλιεργήσιμα εδάφη αναφέρθηκε να είναι 43 mg kg<sup>-1</sup>, στο εύρος των <3-264 mg kg<sup>-1</sup> (Holmgren et al. 1993 ).

Αν και ο ψευδάργυρος είναι **πολύ κινητικός στα περισσότερα εδάφη**, κλάσματα αργίλου και SOM είναι ικανά να κατακρατήσουν τον ψευδάργυρο αρκετά ισχυρά, **ιδιαίτερα σε περιοχές ουδέτερου και αλκαλικού pH** ( Kabata-Pendias και Pendias 2001, Peganova and Edler 2004; Shtangeeva et al. 2005b ). Έχει υπολογιστεί ότι τα κλάσματα αργίλου ελέγχουν περίπου το 60% του ψευδαργύρου που είναι κατανεμημένος στα εδάφη (Kabata-Pendias and Krakowiak 1995). Προφανώς, υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί απορρόφησης ψευδαργύρου: ένας σε όξινα μέσα που σχετίζονται με την ανταλλαγή

κατιόντων, και ο άλλος σε αλκαλικά μέσα που θεωρείται ότι είναι η χημειορρόφηση και επηρεάζεται πάρα πολύ από οργανικούς υποκαταστάτες. **Επίσης υδροξείδια του αργίλου, σιδήρου και μαγγανίου φαίνεται να είναι σημαντικά στη δέσμευση ψευδαργύρου σε μερικά εδάφη.**

Η συμπεριφορά και η φυτοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου ελέγχονται από αρκετές εδαφικές παραμέτρους και ποικίλλουν ανάλογα με το έδαφος ( Mukherjee and Hartikainen 2002 ). Πυριτικά ορυκτά, ανθρακικά και φωσφορικά ορυκτά, οξείδια και οργανική ύλη μπορεί να συνεισφέρουν στην κατακράτηση μετάλλων στα εδάφη ( McBride et al. 1997 ). Στο εδαφικό διάλυμα, ο ψευδάργυρος συναντάται σε μορφές ελεύθερων και συμπλοκοποιημένων ιόντων, όπως τα κατιόντα:  $Zn^{2+}$ ,  $ZnCl^+$ , και  $ZnOH^+$ ,  $ZnHCO_3^+$ , και ως ανιόντα:  $ZnO_2^{2-}$ ,  $Zn(OH)_3^-$ , και  $ZnCl_3^-$  ( Kabata-Pendias και Sadurski 2004 ). Σύμφωνα με τους Tyler και Olsson ( 2002 ) η συγκέντρωση ψευδαργύρου σε διάλυμα καλλιεργήσιμου εδάφους ήταν 78 ( 12-223 )  $\mu g l^{-1}$ , ενώ σε φυσικό έδαφος ήταν 35 ( 13-72 )  $\mu g g^{-1}$ . Ωστόσο, βασισμένες σε τεχνικές που χρησιμοποιούνται για α πάρουμε εδαφικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις ποικίλλουν μεταξύ 21 και 570  $\mu g l^{-1}$  ( Kabata-Pendias και Pendias 2001 ). Οι βασικές πηγές ψευδαργύρου σχετίζονται με τη βιομηχανία μετάλλων εκτός σιδήρου, και με γεωργικές πρακτικές. Μερικά λιπάσματα και συγκεκριμένα υπερφωσφορικά μπορούν να συνεισφέρουν ιδιαίτερα στα επίπεδα ψευδαργύρου στα εδάφη. Η εκτίμηση της ρύπανσης ψευδαργύρου στα εδάφη είναι πολύ δύσκολο εγχείρημα. Ψευδάργυρος που βρίσκεται στα δασικά εδάφη εξαιτίας ανθρωπογενούς δράσης έχει βιομηχανική προέλευση, ενώ σε γεωργικά εδάφη μπορεί να προέρχεται από ποικίλλες άλλες πηγές. Η μοίρα του ψευδαργύρου από ποικίλες πηγές ( για παράδειγμα ατμοσφαιρική απόθεση, λιπάσματα, εντομοκτόνα, λυματολάσπη αποστράγγιση από γαλβανισμένα υλικά, κοπριά, απορρίμματα, σκωρία, και τέφρα ) διαφέρει ανάλογα με το χημικό του είδος και την συγγένεια με το έδαφος και τις εδαφικές παραμέτρους ( Kabata-Pendias et al. 1992; Ross 1994 ).

Κοντά σε χυτήρια μετάλλων εκτός του τρισθενούς σιδήρου και μολυσμένες περιοχές, τα επίπεδα ψευδαργύρου μαζί με τα επίπεδα άλλων μετάλλων μπορεί να είναι αυξημένα, από 443 σε 1112  $mg kg^{-1}$  ( ATSDR 1994 ). Υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου στα εδάφη γύρω από περιοχές εξόρυξης έχουν αναφερθεί από τους Angelone και Bini ( 1992 ) για διάφορες χώρες ως ακολούθως ( σε  $mg kg^{-1}$  ): στις Netherlands 1020, στην Αυστρία 8900, και στην Ελλάδα 10547.

Σε μια πρόσφατη αναφορά ( EC 2003 ), η μέση συγκέντρωση ψευδαργύρου στη λάσπη για τις χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης αναφέρθηκε στα 811  $mg kg^{-1}$ . Η Πορτογαλία είχε σχετικά υψηλή συγκέντρωση ψευδαργύρου ( 1670  $mg kg^{-1}$ , το 2000). Σε μερικές χώρες ( για παράδειγμα Σουηδία ), η κοινή γνώμη και η συμπεριφορά των γεωργών είναι πολύ σημαντική όσον αφορά τη χρήση λάσπης στα γεωργικά εδάφη.

Οι κανονισμοί και τα ποσοστά απόθεσης ιχνομετάλλων έχουν οριστεί για τον ανεπτυγμένο κόσμο αν και η ποικιλία είναι αξιοσημείωτη ( πίνακας II-12.5 ). Πρόσφατα η αναφορά AROMIS συνοψίζοντας ανέφερε ότι η εναπόθεση, καδμίου, χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου το 2000 σε μερικές χώρες ( UK,CH,NL,και DE ) ήταν χαμηλότερη στο Ηνωμένο Βασίλειο ( 454  $g ha^{-1} yr^{-1}$  ) και υψηλότερη ( 1468  $g ha^{-1} yr^{-1}$  ) Netherlands ( Eckel et al. 2005 ). Προφανώς η υψηλότερη τιμή για τον ψευδάργυρο οφείλεται στην σημαντική εναπόθεση ψευδαργύρου από διάβρωση. Φορτία ψευδαργύρου, με διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται για τροποποίηση εδαφών ποικίλλουν κατά την ακόλουθη σειρά(σε  $g Zn ha^{-1}$ ):κομπόστ 1190, κοπριά από χοίρους (στερεό),1080, 3-υπερφωσφορικά 54 ( Dohler 2002 ). Το ισοζύγιο ψευδαργύρου στα επιφανειακά εδάφη έχει συνοψιστεί για διάφορα οικοσυστήματα και έχει παρατηρηθεί ότι αυτό το μέταλλο υπερβαίνει την παραγωγή του εξαιτίας της αποστράγγισης και της παραγωγής βιομάζας. Ωστόσο, στα περισσότερα οικοσυστήματα και ανθρωπογενείς πηγές ψευδαργύρου μπορεί να παρουσιάσει υψηλή επιρροή στα ανυψούμενα συστατικά του, ιδιαίτερα στα επιφανειακά εδάφη.

Το ισοζύγιο ψευδαργύρου στις φάρμες δημητριακών ποικίλουν ( σε  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  ) από – 115 στη Γερμανία έως 838 στη Γαλλία ( Eckel et al. 2005 ).

#### 2.4.4. NEPO

Η παγκόσμια μέση τιμή ψευδαργύρου στα ύδατα των ποταμών έχει υπολογιστεί στα  $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$  και η ποτάμια ροή στα  $23 \text{kt yr}^{-1}$  ( Gaillardet et al. 2003 ). Η μέση τιμή του ψευδαργύρου εκτιμάται για τα παγκόσμια ύδατα των ωκεανών από  $0,5$  έως  $4,9 \mu\text{g l}^{-1}$  ( Reimann και Caritat 1998 ). Ωστόσο η συγκέντρωση ψευδαργύρου στους ανοιχτούς ωκεανούς, λίμνες και ποτάμια ποικίλει σημαντικά. Στην Ευρώπη η ποιότητα των υδάτων έχει μελετηθεί για 550 ποτάμια και από αυτά 176 σταθμοί αναλύθηκαν για ψευδάργυρο. Σε 44 σταθμούς, δείγματα περιείχαν  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  ενώ σε άλλους σταθμούς, η συγκέντρωση ψευδαργύρου ήταν  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  ( EEA 1995 ).

Σε λίμνες, ποτάμια και εκβολές, ο ψευδάργυρος δεσμεύεται από υδροξείδια, αργιλικά ορυκτά και άλλα ιζηματογενή υλικά. Ο ψευδάργυρος είναι παρόν σε υδατικά συστήματα στη δισθενή του κατάσταση και στη χημική μορφή του  $\text{Zn}^{2+}$ , που από μεθόδους χημικής ανάλυσης παραμένει απαραίτητο. Ο προσδιορισμός του ψευδαργύρου ποικίλλει ανάλογα με το pH, μεταξύ pH 4 και 7 ο ψευδάργυρος υπάρχει στο φρέσκο νερό ως υδατικό ιόν, σε pH 7, οι κυρίαρχες μορφές ψευδαργύρου είναι τα ελεύθερα ιόντα ( 98% ) και θειικός ψευδάργυρος  $\text{ZnSO}_4$  ( 2% ) και σε pH 9, τα κύρια είδη ψευδαργύρου είναι τα ιόντα μονουδροξειδίου ( 78% ), ανθρακικός ψευδάργυρος  $\text{ZnCO}_3$  ( 16% ) και το ελεύθερο ιόν 6% ( Witczak και Adamczyk 1995). Ο ψευδάργυρος μπορεί να εισχωρήσει στα ύδατα από ποικίλες πηγές συμπεριλαμβανομένων την αποστράγγιση ορυχείων, βιομηχανικών και αστικών απορριμμάτων, την αστική απορροή, αλλά η μεγαλύτερη εναπόθεση συμβαίνει από την διάβρωση των εδαφικών σωματιδίων που περιέχουν ψευδάργυρο ( US-EPA 1980). Εξαιτίας των αυστηρών κανονισμών τα τελευταία χρόνια ( 1987- 1997 ) η απόρριψη ψευδαργύρου στον ποταμό Ρήνο από βιομηχανικές διαδικασίες και εγκαταστάσεις διαχείρισης μολυσμένων υδάτων έχει μειωθεί κατά 20,4% και 35% αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη απόρριψη ψευδαργύρου στο υδατικό περιβάλλον μέσα στην Ευρωπαϊκή κοινότητα συμβαίνει από την παρασκευή βασικών βιομηχανικών χημικών. Ο Matschullat ( 1997 ) εκτίμησε ότι το ολικό φορτίο ψευδαργύρου στην Βαλτική θάλασσα είναι στα  $11.000 \text{t yr}^{-1}$  από τα οποία 81% είναι ανθρωπογενών πηγών. Κατά την πλημμύρα του ποταμού Odra το 1997, το φορτίο ψευδαργύρου στη Βαλτική θάλασσα υπολογίστηκε στα  $168 \text{t yr}^{-1}$ , από τα οποία περίπου το 70% ήταν γεωγενών πηγών ( Helios-Rybicka et al. 1998 ).

Ο ψευδάργυρος συσσωρεύεται εύκολα στο πάτο ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα πρωταρχικά περιεχόμενα σε ιζήματα ποταμών εκτιμώνται στα 110 και  $115 \text{mg kg}^{-1}$  για τα ποτάμια Vistula και Rhein αντίστοιχα. Ωστόσο, σε μολυσμένα ποτάμια ( ή τμήματα ποτάμιας ροής ) τα περιεχόμενα σε ψευδάργυρο μπορούν να αγγίζουν έως και 2000 και  $14.000 \text{mg kg}^{-1}$ , όπως αναφέρθηκε για αυτά τα δύο ποτάμια ( Helios-Rybicka et al. 1998; Lenczowska-Baranek vide Kabata-Pendias και Pendias 1999 ).

**Ζωντανοί οργανισμοί των υδάτων.** Τα περιεχόμενα ψευδαργύρου στους υδρόβιους οργανισμούς ποικίλουν σημαντικά και επηρεάζονται κυρίως από τις περιοχές που θα πάρουμε το δείγμα. Στη Βαλτική θάλασσα, τα ψάρια περιέχουν ψευδάργυρο σε ποσοστά των  $1,4-48 \text{mg kg}^{-1}$  FW, ο μαλακός ιστός των μυδιών περιέχει από 50 έως  $600 \text{mg kg}^{-1}$ , και το πλαγκτόν από 11 έως  $673 \text{mg kg}^{-1}$  ( Szefer 2002 a ). Επίσης η ριζόσφαιρα των υδρόβιων φυτών μπορεί να απορροφήσει σχετικά υψηλά ποσά ψευδαργύρου στους ριζικούς ιστούς ( Seguin et al. 2004 ).

Ο ψευδάργυρος στα ύδατα δεν είναι πολύ τοξικός για τους ζωντανούς οργανισμούς, ωστόσο συγκεντρώσεις πάνω από  $240 \mu\text{g l}^{-1}$  μπορεί να έχουν αντίστροφες επιδράσεις σε

μερικούς ευαίσθητους οργανισμούς για παράδειγμα τους σολομούς ( Weis και Weis 1991 ). Το όριο για ασφαλή συγκέντρωση ψευδαργύρου καθορίζεται στα  $180-570 \mu\text{g l}^{-1}$ , για μαλακό και πολύ σκληρό νερό αντίστοιχα και εξαρτάται από τη σκληρότητα του φρέσκου νερού ( Peganova και Edler 2004 ).

#### 2.4.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Γενικά, τα επίπεδα ψευδαργύρου στον αέρα είναι χαμηλά και αρκετά σταθερά. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου στη παγκόσμια ατμόσφαιρα εκτιμώνται στα 7 και  $900 \text{ ng m}^{-3}$  για απομονωμένες και μολυσμένες περιοχές αντίστοιχα ( Reimann και Caritat 1998 ). Η συγκέντρωση ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα της επαρχίας ποικίλλει μεταξύ  $10-200 \text{ ng m}^{-3}$  ενώ στην αστική ατμόσφαιρα μπορεί να αγγίζει τα  $16.000 \text{ ng m}^{-3}$ . Δειγματοληψίες αέρος πάνω από το Southern Bight της Βορειότερης θάλασσας που συλλέχθηκαν μεταξύ Σεπτεμβρίου του 1988 και Οκτώβριου του 1989 είχαν μέση τιμή  $67 \text{ ng m}^{-3}$ , σε μια γκάμα που κυμαίνονταν από  $3-220 \text{ ng m}^{-3}$  ( Barrie και Hoff 1985; Injuk et al. 1992 ).

**Ο Ψευδάργυρος εισχωρεί στην ατμόσφαιρα τόσο σε μορφή ατμού όσο και σε σωματιδιακή μορφή** από βιομηχανικές διαδικασίες, αποτέφρωση αποβλήτων, εγκαταστάσεις παρασκευής τσιμέντου, και από καύσιμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το φορτίο ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία καύσης, παραμέτρους που καθορίζονται από διάφορες διεργασίες, τη σύνθεση πρώτων υλών και τεχνολογίες που ελέγχουν τις εκπομπές διαφόρων υλών.

Στην Ολλανδία,  $3.8 \text{ kt yr}^{-1}$  ψευδαργύρου εναποτέθηκαν στο έδαφος από πηγές διάχυσης τη δεκαετία του 1980 (RIZA 1989). Υπάρχουν δεδομένα που αποδεικνύουν ότι στην Ολλανδία  $575 \text{ t yr}^{-1}$  ψευδαργύρου εισχώρησαν απευθείας στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα.

Λαμβάνοντας υπόψη τη ξηρή και την υγρή εναπόθεση, η μεταγενέστερη διαδικασία κυριαρχεί προμηθεύοντας με  $60-90\%$  της εναπόθεσης του ψευδαργύρου στο έδαφος (Pattenden et al.1982). Δεν υπάρχουν πρόσφατες πληροφορίες της παγκόσμιας ολικής εναπόθεσης του ψευδαργύρου στο έδαφος. Παλαιότερα οι Nriagu and Pacyna (1988) εκτίμησαν την παγκόσμια εναπόθεση ψευδαργύρου στο έδαφος για τη δεκαετία του 1980, να κυμαίνεται από  $683$  και  $1954 \text{ kt}$ . Η μεγαλύτερη ποσότητα που προήλθε από εναέρια ανθρακική τέφρα και γενικότερα τέφρα, πυροδοτήθηκε κατά τη διάρκεια διαδικασιών καύσης άνθρακα για θέρμανση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

#### 2.4.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Περιεκτικότητα ψευδαργύρου στους ιστούς των θηλαστικών κυμαίνονται μεταξύ  $13$  και  $210 \text{ mg kg}^{-1}$ , με τα μεγαλύτερα ποσοστά να βρίσκονται στα νεφρά και το συκώτι και τα χαμηλότερα στο δέρμα (Jorgensen 2000). Οι συγκεντρώσεις του στο μαλακό ιστό των ανθρώπων κυμαίνεται από  $10$  έως  $57 \text{ mg kg}^{-1}$ , στους πνεύμονες και στο συκώτι, αντίστοιχα. Η μέση περιεκτικότητα στους ιστούς του ανθρώπου «αναφοράς» είναι  $33 \text{ mg kg}^{-1}$  (Li 2000). Η μέση συγκέντρωση του στα ανθρώπινα βιολογικά υγρά έχουν αναφερθεί (σε  $\text{mg l}^{-1}$ ) ως :  $6.3$  στο αίμα,  $0.9$  στον ορό, και  $0.5$  στα ούρα (Reimann and Caritat 1998). Η υψηλότερη συσσώρευση ψευδαργύρου (περίπου  $130 \text{ mg kg}^{-1}$  FW) βρέθηκε στον αδένά του προστάτη και στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του οφθαλμού (Peganova and Edler 2004).

Ο ψευδάργυρος στον ορό κυμαίνεται μεταξύ  $0.39$  και  $1.5 \text{ mg l}^{-1}$  με μέση τιμή  $0.77 \text{ mg l}^{-1}$ . Η διαφορά μεταξύ της τιμής του ψευδαργύρου του αίματος στους άντρες και στις γυναίκες ήταν αρκετά μικρή (Kabata-Pendias and Pendias 1999). Οι Schuhmcher et al. (1994), ωστόσο παρατήρησαν υψηλές τιμές ψευδαργύρου για τις γυναίκες, αν και πολλοί άλλοι συγγραφείς δεν βρήκαν συσχετισμούς για τον ψευδάργυρο του ορού μεταξύ των δύο

φύλων.(Songchitsomboom and Komindr 1996).

**Ο Ψευδάργυρος συμμετέχει σε αρκετές ουσιαστικές λειτουργίες μεταβολισμού, κυρίως πρωτεϊνών ,υδρογονανθράκων και DNA** (Prasad 1980;Apgar and Everell 1988). Είναι σημαντικός για την ανάπτυξη, την εξέλιξη και την αναπαραγωγή. Η πρόσληψη από το φαγητό ποικίλλει πολύ και εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, αλλά συχνά με αλληλεπίδραση με άλλα μέταλλα. Σημαντική ανταγωνιστική σχέση υφίσταται μεταξύ ψευδαργύρου-καδμίου και ψευδαργύρου- χαλκού. Επίσης αυξημένα επίπεδα ασβεστίου και μαγνησίου στο φαγητό εξαίρουν την διαθεσιμότητα του (Kabata-Pendias and Pendias 1999).

Διατροφικές αναφορές για τις τιμές πρόσληψης του ψευδαργύρου (σε mg d<sup>-1</sup>) όπως έχουν καθοριστεί από το WHO το 1996 (vide Peganova and Edler 2004) έχουν ως ακολούθως: 5.5-5.7 για παιδιά (1-10 ετών) , 12-13 για παιδιά (11-18 ετών), 9.5 για ενήλικες άνδρες, 6.5 για ενήλικες γυναίκες.

**Τα κτηνοτροφικά προϊόντα αποτελούν καλύτερη πηγή ψευδαργύρου από ότι τα φυτά. Το κρέας περιέχει ψευδάργυρο σε επίπεδα από 19 έως 90 mg kg<sup>-1</sup>, στο χοιρινό και στο συκώτι του χοιρινού, αντίστοιχα. Η υψηλότερη συγκέντρωση (1430 mg kg<sup>-1</sup>) ψευδαργύρου παρατηρείται στα στρείδια (Peganova and Edler 2004).**

Ο Ψευδάργυρος είναι σχετικά ελαφρώς τοξικός και γι αυτό η έλλειψή του παρουσιάζεται συχνότερα. Τα πιο σοβαρά συμπτώματα της σοβαρής του έλλειψης είναι σύμφωνα με τον Maler (vide Peganova and Edler 2004):

- Συχνές μολύνσεις
- Διάρροια
- Καταπονημένες αμυντικές λειτουργίες
- Αλωπεκίαση
- Καθυστερημένη σεξουαλική και οστική ωρίμανση
- Διανοητική καθυστέρηση

Επιπρόσθετα μερικές ακόμα δυσλειτουργίες όπως καθυστερημένη επούλωση τραυμάτων και βλάβες του δέρματος, υπερμεγέθης σπλήνα και συκώτι ,ανεπάρκεια γεύσης και οσμής και νυχτερινή τύφλωση, μπορούν να παρουσιαστούν. Οι Schlegel-Zawadzka et al. (2000) παρατήρησαν έναν αρνητικό συσχετισμό μεταξύ καταθλιπτικών συμπτωμάτων και των επιπέδων Ψευδαργύρου στον ορό του αίματος. Η έλλειψη ψευδαργύρου επίσης προκαλεί αναπτυξιακές καθυστερήσεις και ποικίλες αιματολογικές διαταραχές. Κίνδυνο έλλειψης ψευδαργύρου κυρίως αντιμετωπίζουν τα βρέφη και τα παιδιά, αλλά επίσης και μεγαλύτεροι ενήλικες, άρρωστοι ενήλικες και μερικοί χορτοφάγοι.

Η κατάποση ή η εισπνοή μεγαλύτερων δόσεων ψευδαργύρου, ιδιαίτερα στη μορφή ανόργανων ενώσεων, μπορεί να είναι επιβλαβής για τους ανθρώπους. Μπορεί να βλάψει την πεπτική οδό, και να προκαλέσει διάρροια και πυρετό. Μία βραχυπρόθεσμη ασθένεια , ο πυρετός που προκαλείται από εισπνοή καπνών μετάλλων μπορεί να επακολουθήσει εάν οι εργάτες εισπνεύσουν μεγάλες ποσότητες σκόνης ψευδαργύρου ή καπνούς στον χώρο εργασίας τους. Μπορεί να προκαλέσει ρίγη πυρετού, εκτεταμένο ιδρώτα και αδυναμία. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του Zn σε διάφορα δημητριακά και εδώδιμα φυτά. (Πίνακας 2.4.4.).

Πίνακας 2.4.4. Συγκέντρωση Zn σε διάφορα δημητριακά και λαχανικά (mg/Kg) (Kabata-Pendias and Pendias 1999, 2001).

Δημητριακά/Φυτά	Εύρος (mg/kg)	Μέση τιμή (mg/kg)
Σιτάρι	23- 37	24
Κριθάρι	20 -30	26

Βρώμη	29 -37	33
Σίκαλη	29 – 31	28
Ρύζι	1 – 41	18
Ρύζι Κοντά Σε Ορυχεία	26 – 33	-
Γλυκό Καλαμπόκι	25 – 36	-
Φασόλι	32 – 38	-
Λάχανο	24 – 31	27
Μαρούλι	44 – 73	-
Καρότο	21 – 27	24
Τεύτλων	28 – 46	-
Κρεμμύδι	22 – 32	25
Πατάτα	10 – 26	17
Ντομάτα	17 -26	-
Μήλο	-	1.2
Μπανάνα	-	2.8

Πίνακας 2.4.6. Επιτρεπτές για κατανάλωση από τον άνθρωπο συγκεντρώσεις ψευδαργύρου ανά ημέρα. Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

<b>Zn</b>			
<b>ΟΜΑΔΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ</b>	<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ</b>	<b>ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΕΣ ΛΗΨΕΙΣ</b>	<b>ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ</b>
ΒΡΕΦΗ			
ΠΑΙΔΙΑ 1 - 10 ΕΤΩΝ	5,5 – 5,7 mg d <sup>-1</sup>	-	-
ΠΑΙΔΙΑ 11 – 18 ΕΤΩΝ	12 - 13 mg d <sup>-1</sup>	-	-
ΓΥΝΑΙΚΕΣ	9,5 mg d <sup>-1</sup>	-	-
ΑΝΔΡΕΣ	6,5 mg d <sup>-1</sup>		

## 2.5. ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

### 2.5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο τρόπος κατανομής του χρωμίου στα πετρώματα δείχνει τη τάση της συγκέντρωσης του σε πυριγενή πετρώματα μαγνησίου και σιδήρου και αργιλώδη ιζήματα. Σε υπερβασικά πετρώματα τα περιεχόμενα χρωμίου μπορεί να ξεπεράσουν τα 1000 mg kg<sup>-1</sup> και σε πυριγενή που περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά (όπως ο γρανίτης) μπορεί να είναι λιγότερα από 20mg kg<sup>-1</sup>. Το χρώμιο καθιζάνει από το μάγμα σε πρώιμο στάδιο,



Εικόνα 2.5 :Χρώμιο  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.5.1. Αφθονία του χρωμίου στο περιβάλλον.  
Kabata-Pendias and Pendias (1999 and 2001), Reimann and Caritat (1998).

<b>Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα</b>	<b>Cr Χρώμιο</b>
----------------------------------	------------------



<b>Φλοιός (mg /kg)</b>	126 – 185
<b>Πυριγενή (mg /kg)</b> Mafic Όξινα	170 – 3400 10 - 50
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας (mg /kg)</b> Κάρβουνο Αιωρούμενη τέφρα Αδιάλυτο πετρέλαιο Βενζίνη	10 - 38 134,2 0,1 - 4 0,001 – 0,3
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα (mg /kg)</b> Αργιλώδη Αμμώδη Ασβεστώδη	80 -120 20 - 40 5 – 16
<b>Εδάφη (mg /kg)</b> Ελαφρός αμμώδη Μετρίως πηλώδη και Ιλυώδη Βαρέως πηλώδη Ασβεστώδη Οργανικά	54 2 - 350 10 - 300 30 - 1100 5 - 150 1 – 100
<b>Νερό (μg /l)</b> Βροχή Θάλασσα Ποτάμι	0,2 – 0,5 0,3 0,3 – 2,1
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b> Αστικές/βιομηχανικές Απομακρυσμένες περιοχές	0,6 1 - 1100 0,003 – 0,01

φτιάχνοντας ενώσεις της σπινέλλιας ορυκτής ομάδας ,με τον γενικό τύπο (Mg,Fe)O-(Cr,Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Όλα τα ορυκτά χρωμίου είναι ανθεκτικά στην χημική διάβρωση λόγω καιρικών συνθηκών (Weathering) και εξαιτίας του υψηλού ειδικού τους βάρους και συνήθως είναι συγκεντρωμένα σε διάφορους τύπους διεσδώσεων και αποθεμάτων. Τα ορυκτά χρωμίου διαφέρουν στη σύσταση τους γιατί κυρίως περιέχουν ποικίλες ποσότητες πυριτικών .Τα ορυκτά χρωμίου ενδέχεται να σχετίζονται με τα πυριτικά ορυκτά ,τους αμφιβολίτες και τα φυλλοπυριτικά ορυκτά (μαρμαρυγίες).Ανάμεσα σε αυτά τα ορυκτά χρωμίου, ο FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> έχει οικονομική αξία. Ο κροκοίτης, PbCrO<sub>4</sub>, είναι σχετικά κοινός.

Ο προσδιορισμός του χρωμίου εξαρτάται από τις κλίμακες Eh-Ph υπό τις περισσότερες περιβαντολογικές συνθήκες. **Η γεωχημεία του χρωμίου είναι περίπλοκη εξαιτίας της εύκολης μετατροπής του από τη μία οξειδωτική κατάσταση στην άλλη.** Οι ποικίλες ιδιότητες του χρωμίου έχουν περιγραφεί σε αρκετές πολύ ουσιώδεις και βασικές δημοσιεύσεις (για παράδειγμα,Barlett 1999; Barnhart 1997; James et al. 1997; Kotas and Stasicka 2000).

Η γεωχημική σχέση του χρωμίου με το σίδηρο και το μαγγάνιο είναι υπεύθυνη για τα ανυψούμενα επίπεδά του στις συγκεντρώσεις σιδηρομαγνητικών κονδύλων στα ιζήματα στον βυθό της θαλάσσης καθώς και στις εδαφικές συμπτώξεις σιδήρου.

Πίνακας 2.5.2. Ιδιότητες του Cr

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Cr Χρώμιο	24	51,9	185	7,19	+2,+3, +4,+5,+6	1857

### 2.5.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Η παγκόσμια παραγωγή χρωμίου το 2003 σημειώθηκε στα 15.83Mt (WMSY 2004). Η κύρια χρήση χρωμίου είναι στην μεταλλουργία, στις βιομηχανίες παρασκευής πυρίμαχων και χημικών, ωστόσο αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία εξαιτίας του κίτρινου χρώματός του.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανοξειδώτου χάλυβα και στην επιμετάλλωση με χρώμιο. Στην χημική βιομηχανία, το χρώμιο (και το Cr<sup>3+</sup> αλλά και το Cr<sup>6+</sup>) χρησιμοποιείται κυρίως σε χρωστικές, σε διαδικασίες μεταλλικού φινιρίσματος, και σε συντηρητικά ξύλου. Έχει κοινή χρήση στην παρασκευή πράσινων αποχρώσεων στις μπογιές, στα βερνίκια, στις στιλβώσεις και στα μελάνια. Αυτό το μέταλλο χρησιμοποιείται σε ποικίλες φάσεις της παρασκευής χάρτου. Αποτελεί συστατικό διαφόρων πυρίμαχων προϊόντων, όπως τα πυρίμαχα τούβλα.

Η κύρια πηγή χρωμικής μόλυνσης θεωρείται ότι είναι οι χρωστικές ουσίες και η βυρσοδεψία όταν τα απορρίμματα διοχετεύονται απευθείας σε ρυάκια, είτε ως υγρά ή ως στερεά. Οι εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων από βιομηχανικές και κατοικημένες περιοχές απορρίπτουν ουσιαστικές ποσότητες χρωμίου. Έτσι, (τα υπολείμματα από διεργασίες μεταλλευμάτων με χρώμιο) δηλαδή το φορτίο σε COPR αποτελεί το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό ρίσκο σε μερικές περιοχές.

### 2.5.3. ΕΛΑΦΟΣ

Η παγκόσμια μέση τιμή περιεχομένων χρωμίου στα εδάφη καθιερώθηκε στα 54 mg kg<sup>-1</sup> (πίνακας 2.5.1). Τα περιεχόμενα χρωμίου στα εδάφη καθορίζονται κυρίως από την αφθονία του, στα μητρικά υλικά. Από τη στιγμή που το χρώμιο στα εδάφη έχει προκύψει από μητρικά πετρώματα, υψηλότερα περιεχόμενα γενικότερα βρίσκονται σε εδάφη που έχουν διεξαχθεί από πετρώματα πλούσια σε μαγνήσια και σίδηρο και ιζήματα αργιλικών ορυκτών. Εδάφη που έχουν αναπτυχθεί από οφείτες είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένα σε επίπεδα χρωμίου, μερικές φορές σε επίπεδα άνω των 100 000 mg kg<sup>-1</sup>.

Το χρώμιο συνήθως εμφανίζεται στα εδάφη κυρίως (>80% των ολικών περιεχομένων) με τη μορφή ακίνητου υπολειμματικού κλάσματος. (Kabata-Pendias and Pendias 1999).

**Μία θετική σχέση μεταξύ του χρωμίου και του κοκκομετρικού κλάσματος στα εδάφη είχε ως αποτέλεσμα μια υψηλότερη συγκέντρωση χρωμίου στα λασπώδη εδάφη από ότι στα αμμώδη.** Τα αμμώδη και τα ελαφρώς λασπώδη περιέχουν χρώμιο που κυμαίνεται μεταξύ 2-350mg kg<sup>-1</sup>, ενώ στα πολύ λασπώδη και αργιλώδη εδάφη οι τιμές σε χρώμιο κυμαίνονται στα 20-1100 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Τα σουηδικά καλλιεργήσιμα εδάφη περιέχουν χρώμιο σε ποσοστά που κυμαίνονται από 3-50 mg kg<sup>-1</sup>, με μία μέση τιμή 22 mg kg<sup>-1</sup> (Eriksson 2001 A). Η μέση τιμή σε περιεχόμενα χρωμίου στα αγροτικά εδάφη της Ιαπωνίας ποικίλλουν από 56 έως 70 mg kg<sup>-1</sup> στα όρη Andosols και Acrisols, αντίστοιχα. (Takeda et al.2004).

Η απίστευτα υψηλή ποικιλία των οξειδωτικών καταστάσεων του χρωμίου επιτρέπει τον

σηματισμό περίπλοκων κατιονικών και ανιονικών δομών, καθώς και το σχηματισμό οργανικών συμπλόκων. Οι φυσικές ενώσεις χρωμίου φέρουν κύρια σθένη +3 (χρωμικό) και +6 (χρωμικό άλας). Υψηλής οξειδωσης μορφές χρωμίου είναι πολύ πιο κινητικές από τα είδη ενώσεων με  $\text{Cr}^{+3}$ , ιδιαίτερα υπό πολύ όξινες και αλκαλικές μετρήσεις pH (απεικόνιση II-6.1). Κινητικά σύμπλοκα ιόντα (ευδιάλυτα) στο εδαφικό περιβάλλον είναι :  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{CrO}^{2-}_4$ ,  $\text{HCrO}^{2-}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^-_4$ ,  $\text{Cr}(\text{CO}_3)^{3-}_3$  (Kabata-Pendias and Sadurski 2004). Αντιθέτως η μορφή  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})^{3+}_6$ , θεωρείται σχετικά αδρανής εξαιτίας της αργής ανταλλαγής με ενυδατικό παράγοντα (Raspor 2004). Επιπρόσθετα, το χρώμιο παρουσιάζει μία μεγάλη δυνατότητα να σχηματίζει ποικίλα οργανικά σύμπλοκα. Έτσι, ιοντικές μορφές χρωμίου είναι πολύ επιρρεπείς σε διεργασίες οξειδοαναγωγής που κυριαρχούν στη συμπεριφορά αυτού του μετάλλου στο έδαφος. (Barlett 1999). **Το pH του εδάφους επηρεάζει το είδος του χρωμίου. Σε αμόλυντα (παρθένα) εδάφη σε ουδέτερο pH, το χρώμιο είναι ελαφρώς κινητικό και γι αυτό το λόγο δεν είναι διαθέσιμο στα φυτά τα οποία ενδέχεται να εμφανίσουν θρεπτικές ελλείψεις.** Ωστόσο, αρκετοί εδαφικοί παράγοντες, και ιδιαιτέρως οργανικές ουσίες έχουν ουσιώδη αντίκτυπο στις διάφορες χρωμικές μορφές και στη συμπεριφορά τους. Το pH του εδάφους επηρεάζει επίσης τα είδη του χρωμίου και την διαλυτότητα τους. Όπως παρατήρησε ο Al -Bassam (vide Kabata-Pendias and Pendias 2001), υπό την ίδια δυνατότητα οξειδοαναγωγής (500 mV), ότι το  $\text{Cr}^{3+}$  κυριαρχεί σε pH 5, το  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , σχηματίστηκε μεταξύ pH 5 και 7, και το  $\text{CrO}^{2-}_4$  παρουσιάστηκε σε pH >7. Η γρήγορη αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου σχετίζεται στενά με την οξειδοαναγωγή του σιδήρου και του μαγγανίου στα εδάφη ( James et al. 1997; Geelhoed et al.2003). Η αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  μπορεί να οδηγήσει σε δύο γενικούς τύπους προϊόντων: ευδιάλυτο  $\text{Cr}^{3+}$ -οργανικές ενώσεις ή ιζήματα υδροξειδίου του χρωμίου,  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_3$  (Fendorf et al. 2004). Ωστόσο, η βιολογική αναγωγή ή η αναγωγή από οργανικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν ευδιάλυτα  $\text{Cr}^{3+}$ - οργανικά σύμπλοκα. Ο βιογενής  $\text{Fe}^{2+}$ , έχει επίσης ανάμειξη στην αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$ . Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας οξειδωτικών καταστάσεων του χρωμίου, αυτό το μέταλλο χρησιμοποιείται για την τυποποιημένη μέθοδο ποιοτικής ανάλυσης του εδάφους προκειμένου να φανεί η οξειδωτική δυνατότητα του εδάφους. (Barlett 1999).

Η απορρόφηση του εδάφους σε χρώμιο σχετίζεται πρωταρχικά με τα περιεχόμενά του σε άργιλο, και σε μικρότερο ποσοστό με τα περιεχόμενά του σε υδροξείδια σιδήρου καθώς και με την εδαφική οργανική ύλη (SOM). Το αντίκτυπο της οργανικής ύλης του εδάφους ( SOM), στην μετατροπή, και ιδιαίτερα την αναγωγή του χρωμίου ( ιδίως το  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$ ) είναι υψηλής περιβαλλοντολογικής σημασίας, και έχει μελετηθεί εκτεταμένα (Barlett 1999; Barnhart 1997; Wittbrodt and Palmer 1996). Οι James et al (1997) και ο James (2001) **περιέγραψαν το ισοζύγιο ανταλλαγής  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  ως μια ταλαντωμένη «τραμπάλα» με το διαθέσιμο μαγγάνιο και οργανική ύλη, όπου το εδαφικό pH λειτουργεί ως μία κυρίαρχη μεταβλητή η οποία βοηθά να ξεκινήσει η οξειδωτική δραστηριότητα του οξειδίου του μαγγανίου ενάντια στις αναγωγικές ιδιότητες της οργανικής ύλης και άλλων ενώσεων ( για παράδειγμα Fe,S).** Αυτοί οι συγγραφείς επίσης περιέγραψαν την ποικιλία των ιόντων χρωμίου όπως αυτή προκαλείται από την οξειδοαναγωγική δυναμική των εδαφών που έχουν τροποποιηθεί με διάφορα απορρίμματα, ιδιαίτερα όσα περιέχουν οργανική ύλη.

Υπό συνθήκες οξειδωσης το  $\text{Cr}^{6+}$  στο έδαφος παρουσιάζεται κυρίως ως  $\text{CrO}^{2-}_4$  και  $\text{HCrO}^-_4$  ( James et al. 1997 ). Υπό ουδέτερες εδαφικές συνθήκες η ενδεχόμενη οξειδωση χρωμίου βρίσκεται σε άμεσο συσχετισμό με τα περιεχόμενα οξειδίων του μαγγανίου ( Chung και Sa 2001 ). Η τύρφη καταδεικνύει μια υψηλή δυνατότητα απορρόφησης χρωμίου, σε κλίμακα τιμών που κυμαίνεται από 24.250 έως 52.800 mg kg<sup>-1</sup>, και δεσμεύει αυτό το μέταλλο κυρίως ως ένα αδιάλυτο μεταλλικό οργανικό σύμπλοκο ( Kyziol 2004 ).

Μορφές και μετασχηματισμοί του χρωμίου στο έδαφος παρουσιάζουν μεγάλες επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία. Για αυτό ο προσδιορισμός του χρωμίου στα εδάφη και η

διαλυτότητα των εδαφών που έχουν μολυνθεί με χρώμιο έχει μελετηθεί εκτεταμένα ( Barnhart 1997; Rudel et al. 2001 ). Η μετατροπή των ειδών χρωμίου σε εδάφη μπορεί να είναι σχετικά γρήγορη και σημαντική. Οι Dudka et al. ( 1993 ), έδειξαν, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του Tessier ( Tessier et al.1979 ), ότι η οργανική ύλη που προστίθεται ως λυματολάσπη στο έδαφος ( λασπώδης άμμος, pH 6,1 ) προκάλεσε μεγάλη ποικιλία στα είδη ενώσεων χρωμίου: ανταλλάξιμες μορφές αυξήθηκαν από 8 σε 52%, και μορφές που δεσμεύονται με οργανική ύλη αυξήθηκαν από 9 σε 31% των ολικών περιεχομένων χρωμίου.

**Τέτοιες συγκεντρώσεις κινητικών μορφών χρωμίου μπορεί να είναι τοξικές σε φυτείες δημητριακών και σιτηρών.** Σε εδάφη με υψηλή μόλυνση σε χρώμιο στο Μεξικό, τα ολικά περιεχόμενα χρωμίου στο επιφανειακό στρώμα κυμαίνονταν μεταξύ 807 και 12.960 mg kg<sup>-1</sup> και βρίσκονται συγκεντρωμένα κυρίως σε δύο κλάσματα, ανάγωγα ένυδρα οξειδία σιδήρου-μαγγανίου και οξειδωτικά σουλφίδια και οργανικές φάσεις ( Armienta et al. 1996 ).

Σε υπερβασικά εδάφη, όπου ένα μεγάλο μέρος του χρωμίου παρουσιάζεται κυρίως σε αδιάλυτες φάσεις, το χρώμιο ήταν παρόν στο εδαφικό διάλυμα, υπό φυσική βλάστηση σε κλίμακα από 2,7-10 μg l<sup>-1</sup>, ενώ υπό καλλιεργήσιμη βλάστηση, εξαιτίας των επιδράσεων από φωσφορικά λιπάσματα, οι συγκεντρώσεις του έφτασαν έως και 700 μg l<sup>-1</sup> ( Becquer et al. 2003 ).

Το ευκόλως διαλυμένο Cr<sup>6+</sup> στα εδάφη είναι τοξικό και για τα φυτά και για τα ζώα.

Οι τοξικές επιδράσεις ωστόσο εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις εδαφικές ιδιότητες, και ιδιαίτερα από τη δομή ( υφή, σύσταση εδάφους ) του εδάφους και το pH. **Η δραστηριότητα των μικροβιακών ενζύμων του εδάφους μειώνεται υπό αυξημένα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος και η δραστηριότητα αφυδρογόνωσης και οι διαδικασίες νιτροποίησης είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες** ( Pacha 1989; Rudel et al. 2001 ). Εξασθενείς ενώσεις χρωμίου παρουσιάζουν μια ισχυρά μεταλλαξιογόνο επίδραση στο βάκιλο του είδους *Bacillus subtilis*, ενώ ενώσεις με Cr<sup>3+</sup> είναι ελαφριά μεταλλαξιογόνες για αυτό το είδος μικροβίου ( Pacha και Galimska-Styra 1988 ). Η ανταπόκριση των βακτηρίων του εδάφους στο Cr<sup>3+</sup>, είναι εξαρτώμενη από το είδος του μικροβίου, αυτό σημαίνει ότι ενώ είδη των γενών *Rhizobium* και *Bradyrhizobium* δεν ανέχονται καθόλου το Cr<sup>3+</sup>, η ανάπτυξη άλλων βακτηρίων του εδάφους διεγείρεται από συγκεντρώσεις ( 0,2-5 mg l<sup>-1</sup> ) του Cr<sup>3+</sup> ( Wyszowska και Kucharski 2004 ).

**Εδαφική μόλυνση και αποκατάσταση.** Το περιεχόμενο χρωμίου στα επιφανειακά εδάφη είναι γνωστό ότι είναι αυξημένο εξαιτίας της μόλυνσης από διάφορες πηγές, από τις οποίες οι κυριότερες είναι η μόλυνση COPR, οι χρωστικές και τα απόβλητα από τη βυρσοδεψία και τη δερματοουργία καθώς και τα αστικά απόβλητα. Πολλές μελέτες έχουν πρόσφατα διεξαχθεί ώστε να κατανοηθεί το περιβαλλοντολογικό πρόβλημα που δημιουργείται εξαιτίας της μόλυνσης από χρώμιο και η αποτελεσματικότητα των μεθόδων αποκατάστασης της γης που έχει μολυνθεί από χρώμιο ( Farmer et al. 1999; Geelhoed et al. 2003; Hiller et al. 2003 ).

Η γη που έχει μολυνθεί από COPR ( εκατομμύρια τόνοι από COPR στο παρελθόν αποτέθηκαν σε εδάφη γύρω από βιομηχανίες χρωμίου ) τελευταία έχει γίνει ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ζήτημα.

Αστικά και βιομηχανικά λύματα από διάφορες πηγές μπορεί να περιέχουν αυξημένα ποσά χρωμίου έως και 10 200mg kg l<sup>-1</sup>, με μέση τιμή 1993 mg kg l<sup>-1</sup> (Majan et al. 2001) Τα περιεχόμενά του χρωμίου στη λυματολάσπη (κυρίως αστικά λύματα) που έχουν εφαρμοστεί σε αγροτικά εδάφη συνήθως ποικίλλουν μεταξύ 100 και 200 mg kg l<sup>-1</sup>. Τα ποσοστά εναπόθεσης χρωμίου σε αγροτικά εδάφη έχουν υπολογιστεί ως 0.5-46 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, με την χαμηλότερη τιμή στην Φινλανδία και την υψηλότερη στην Ιταλία(Nicholson et al. 2003). Όπως εκτιμάται από αυτούς τους συγγραφείς, η ολική ετήσια εναπόθεση χρωμίου στην αγροτική γη της Αγγλίας και της Ουαλίας το 2000 ήταν 327t από τα οποία τα 126t προέρχονταν από ανόργανα λιπάσματα (κυρίως φωσφόρου),83t από ατμοσφαιρική εναπόθεση και τα 78t από λυματολάσπη.

Τα επιφανειακά εδάφη γύρω από βιομηχανίες που ασχολούνται με ηλεκτρόλυση στην Πορτογαλία περιέχουν χρώμιο έως και  $27\ 132\ \text{mg kg}^{-1}$ , με μέση τιμή τα  $1000\ \text{mg kg}^{-1}$  (Morgado et al. 2001). Σε παγκόσμια κλίμακα, τα απορρίμματα εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο μπορεί να συνεισφέρουν στη μόλυνση τα μέγιστα, και είναι ένοχα για περίπου το 51 % της ολικής απελευθέρωσης χρωμίου στο έδαφος. Η απόρριψη της ανθρακικής τέφρας και της τέφρας του πυθμένα συνεισφέρουν πάνω από το 30% του χρωμίου στο έδαφος (Nriagu and Pacyna 1998).

Οι φάρμες με εδάφη τροποποιημένα με λυματολάσπη ενδέχεται να είναι εμπλουτισμένες με χρώμιο, ιδιαίτερα γιατί το χρώμιο συνήθως συσσωρεύεται στο λεπτό επιφανειακό στρώμα των εδαφών. Το χρώμιο όπως όλα τα κατιόντα των μικρό στοιχείων, δεν είναι κατανεμημένο ομοιόμορφα στα εδάφη αλλά πιθανότατα είναι συγκεντρωμένο σε κονδύλους και σε συμπυκνωμένες μάζες. Κόνδυλοι που αφαιρέθηκαν από εδάφη μολυσμένα με COPR κοντά στη Γλασκώβη, στη Σκωτία, περιέχουν αυξημένα επίπεδα χρωμίου μεταξύ  $14\ 700$  και  $36\ 400\ \text{mg kg}^{-1}$ , ενώ η μέση τιμή για το ολικό επιφανειακό εδαφικό στρώμα είναι  $16\ 200\ \text{mg Cr kg}^{-1}$  (Farmer et al. 1999)

Ο βασικός λόγος για τον οποίο γίνεται αποκατάσταση εδαφών μολυσμένων από το χρώμιο είναι η εύκολη μετατροπή του από  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Και τα δύο είδη χρωμίου βρίσκονται σε φορτία COPR, τα οποία έχουν pH μεταξύ 11 και 12, και σχετίζονται άμεσα με ποικίλες ορυκτολογικές φάσεις. Τα περισσότερα ορυκτά, για παράδειγμα ανθρακικά ορυκτά, οξειδία και πυριτικά ορυκτά δείχνουν μια ισχυρή δυνατότητα να «φιλοξενήσουν» συγκεκριμένες ποσότητες χρωμίου. Εξαιτίας συγκεκριμένων ιδιοτήτων του φορτίου COPR, τα σουλφίδια του σιδήρου φαίνεται να μην είναι αρκετά δραστικά ώστε να ανάγουν το  $\text{Cr}^{6+}$  (Hiller et al. 2003). Οι Geelhoed et al. (2001 και 2003), έχουν τονίσει ότι περιοχές μολυσμένες με Cr πρέπει να μελετηθούν για να αξιολογηθούν οι κατάλληλες διεργασίες αποκατάστασης που είναι σχεδιασμένες αξιοποιώντας το μοντέλο ORCHESTRA-CHROMIUM, που βασίζεται στη χημική ισορροπία και στις αντιδράσεις καθίζησης/διάλυσης διαφόρων φάσεων των μετάλλων.

Μερικές πρόσφατες έρευνες έχουν εστιάσει στην επίδραση των οργανικών ενώσεων στην αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  σε  $\text{Cr}^{3+}$ . Οι Tzou et al. (2003) ανέφεραν ότι στα επιφανειακά εδάφη αυτή η αναγωγή επιταχύνεται πολύ, ακόμα και όταν διατίθεται τεχνική πηγή φωτός, ενώ οι Tokunaga et al. (2003) επισήμαναν μια αυξημένη αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  που οφείλεται σε μικροβιακές δραστηριότητες μετά την προσθήκη οργανικού άνθρακα σε ισχυρά μολυσμένα εδάφη. Οι Alcantara και Camargo (2004) ανέφεραν μια αυξημένη κινητικότητα του χρωμίου στον εδαφικό ορίζοντα A, πιθανό εξαιτίας του σχηματισμού ευδιάλυτων ενώσεων με φουλβικά οξέα.

Ποικίλες διεργασίες αποκατάστασης έχουν εφαρμοστεί με διαφορετικά αποτελέσματα βασιζόμενα στις γεωχημικές συνθήκες των μολυσμένων με χρώμιο περιοχών. Μερικές από τις διεργασίες αποκατάστασης έχουν ως ακολούθως:

- Η ακινητοποίηση του χρωμίου χρησιμοποιώντας υλικά υψηλής απορροφητικότητας, για παράδειγμα σμηκτικούς αργίλους, άνθρακα, ενεργό άνθρακα (ή άλλες απορροφητικές ουσίες)
- Αφαίρεση του χρωμίου με τεχνικές ηλεκτροκινητικής
- Αναγωγή του  $\text{Cr}^{6+}$  με σουλφίδια του σιδήρου και /ή με τη χρήση σουλφο-αναγωγικών βιοφίλμ βακτηριδίων
- Φυτοαποκατάσταση

Η καταλληλότητα των μεθόδων φυτοεξυγίανσης είναι περιορισμένη επειδή ο παράγοντας SPTF (παράγοντας μεταφοράς ουσίας από το έδαφος στο φυτό) για το χρώμιο είναι σχετικά χαμηλός και ποικίλλει για τα βοτανώδη φυτά από 0.1 έως 0.6 (Bylinska 1993) και το χρώμιο είναι γνωστό ότι συγκεντρώνεται κυρίως στις ρίζες. Η προσθήκη οργανικών

υποκαταστατών ( για παράδειγμα πικολινικού οξέος) μπορεί να προάγει την φυτοδιαθεσιμότητα του χρωμίου , όπως έχει αναφερθεί από τους Simon et al. (1993) για ένα ραπανάκι που αποτελεί ζωοτροφή.

Τα καθιερωμένα επίπεδα που έχουν τεθεί από κανονισμούς , για το χρώμιο στα εδάφη των ΗΠΑ έχουν βασιστεί στην έκθεση σε χρώμιο κατά την εισπνοή και την κατάποση και κυμαίνονται από 50 έως 10 000 mg kg<sup>-1</sup> (Proctor et al 1997).

#### 2.5.4. NEPO

Η παγκόσμια μέση τιμή για το χρώμιο στα ωκεάνια ύδατα δίνεται στα 0.3 μg l<sup>-1</sup> (Reimann και Caritat 1998) . Ο Nozaki (2005) ανέφερε, μετά τον Nakayama, τη μέση τιμή των ακόλουθων συγκεντρώσεων στο Βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό :Cr<sup>6+</sup> (0.21 μg kg<sup>-1</sup>), και Cr<sup>3+</sup> ( 0.002 μg kg<sup>-1</sup>).

Τα περιεχόμενα χρωμίου σε σωματιδιακή ύλη της Βαλτικής θάλασσας ποικίλουν από 0.3 σε 185 mg kg<sup>-1</sup>, με τη χαμηλότερη τιμή στην νοτιότερη Βαλτική και την υψηλότερη τιμή στη Σουηδική ακτή (Szefer 2002a). Η εκτιμώμενη ολική εναπόθεση του Cr στη Βαλτική θάλασσα είναι σχετικά υψηλή, και ο Matschullat (1997) υπολόγισε αυτή ως 540 t yr<sup>-1</sup>, από τα οποία το 46% είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

Η μέση τιμή των περιεχομένων χρωμίου στα παγκόσμια ύδατα των ποταμών δίνεται ως 0.7 μg l<sup>-1</sup>, με την κλίμακα να κυμαίνεται από 0.04-1.3 μg l<sup>-1</sup> (Πίνακας II-6.2). Οι μέσες τιμές για το χρώμιο στα ύδατα των ποταμών που διασχίζουν την ανατολική πλευρά του Ηνωμένου Βασιλείου κυμαίνονται από 0.4 έως 6.9 μg l<sup>-1</sup>, φτάνοντας τη συγκέντρωση των 46.8 μg l<sup>-1</sup>, σε ποτάμια μολυσμένα από βιομηχανική μόλυνση (Neal et al. 2003).

Η χημική κινητικότητα του χρωμίου κατά τη διάβρωση και τη μεταφορά είναι σχετικά χαμηλή, και υπολογίζεται περίπου σε ποσοστό 0.02 Cw/Cc (Gaillardet et al. 2003) , δείχνοντας μία χαμηλή γεωχημική κινητικότητα του μετάλλου. Το χρώμιο δεν εμφανίζεται στην υδρόσφαιρα με τις πιο κινητικές του μορφές για μεγάλες χρονικές περιόδους ,ωστόσο μόλις βρεθεί σε θαλάσσια ύδατα, ο χρόνος παραμονής του εκτιμάται περί τα 10<sup>4</sup> έτη. Το χρώμιο συναντάται στους ωκεανούς σε δύο ιοντικές μορφές , το Cr<sup>6+</sup> και το Cr<sup>3+</sup> αλλά κυρίως εμφανίζεται στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση ως CrO<sup>2-</sup><sub>4</sub>.

ο εξασθενές χρώμιο στα υπόγεια ύδατα ενδέχεται να δεσμευτεί σε οργανικά στρώματα (Konel et al. 2004) . Υπό φυσικές συνθήκες στα επιφανειακά ύδατα, υδατικά/ενυδατικά σύμπλοκα του Cr<sup>3+</sup> είναι κυρίαρχα , αν και ποικίλα άλλα σύμπλοκα με οργανική ύλη μπορεί να παρουσιαστούν. Επίσης μπορεί να εμφανιστεί στα επιφανειακά ύδατα σε ιοντική μορφή όπως CrO<sup>2-</sup><sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sup>2-</sup><sub>7</sub>, CrOH<sup>2+</sup>, και Cr<sup>3+</sup> (Witezak and Adameczyk 1995).

Ο προσδιορισμός του χρωμίου σε υγρά λύματα διαφέρει πολύ αφού οργανικοί και ανόργανοι υποκαταστάτες καθορίζουν τις μορφές του. Το εξασθενές χρώμιο κυριαρχεί σε λύματα από βιομηχανίες μεταλλουργικές, πυρίμαχων κατασκευών και παρασκευών χρωστικών ουσιών, ενώ το τρισθενές χρώμιο ενδέχεται να είναι παρών σε υγρά λύματα από βυρσοδεψία, υφαντουργεία και βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Kotas and Stasicka 2000). Ο Szefer (2002b) αναφέρει ότι η Βαλτική θάλασσα συσσωρεύει 540t Cr yr<sup>-1</sup>, 47% το οποίο προέρχεται από ανθρωπογενή μόλυνση. Εκτιμάται ότι η επιμετάλλωση με ηλεκτρολυτικές διεργασίες, οι βιομηχανίες βυρσοδεψίας και οι βιομηχανίες υφαντουργίας απελευθερώνουν ιδιαίτερα τεράστια ποσά χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα (ATSDR 2002a).

Οι Farmer et al.(2002) ανέφεραν ότι οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα υπόγεια ύδατα από τη γειτνίαση με μεταλλεύματα χρωμίου έφταναν έως 91 mg l<sup>-1</sup> και σε αυτές τις συγκεντρώσεις κυριαρχούσε η μορφή του εξασθενούς χρωμίου, ως CrO<sup>2-</sup><sub>4</sub>. Ωστόσο ,παρουσία οργανικής(χουμικής)ύλης πιθανό να δημιουργηθεί ευδιάλυτο Cr<sup>3+</sup>- χουμικά σύμπλοκα ή καθιζάνων ως αδιάλυτο Cr(OH)<sub>3</sub>. Έτσι, η προσθήκη οργανικής ύλης ίσως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση θαλάσσιων περιοχών που έχουν μολυνθεί με χρώμιο.



Συγκεντρώσεις χρωμίου στα υπόγεια ύδατα σε ένα εργαστήριο (Idaho State), όπου το χρώμιο χρησιμοποιούνταν ως αναστολέας διάβρωσης, κυμαίνονται από <1 έως 280  $\mu\text{g l}^{-1}$  (ATSDR 2002a).

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό στο Ηνωμένο Βασίλειο αναφέρεται ότι κυμαίνονται από 0.4 έως 8  $\mu\text{g l}^{-1}$ , με μέση τιμή 1.8  $\mu\text{g l}^{-1}$  (ATSDR 2002a). Τα οριακά επίπεδα έκθεσης σε χρώμιο που εξασφαλίζουν την υγεία είναι 50  $\mu\text{g Cr l}^{-1}$  (WHO2004).

Δείγματα από βρόχινο νερό συλλεγμένο στην Σουηδία κατά το έτος 1999 περιείχαν χρώμιο που κυμαίνονταν από 0.08- 0.38  $\mu\text{g l}^{-1}$ , με μέση τιμή 0.23  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Eriksson 2001a). Συγκεντρώσεις χρωμίου σε βρόχινο νερό γύρω από τη λεκάνη της Βαλτικής θάλασσας κυμαίνονται μεταξύ 1.6 και 20  $\mu\text{g l}^{-1}$ , όντας οι υψηλότερες στη Βόρεια θάλασσα (Szefer 2002a).

**Υδρόβιοι οργανισμοί.** Το χρώμιο εμφανίζεται στους ιστούς όλων των θαλάσσιων ζώων, και η υψηλότερή του συγκέντρωση αναφέρθηκε από τον Lande (vide Szefer 2002a) ότι είναι 2  $\text{mg kg}^{-1}$  FW στον βακαλάο (*Gadus aeglefinus*), και 20  $\text{mg kg}^{-1}$  στον μαλακό ιστό μυδιών στην Βαλτική θάλασσα. Τα περιεχόμενα χρωμίου στα φύκια της Βαλτικής θάλασσας κυμαίνονται από 0.1 έως 15  $\text{mg kg}^{-1}$  (Szefer 2002a). Μερικά φυτά που είναι βυθισμένα στο νερό (για παράδειγμα *Vallisneria spiralis*) μπορούν να συσσωρεύσουν υπερβολικά υψηλά ποσά χρωμίου, πάνω από 1 000  $\text{mg kg}^{-1}$ , και έχουν προταθεί για την βιοαποκατάσταση από απόβλητα βυρσοδεψίας (Sinha et al. 2002). Ο Trojanowska (2003) ανέφερε μια στενή σχέση μεταξύ του χρωμίου που βρίσκεται στις ρίζες του *Phragmites communis* (μακρόφυτο) και του χρωμίου στα ιζήματα του πυθμένα που έχουν μολυνθεί από απόβλητα βυρσοδεψίας.

Μερικά θαλάσσια ασπόνδυλα (για παράδειγμα τα χιτωνοφόρα και τα καβούρια) μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου, περίπου 1 000  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Η τοξικότητα του  $\text{Cr}^{6+}$  προς τα ψάρια είναι υψηλή και έχει αντίκτυπο σε κάποιες ενζυμικές δραστηριότητες. Η τοξικότητα ωστόσο, εξαρτάται και από άλλους παράγοντες κυρίως το pH του νερού.

### 2.5.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η μέση τιμή του χρωμίου στον αέρα κυμαίνεται από 0.5 έως 0.6  $\text{ng m}^{-3}$  σε απομονωμένες περιοχές και σε 40  $\text{ng m}^{-3}$  σε μολυσμένες περιοχές (Reimann and Caritat 1998). Ωστόσο, το χρώμιο στην ατμόσφαιρα ποικίλει πολύ από 0.003 πάνω από το Νότιο Πόλο σε πάνω από 1 000 σε βιομηχανικές περιοχές (πίνακας II-6.2). Η ροή της ηπειρωτικής σκόνης είναι η κύρια φυσική πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα. Ανθρωπογενείς πηγές, κυρίως από εκπομπές από τις βιομηχανίες μετάλλων και από την καύση των καυσίμων, συνεισφέρουν πάνω από το 70% του χρωμίου στην ατμόσφαιρα. Η ολική ατμοσφαιρική συγκέντρωση χρωμίου στις ΗΠΑ είναι < 10  $\text{ng m}^{-3}$  στην επαρχία και 10-30  $\text{ng m}^{-3}$  στην πόλη. Το υψηλότερο επίπεδο χρωμίου στον περιβάλλοντα αέρα που δειγματίστηκε κατά την περίοδο 1978-1982 σε μία περιοχή βιομηχανίας χρωμίου στην Πολιτεία του Texas ήταν 5 500  $\text{ng m}^{-3}$  (ATSDR 2002a). Η παγκόσμια εκπομπή χρωμίου κατά τη διάρκεια του 1990 υπολογίστηκε στα 30 kt, από τα οποία τα περισσότερα προήλθαν από χυτήρια μετάλλων.

Στην ατμόσφαιρα, το  $\text{Cr}^{6+}$  μπορεί να αναχθεί σε  $\text{Cr}^{3+}$  από διάφορες ενώσεις των  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , και  $\text{As}^{2+}$ . Αντίστροφα, το  $\text{Cr}^{3+}$  μπορεί να οξειδωθεί σε  $\text{Cr}^{6+}$  παρουσία τουλάχιστον 1% οξειδίου του μαγγανίου (ATSDR 2002a).

Η ατμοσφαιρική απόθεση χρωμίου στην αγροτική γη το 1990 εκτιμήθηκε ως μέση τιμή (σε  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ ) ακολούθως: 8.7 στην Αγγλία και στην Ουαλία, 3.5 στην Γερμανία, και 27.8 στην Νέα Ζηλανδία (Alloway et al. 1999; Gray et al. 2003). Ωστόσο, προγενέστερη εναπόθεση χρωμίου στο Ηνωμένο Βασίλειο εκτιμήθηκε στα 610  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (Cawse 1987). Πρόσφατα, η υγρή εναπόθεση του χρωμίου στη Σουηδία υπολογίστηκε ότι είναι 2.5  $\text{g ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$  (Eriksson 2001a).

## 2.5.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Τα περιεχόμενα χρωμίου στον ιστό των θηλαστικών ποικίλει μεταξύ 30 και 290  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , με τις υψηλότερες τιμές στο δέρμα και τις χαμηλότερες στο συκώτι και την καρδιά (Jorgensen 2000). Οι συγκεντρώσεις του στον μαλακό ιστό των ανθρώπων κυμαίνεται από 5 έως 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , στους μύες και τους πνεύμονες, αντίστοιχα (Li 2000). Τα φυσιολογικά ενδογενή επίπεδα χρωμίου για τον πληθυσμό των ΗΠΑ έχουν αναφερθεί στα 0.01-0.17  $\mu\text{g l}^{-1}$  στον ορό του αίματος, 0.24-1.8 στα ούρα, και 234  $\mu\text{g kg}^{-1}$  στα μαλλιά (ATSDR 2002a). Για εργάτες που έχουν εκτεθεί σε  $\text{Cr}^{6+}$ , το μέσο επίπεδο συγκέντρωσης χρωμίου στα υγρά του σώματος αυξάνεται σημαντικά. Τα ποσά χρωμίου στα ανθρώπινα όργανα μειώνονται με την ηλικία, ιδιαίτερα στο συκώτι, ενώ η συγκέντρωσή του στους πνεύμονες ενδέχεται να αυξηθεί παράλληλα με την ηλικία. Η συγκέντρωση χρωμίου στο ανθρώπινο γάλα ποικίλλει ιδιαίτερα, και κυμαίνεται μεταξύ 0.4-80  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Αυτό αποδίδεται στις διάφορες διατροφικές συνήθειες αλλά και σε γενετικούς παράγοντες (Stoecker 2004).

**Το χρώμιο είναι ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό στοιχείο για το φυσιολογικό μεταβολισμό της ενέργειας στους ανθρώπους και στα ζώα.** Έχει αναφερθεί ότι ελέγχει το μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων. Αποτελεί τμήμα του παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (GTF) και εμφανίζεται να επηρεάζει μερικά ένζυμα που ρυθμίζουν τη σύνθεση της χοληστερόλης. Έχουν παρατηρηθεί οι ευεργετικές επιδράσεις του χρωμίου στα κλάσματα της χοληστερόλης και στα ποσοστά των LDL και HDL (χαμηλής και υψηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνες). Αν και η σοβαρή έλλειψη χρωμίου είναι σπάνια, η οριακή έλλειψη χρωμίου είναι κοινή και τα αποτελέσματά της είναι τα ακόλουθα:

- Αυξημένα επίπεδα χοληστερίνης
- Υψηλά επίπεδα σακχάρου στο αίμα
- Δυσλειτουργία στεφανιαίας αρτηρίας
- Μερικές αλλαγές στις αρτηρίες
- Μερικές ανωμαλίες της νευρικής διέγερσης των άκρων

Ωστόσο, το  $\text{Cr}^{6+}$  ασκεί τοξικές επιδράσεις και η έκθεση κάθε τύπου (από το στόμα, δερματικά και με την εισπνοή) σε υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου είναι επιβλαβείς (ATSDR 2002a). Οι μηχανισμοί με τους οποίους πυροδοτείται ο καρκίνος από το  $\text{Cr}^{6+}$  είναι αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών (Anderson 1997; Klein 1996; Stoecker 2004). Οι υπερβολικές δόσεις χρωμίου μπορεί να οδηγήσουν σε ηπατική και νεφρική ανεπάρκεια, αναιμία, βλάβη των μυών και ανωμαλίες στη πήξη του αίματος. Εισπνεόμενη υπερβολική ποσότητα ενώσεων του χρωμίου μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο του πνεύμονα, ρινικό καρκίνο και πιθανό καρκίνο του στομάχου (ATSDR 2002a). Επίσης η έκθεση σε ενώσεις χρωμίου μπορεί να προκαλέσει δερματικές αλλεργίες και άσθμα.

Οι τοξικές επιδράσεις σε ανθρώπους και τα όρια επαγγελματικής έκθεσης (OELs) για το  $\text{Cr}^{6+}$  έχουν αναφερθεί από τον Cross et al. (1997). Όταν οι ενώσεις χρωμίου στον αέρα δεν διαλύονται εύκολα το όριο έκθεσης μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο στα 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ωστόσο για TWA (μέσος όρος τιμών που σχετίζονται με το χρόνο και το βάρος της ουσίας) ασφαλή όρια προστασίας οι τιμές έχουν οριστεί στα 10-25  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Αυτοί οι συγγραφείς παρουσίασαν την εκτίμηση τους για το ποσοτικό ρίσκο που υπάρχει για ανάπτυξη καρκίνου στον πνεύμονα σχετιζόμενο με την έκθεση σε χρώμιο στην εργασία κατά τη διάρκεια ολόκληρης της επαγγελματικής ζωής του ανθρώπου και δήλωσαν ότι η θνησιμότητα από καρκίνο του πνεύμονα επηρεάζεται με προφανή τρόπο από την παρατεταμένη έκθεση σε χρώμιο.

Οι πρωταρχικές πηγές του διατροφικού χρωμίου είναι τα λαχανικά , ολικής αλέσεως δημητριακά και καρποί, (Πίνακας 2.5.4.) ακολούθως ο κρόκος του αυγού, η μαγιά μύρας το συκώτι και τα θαλασσινά (Stoecker 2004). Πρόσφατα, ένα διατροφικό συμπλήρωμα χρωμικών πικολινών το πικολινικό οξύ αποτελεί το πρωταρχικό φυσιολογικό χηλικοποιητή του ανθρώπινου σώματος) έχει προταθεί. Το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) και η γλουταθειόνη βρέθηκε ότι ανάγουν το Cr<sup>6+</sup> σε Cr<sup>3+</sup> και έτσι μπορεί να μειωθούν οι αρνητικές επιδράσεις από την υπέρβαση του Cr<sup>6+</sup> .

Αρκετές προφορικές μελέτες ανέφεραν ότι δεν υπήρχαν ενδείξεις τοξικότητας από Cr<sup>6+</sup> όταν χορηγήθηκε σε ποσότητες των 70 έως 100 mg kg<sup>-1</sup> στην διατροφή ή στο πόσιμο νερό (Cross et al. 1997). Στις ΗΠΑ η ημερήσια κατανάλωση χρωμίου από τους ενήλικες κυμαίνεται από 25-224 μg, με μέση τιμή τα 75 μg d<sup>-1</sup> (ATSDR 2002a). Ο Anderson από την άλλη εκτίμησε την ημερήσια κατανάλωση χρωμίου ανά πληθυσμό στις ΗΠΑ στα 50 μg d<sup>-1</sup> και κατέληξε ότι μπορεί να μην καλύπτει τις ανάγκες κάποιων οργανισμών .Αυτός ο συγγραφέας ανέφερε ότι η RDI εκτιμάται για τους ενήλικες στα 50-200 μg σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.5.4. Συγκέντρωση Cr σε βρώσιμα φυτά μg/kg (Kabata-Pendias and Pendias 1999, 2001, Eriksson 2001a, Czekala 1997, Bratakos et al. 2002, ATSDR 2002a).

Φυτό	Έυρος	Μέσος όρος
Σιτάρι	4 – 0,20	10
Κριθάρι	10 – 20	20
Βρώμη	40 – 600	90
Σίκαλη	40 – 90	60
Καρότα	50 – 210	130
Κρεμμύδι	20 – 240	160
Αραβόσιτος	220 – 290	-
Λάχανο	50 – 210	130
Πατάτες	20 – 50	40
Όσπρια	500 – 160	90
Μαρούλι	30 – 60	50
Σπανάκι	69 – 110	80
Αγγούρι	60 – 90	70
Ντομάτα	70 -130	90
Μήλο	10 – 100	80
Λεμόνι	30 – 50	40
Φουντούκια	90 – 240	160
Αμύγδαλα	80 -150	110

Το επιτρεπτό όριο για το χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι τα 0.05 μg l<sup>-1</sup>, για την διατροφική πρόσληψη το όριο είναι τα 3μg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, και για την εισπνοή είναι τα 0.5-500 μg m<sup>-3</sup>, τιμές εξαρτώμενες από το είδος του χρωμίου, τις ενώσεις του και τον χρόνο έκθεσης σε αυτό (ATSDR 2002a).

Πίνακας 2.5.6. Επιτρεπτές συγκεντρώσεις πρόσληψης χρωμίου ανά ημέρα.  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

<b>Cr</b>			
<b>ΟΜΑΔΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ</b>	<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΧΡΩΜΙΟ</b>	<b>ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΕΣ ΛΗΨΕΙΣ</b>	<b>ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ</b>
ΒΡΕΦΗ ΠΑΙΔΙΑ 1 - 3 ΕΤΩΝ ΠΑΙΔΙΑ 4 – 8 ΕΤΩΝ ΓΥΝΑΙΚΕΣ ΑΝΔΡΕΣ	>50 $\mu\text{g d}^{-1}$ >50 $\mu\text{g d}^{-1}$	50 - 200 $\mu\text{g d}^{-1}$ 50 - 200 $\mu\text{g d}^{-1}$	50 $\mu\text{g}$ 50 $\mu\text{g}$

## 2.6. ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)

### 2.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μαγγάνιο είναι από τα ποιά άφθονα ιχνοστοιχεία στη λιθόσφαιρα. Η κοινή του εμφάνιση στα πετρώματα κυμαίνεται από 350 έως 2000  $\text{mg kg}^{-1}$  αλλά σχετίζεται και με υψηλότερες συγκεντρώσεις σε πυριτικά πετρώματα. Το μαγγνήσιο είναι μέλος της οικογένειας των μετάλλων και έχει στενή συσχέτιση με το σίδηρο (Fe) σε γεωχημικές διαδικασίες. Για αυτό και ο κύκλος του Mn ακολουθεί στενά αυτόν του σιδήρου (Fe)



Εικόνα 2.6 : Μαγγάνιο  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.6.1. Αφθονία του Mn στο περιβάλλον. Kabata-Pendias and Pen Reimann and Caritat (1998).

<b>Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα</b>	<b>Mn Μαγγάνιο</b>
<b>Φλοιός (mg /kg)</b>	716 - 1400
<b>Πυριγενή (mg /kg)</b>	
Mafic	850 - 2000
Όξινα	350 - 1200
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας (mg /kg)</b>	
Κάρβουνο	
Αιωρούμενη τέφρα	50 - 100
Αδιάλυτο πετρέλαιο	325 - 360
Βενζίνη	0,1 - 1 0,005 - <1
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα (mg /kg)</b>	
Αργιλώδη	
Αμμώδη	400 - 850
Ασβεστώδη	100 - 500 200 - 1000
<b>Εδάφη (mg /kg)</b>	
Ελαφρός αμμώδη	7 - 2000
Μετρίως πηλώδη και Ιλυώδη	50 - 9200
Βαρέως πηλώδη	100 - 3900
Ασβεστώδη	50 - 7750
Οργανικά	10 - 2200

<b>Νερό (µg /l)</b>	
Βροχή	-
Θάλασσα	0,2 - 0,4
Ποτάμι	0,02 - 130 a
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b>	
Αστικές/βιομηχανικές	50 - 900
Απομακρυσμένες περιοχές	0,004 - 0,02

σε ποικίλα γεωχημικά περιβάλλοντα.

Ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες, το Mn οξειδώνεται, τα οξείδια καταβυθίζονται και συγκεντρώνονται σε δευτερογενείς μορφές ορυκτών μαγγανίου, συχνά σε μορφές συμπηγμάτων η οξιδίων. Κάτω από τροπικές και υποτροπικές συνθήκες το Mn συγκεντρώνεται σε υπολειματικές εναποθέσεις ενώ κάτω από υγρά και ποιο ψυχρά κλίματα το Mn διηθείται από όξινα διαλύματα εκ των ιζημάτων και των εδαφών Gaillardet et al.(2003).

Έχει παρατηρηθεί πολύπλοκη συμπεριφορά στην διαδικασία καθήζησης κάτι που φαίνεται στις συσσωρεύσεις του μετάλλου σε διαφορετικά επίπεδα ιζημάτων. Πολυμεταλλικά συμπήγματα στη βαθιά θάλασσα είναι αποτέλεσμα των ιδιοτήτων του Mn. Το μαγγάνιο είναι το κυρίαρχο μέταλλο σε αυτούς τους σχηματισμούς και η συγκέντρωση του κοιμίνεται από 15 έως μέχρι και πάνω από 40% (Kotlinski 1999). **Η γέννηση των συμπηγμάτων αυτών δεν είναι πλήρως κατανοητή αλλά πρόσφατα η επιρροή μικροβίων και οργανικής ουσίας έχει αναγνωριστεί.** Η παρουσία του Mn

τόσο στα ιζήματα όσο και στα εδάφη σχετίζεται ισχυρά με μικροβιακή δραστηριότητα.

Η κατάσταση του Mn ποικίλει και σχετίζεται με γεωχημικές και βιολογικές διαδικασίες. Το πιο κοινό κατιόν είναι το Mn<sup>2+</sup> που πρόθυμα καταλαμβάνει τις θέσεις άλλων δισθενών κατιόντων (π.χ. Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Η πολύπλοκη ορυκτολογική και χημική συμπεριφορά του Mn και η συμμετοχή του σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πολλών οξειδίων και υδροξειδίων με ποικίλες ιδιότητες και σταθερότητα. Οι φυσικές ιδιότητες των ενώσεων και των ορυκτών, ειδικά το μικρό μέγεθος των κρυστάλων και οι μεγάλες άμορφες περιοχές έχουν σημαντικές γεωχημικές και πεδοχημικές επιπτώσεις.

#### Πίνακας 2.6.2. Ιδιότητες του Mn

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Mn Μαγγάνιο	25	54,9	179	7,44	+2	1244

Τα οξείδια του Mn όπως και του Fe είναι οι πιο άφθονες ενώσεις στην επιφάνεια της γης και εξυπηρετούν ως αναερόβιοι δέκτες ηλεκτρονίων στο μεταβολισμό των μικροβίων. Για αυτό και πρόσφατα αναγνωρίστηκε πως οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του Mn (Megonigal et al. 2003).

#### 2.6.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Η παγκόσμια παραγωγή του Mn το 2003 ήταν 24,35Mt (WMSY 2004). Τα μεταλλεύματα του Mn κατανέμονται ευρέως σε διάφορα γεωλογικά και κλιματικά περιβάλλοντα και

συγκεντρώνονται βασικά σε υπολειματικές εναποθέσεις σαν οξείδια και υδροξείδια και σπανιότερα ως ανθρακικά και πυριτικά άλατα.

Το μαγνήσιο χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία μετάλλου για ατσάλι και διάφορα κράματα, παρέχοντας σκληρότητα και ανθεκτικότητα και σαν αντιοξειδωτικό. Τα κράματα του Mn χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροβιομηχανία. Επίσης χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωστικών κεραμικών και γυαλιού. Το (MnSO<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται σαν λίπασμα και σαν συμπλήρωμα ζωοτροφών.

Από το 1970, το Mn χρησιμοποιείται στα κάυσιμα (σαν υποκατάστατο του Pb στα αμόλυβδα καύσιμα) με τη μορφή του οργανικού συμπλόκου MMT (methylocyclopentadienyl manganese tricarbonyl) το οποίο έχει εγκριθεί για χρήση από αρκετές χώρες. (Howe et al. 2004).

Το (K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται εδώ και καιρό ως οξειδωτικός καταλύτης σε χημικές διεργασίες, και για απολύμανση στην Ιατρική καθώς και στην κάθαρση διαφόρων νερών. Τέλος κάποια σύμπλοκα του Mn χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φαρμάκων.

### 2.6.3. ΕΛΑΦΟΣ

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε Mn έχουν μεγάλη ποικιλομορφία και κοιμούνται περίπου από 10 έως 9000mg kg<sup>-1</sup> (πίνακας 2.6.3.). Η παρέκλιση της περιεκτικότητας του Mn των επιφανειακών εδαφών σπάνια συσχετίζεται με την ταξινόμηση των εδαφών, αλλά έχει υψηλή θετική συσχέτιση με την περιεκτικότητα της αργίλου. Υψηλές περιεκτικότητες σε Mn όμως υπάρχουν σε εδάφη που προέρχονται από mafic rocks, σε εδάφη πλούσια σε Fe η/και πλούσια σε οργανική ουσία.

Τα συμπήγματα και διάφορα κolloειδή οξείδια του Mn καταδुकνύουν μεγάλη σχέση με την απορόφηση του Fe καθώς και με κάποιες μορφές κατιόντων η ανιόντων μορφών διαφόρων ιχνοστοιχείων. Επίσης εξ αιτίας των αναγωγικών και οξειδωτικών ιδιοτήτων των οξειδίων του Mn μπορεί να αυξηθεί η κινητικότητα διαφόρων μετάλλων κατώ υπό συγκεκριμένες εδαφολογικές συνθήκες, Έτσι διαφαίνεται ότι το Mn έχει ισχυρή σχέση με την κινητικότητα ανόργανων ρύπων. Το συνθετικό HMnO παρουσιάζει μια ισχυρή ιδιότητα να δεσμεύει διάφορα δισθενή κατιόντα όπως Ba, Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, και Zn, που είναι υπό την επίρροια οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και αντιδράσεων ανταλλαγής κατιόντων.

Πίνακας 2.6.3. Ιχνοστοιχεία που περιέχονται σε οξείδια του Mn (mg /Kg) (Kabata-Pendias και Pendias 2001, Bartlett 1999)

Στοιχείο	Mn οξείδια	Mn ορυκτά απο εδάφη	Mn ορυκτά από ιζήματα
<b>Mn(%)</b>	<b>0,4 - 50</b>	<b>78 - 60</b>	<b>28 - 60</b>
Ba	14 - 2300	32000 - 54000	110000 - 128000
Cd	8	-	-
Ce	720	-	-
Co	82 - 3000	4500 - 12000	140 - 12000
<b>Cr</b>	<b>14 - 120</b>	-	-
<b>Cu</b>	<b>2600</b>	-	<b>130 - 12600</b>
Li	-	300 - 700	2 - 53400
Mo	410	-	-
<b>Ni</b>	<b>40 - 4900</b>	<b>100 - 3400</b>	<b>120 - 10900</b>
<b>Pb</b>	<b>34 - 870</b>	-	-
V	88 - 440	-	-
<b>Zn</b>	<b>30 - 710</b>	-	<b>50 - 3800</b>



Αν και το Mn απαντάτε στα εδάφη κυρίως με την μορφή οξειδίων και υδροξυδίων υπάρχουν και κάποια κρυσταλικά ορυκτά του Mn όπως Πυρολουσίτης, Μαγγανίτης, Λιθιοφορίτης κτλ.

Οι μορφές των ιόντων που απαντώνται συνήθως είναι:

Κατιόντα:  $Mn^{2+}$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnHCO^{3+}$ ,  $Mn_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Mn_2OH^{3+}$

Ανιόντα:  $MnO_4^-$ ,  $HmnO_2^-$ ,  $Mn(OH)^{3-}$ ,  $Mn(OH)_4^{2-}$

Όλες οι ενώσεις του Mn είναι από τα πολύ συμαντικά συστατικά του εδάφους γιατί αυτό το μέταλλο είναι ουσιώδες στη θρέψη των φυτών και ελεγχει την μικροβιακή δραστηριότητα των εδαφών. **Η κινητικότητα του Mn στα εδάφη εξαρτάται αρκετά από το PH και τις ικανότητες οξειδοαναγωγής.** Ακόμα και μικρές αλλαγές των συνθηκών Eh – Ph. Πρόσφατα αποτελέσματα (Nelson and Lion 2003) επαληθεύουν ότι βιογενή οξείδια του Mn επιδεικνύουν μεγαλύτερη επιφάνεια από τα αβιοτικά οξείδια του Mn. Τα βιογενή αυτά οξείδια επιδεικνύουν πολύ υψηλή ικανότητα απορρόφησης Pb ειδικά κοντά σε PH 8.

Οι συγκεντρώσεις του Mn σε εδαφικά διαλύματα κειμένεται από 25 σε 2000  $\mu g L^{-1}$  και εξαρτάται από το είδος του εδάφους και από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για το αποκτηθές διάλυμα. Η διαλυτότητα του εδαφικού Mn είναι πολύ σημαντική καθώς κυρίως στα φυτά και **ίσως και στους μύκητες** ο εφοδιασμός γίνεται από τις ποσότητες του διαθέσιμου Mn.

#### 2.6.4. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η καταγωγή του Mn στον αέρα προέρχεται τόσο από επίγειες όσο και από βιομηχανικές πηγές. Η συγκέντρωση του στον αέρα κοιμένεται από  $<0,02 ng m^{-3}$  πάνω από τον βόρειο πόλο μέχρι και  $900 ng m^{-3}$  πάνω από βιομηχανικές περιοχές των ΗΠΑ. Η συγκέντρωση του σε απομονωμένες περιοχές της Αγγλίας κυμαίνεται από 7 σε  $28 ng m^{-3}$ . Ο παγκόσμιος μέσος όρος του Mn στον αέρα έχει υπολογιστεί στα  $2 ng m^{-3}$ .

Η χρήση του MMT στα καύσιμα είχε ως φυσικό επακόλουθο την αύξηση του Mn στην ατμόσφαιρα ειδικά σε περιοχές με αυξημένη κίνηση. Το Mn εμφανίζεται σε μόρια αερίων κυρίως σαν διάφορα οξείδια που αντιδρούν εύκολα με τα  $SO_2$  και  $NO_2$  και γίνεται εύκολα διαλυτο στο νερό της βροχής. Οι συγκεντρώσεις σε νερό της βροχής σε δείγματα απο απομονωμένη περιοχή της Kola Peninsula κοιμένετο από  $0,45 - 6,1 \mu g l^{-1}$  (Reimann and Caritat 1988) και σε βρόχινα νερά στην Σουηδία  $0,5 - 3,1 \mu g l^{-1}$  (Eriksson 2001a), Σχετικά υψηλές τιμές εμφανίστικαν σε βρύα στην Νορβηγία,  $310 mg kg^{-1}$  και τιμές σε ένα ευρύ φάσμα απο  $28 - 2100 mg kg^{-1}$  υποδηλώνουν επιπτώσεις αέριας μόλυνσης.

#### 2.6.5. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Το μαγνήσιο βρίσκεται σε όλους τους ιστούς τόσο των χερσαίων όσο και των υδρόβιων οργανισμών. Το εύρος του στους μαλακούς ιστούς των θηλαστικών κυμαίνεται (ανάλογα με την πηγή) απο 2 σε  $3,8 mg kg^{-1}$  (Jorgensen 2002) η από 0,04 σε  $1,3 mg kg^{-1}$  (Li 2000) και βρίσκεται πάντα σε χαμηλότερες τιμές στους μύς και σε υψηλότερες τιμές στο συκώτι, επίσης οι συγκεντρώσεις του στα ανθρώπινα υγρά ποικίλει αρκετά, στο αίμα από 0,008 εως  $0,5 mg l^{-1}$  και στο γάλα από 0,0032 εως  $0,12 mg l^{-1}$ . Μαγαλύτερη περιεκτικότητα βρίσκεται στα οστά των χερσαίων θηλαστικών και στους σκλήρους ιστούς των υδρόβιων ζώων. Η λειτουργία του Mn στην φυσιολογία είναι στενά συνδεδεμένη με την λειτουργία κάποιων ενζύμων και με τη μεταλλοθειονίνη ( Brandi et al.2004) Επίσης είναι γνωστό ότι το

Mn<sup>+2</sup> εμπλέκεται στην έκφραση των γονιδίων και σταθεροποιεί την δομή του DNA. Ο μεταβολισμός του είναι στενά συνδεδεμένος με τον μεταβολισμό του Fe. Γενικά το Mn είναι ενεργοποιητής διαφόρων ενζύμων που ελέγχουν τον μεταβολισμό των υδρογονανθράκων των λιπιδίων και των πρωτεϊνών.

Συμπτώματα έλλειψης Mn στους ανθρώπους είναι πολύ σπάνια. Το ποσοστό του Mn στους ανθρώπινους ιστούς, ειδικά στα οστά, μειώνεται με την ηλικία κάτι το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την δομή των οστών (οστεοπόρωση) κτλ. Σκελετικές δυσμορφίες μπορεί να παρουσιαστούν από την έλλειψη Mn. Μια ισορροπημένη διατροφή είναι επαρκής στο να καλύψει τις απαιτούμενες ποσότητες.

Ο μέσος όρος του Mn σε τροφές ποικίλουν για τις γυναίκες από 6,8 έως 11 mg kg<sup>-1</sup> και για τους άντρες από 5,9 έως 10 mg kg<sup>-1</sup> (εξαρτάται από την περιοχή και από τη χρονιά) (Schafer et al. 2002). Η συνεισφορά του δια στόματος πρόσληψης Mn ποικίλει ανάλογα με την τροφή και είναι υψηλότερη για το ψωμί και τα δημητριακά (49% της συνολικής πρόσληψης Mn), λαχανικά (18%), και αφεψήματα (16%). (Nkwenkeu et al. 2002).

Το φαγητό για τα βρέφη στην Πολωνία περιέχει κατά μέσο όρο 0,97 mg kg<sup>-1</sup> FW και ένα γεύμα καλύπτει το 65% των ημερήσιων απαιτήσεων (Marzec et al. 2004). Η πρόσληψη των ενηλίκων κοιμούνται από 0,1 έως 10 mg d<sup>-1</sup> σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.6.4. Μέση ημερήσια πρόσληψη Mn (mg /d).

Χώρα	Ενήλικες	Γυναίκες	Άντρες	Πηγή
Αυστραλία	2,9	-	-	Nkwenkeu et al.(2002)
Γερμανία	-	0,9-1,3	2,7 - 3,4	Schafer et al.(2004)
Γερμανία	0,1 - 10	-	-	Bruggeman et al.(1996)
Βέλγιο	2,6	-	-	Nkwenkeu et al.(2002)
Πολωνία	-	6,7	4,1	Skibniewska et al.(2004)
Σερβία	-	4,3 - 5,7	5,4 - 6,1	Djujic et al.(2003)
Ηνωμένο Βασίλειο	4,6	-	-	Nkwenkeu et al.(2002)
ΗΠΑ	2,4	-	-	Nkwenkeu et al.(2002)

Η ασφαλείς ποσότητα πρόσληψης Mn από ενήλικες παλαιότερα ήταν από 2 έως 6 mg d-1 αλλά πλέον η πρόσφατες πρατάσεις του EPA επιτρέπουν μέχρι και 10mg d-1 για 70kg BW. Το ανεκτό όριο για τα παιδιά είναι από 2 έως 9 mg d-1 ανάλογα με την ηλικία.

Πίνακας 2.6.5. Απαιτήσεις και επιτρεπόμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης Mn. Mg/d  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)		
ΟΜΑΔΑ ΠΛΥΘΗΣΜΟΥ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ Mn	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΛΗΨΗ
Παιδιά		2 – 9
Ενήλικες		2 – 10
Γυναίκες	>5	
Άντρες	>5	

Κάποιες δίαιτες φυτοφάγων, όπως και η έλλειψη σιδήρου, αναιμία και κάποιες ηπατικές δυσλειτουργίες μπορούν να οδηγήσουν σε χρόνια τοξικότητα Mn. Αυτό μπορεί να επηρεάσει την συγκέντρωση του Mn στον εγκέφαλο και αυτό σχετίζεται με κάποια νευρολογικά συμπτώματα. Το μαγνήσιο είτε με κατάπωση είτε με εισπνοή συγκεντρώνεται

στον εγκέφαλο και προκαλεί οξεία τοξικότητα Mn με σύμπτωμα ψυχιατρικές διαταραχές.  
Πίνακας 2.6.6. Συγκέντρωση Mn σε διάφορα βρώσιμα φυτά σε mg/kg

Φυτό	Έυρος	Μέσος όρος
Σιτάρι	16 – 103	40
Κριθάρι	12 – 34	18
Σίκαλη	10 – 87	30
Βρώμη	17 – 121	50
Φασόλι	4 – 25	21
Καρότο	9 – 28	15
Κρεμμύδι	16 – 24	19
Πατάτα	4 – 15	9
Ντομάτα	-	12
Μήλο	1,3 – 1,5	-
Φράουλα	1 – 1,9	1,3
Καρύδια	10 – 42	22

Δια στόματος δηλητηρίαση Mn είναι σπάνιο και στις περισσότερες περιπτώσεις σχετίζεται με το νερό. Η κατάποση υπερβολικής ποσότητας Mn μπορεί να οδηγήσει σε κίρρωση του ήπατος. Η χρήση του MMT στα καύσιμα έχει προκαλέσει ανησυχία στο κατά πόσο το Mn αποτελεί κίνδυνο για την υγεία, αφού έχει αποδειχθεί ότι η εισπνοή σκόνης πλούσιας σε Mn μπορεί να προκαλέσει ευαισθησία στην αναπνευστική οδό και να οδηγήσει σε πνευμονία, όπως και να προκαλέσει ζημιά στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

## 2.7. ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)

### 2.7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σίδηρος είναι το σημαντικότερο μέταλλο και ένα από τα βασικότερα συστατικά της λιθόσφαιρας. Η μέση τιμή περιεχομένου σιδήρου στον φλοιό της γης είναι περίπου 5% ( πίνακας 2.7.2 ). Η παγκόσμια αφθονία σιδήρου υπολογίζεται περίπου στα 4,5% και δεν θεωρείται ιχνοστοιχείο στα πετρώματα και στα εδάφη, ωστόσο, ο σίδηρος παίζει ιδιαίτερο ρόλο στη συμπεριφορά μερικών ιχνοστοιχείων και βρίσκεται στην ενδιάμεση θέση με

φύτα, στα ζώα και στους ανθρώπους. Η γεωχημεία τι

χερσαίο περιβάλλον και καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την εύκολη αλλαγή της οξειδωτικής του κατάστασης σε ανταπόκριση με τις φυσικοχημικές συνθήκες. **Ο σίδηρος είναι πολύ δραστηρικός χημικά και η χημική του συμπεριφορά μοιάζει με αυτή άλλων μετάλλων, ιδίως του κοβάλτιου και του νικέλιου. Η συμπεριφορά του επίσης συνδέεται στενά με την ανακύκλωση του οξυγόνου, του θείου, και του άνθρακα.** Σε ποικίλες περιβαλλοντολογικές συνθήκες, ο σίδηρος αποκαλύπτει ποικίλα χαρακτηριστικά και μπορεί να είναι σιδηροφιλικός, χάλκοφιλικός ή λιθοφιλικός. Στα περισσότερα ορυκτά που έχουν σχηματιστεί κοντά στην επιφάνεια του φλοιού της γης, ο σίδηρος εμφανίζεται ως τρισθενές ιόν ενώ σε βαθύτερα πετρώματα το δισθενές ιόν κυριαρχεί.



Εικόνα 2.7: Μαγγάνιο

Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

θρεπτικών στα

περίπλοκη στο

Πίνακας 2.7.1. Ιδιότητες του Fe

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Fe Σίδηρος	26	55,8	172	7,87	+2,+3,+4 +6	1535

Αναγνωρίζονται δύο κύκλοι για το σίδηρο: ο εξωγενής που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του φλοιού της γης, και περιλαμβάνει τη δράση του νερού και του αέρα, και ο ενδογενής- που λαμβάνει χώρα κάτω από την επιφάνεια της γης και περιλαμβάνει γεωλογικές διαδικασίες όπως για παράδειγμα, τήξη και μεταμορφισμό.

Τα κυρίαρχα ορυκτά σιδήρου βασικά είναι οξειδία σιδήρου ( για παράδειγμα αιματίτης ) ή ενυδατωμένα οξειδία σιδήρου ( γκαϊτίτης ), και διάφορα διμορφικά ορυκτά συμπεριλαμβανομένων εκείνων που εμφανίζονται συχνά στα εδάφη. Σημαντικές εναποθέσεις ορυκτών σιδήρου μπορούν να συντεθούν από άλλα ορυκτά σιδήρου όπως ο σιδηρίτης ( FeCO<sub>3</sub> ), ο πυρίτης ( FeS<sub>2</sub> ) και ο ιλμενίτης ( FeO.TiO<sub>2</sub> ).

Πίνακας 2.7.2. Αφθονία του Fe (mg/kg) στο περιβάλλον (Kabata-Pendias and Pendias 1999 and 2001, Reimann and Caritat 1998, Gaillardet et al. 2003, Llorens et al. 2000, Li 2000)

Περιβαλλοντικό Διαμέρισμα	Fe Σίδηρος
<b>Φλοιός %</b>	5
<b>Πυριγενή %</b>	
Mafic	3,7 – 8,7
Όξινα	1,4 – 2,7
<b>Πρώτες ύλες ενέργειας %</b>	
Κάρβουνο	
Αιωρούμενη τέφρα	0,8 – 19
Αδιάλυτο πετρέλαιο	12 - 15
Βενζίνη	11
	2,5
<b>Ιζηματογενή Πετρώματα %</b>	
Αργιλώδη	
Αμμώδη	3,3 – 4,7
Ασβεστώδη	1 - 3
	0,4 - 1
<b>Εδάφη %</b>	3,5
Ελαφρός αμμώδη	0,1 – 1
Μετρίως πηλώδη και Ιλυώδη	0,8 – 2,8
Βαρέως πηλώδη	1,5 – 3
Ασβεστώδη	0,5
Οργανικά	0,03 -4,9

<b>Νερό (µg /l)</b>	
Βροχή	11 - 40
Θάλασσα	2
Ποτάμι	66
<b>Αέρας(ng/m<sup>3</sup>)</b>	
Αστικές/βιομηχανικές	130 - 14000
Απομακρυσμένες περιοχές	166 - 171

« Τελματικά ορυκτά» ( Bog Ores ) ονομάζονται μικρές εναποθέσεις σιδηρίτη, που προέκυψαν από την καθίζηση από ευδιάλυτο  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  σε λίμνες, βάλτους και περιοχές με ρηγά εδάφη.

Η μοίρα του σιδήρου στις διεργασίες του σχηματισμού εδάφους μέσω των καιρικών συνθηκών ( Weathering ) εξαρτάται σε μεγάλο ποσοστό από το σύστημα Eh-pH και από την οξειδωτική κατάσταση των ενώσεων σιδήρου που περιλαμβάνουν οι διεργασίες. Το γεγονός ότι οξειδωτικές και αλκαλικές συνθήκες προάγουν την καθίζηση του σιδήρου, ενώ αναγωγικές και όξινες συνθήκες προάγουν την κινητικότητα των ενώσεων σιδήρου, αποτελούν τους γενικούς κανόνες ελέγχου της συμπεριφοράς του σιδήρου.

Η περίπλοκη βιοχημική συμπεριφορά του σιδήρου που σχετίζεται με τη συμμετοχή του σε διαδικασίες οξειδοαναγωγής, είχε ως αποτέλεσμα, παρομοίως με την περίπτωση του μαγγανίου, τον σχηματισμό μεγάλων ποσών από είδη οξειδίων και υδροξειδίων. Αρκετά ορυκτά και άμορφες ενώσεις σιδήρου έχουν μεγάλη επιφανειοδραστική περιοχή που εμπλέκεται στις αντιδράσεις ποικίλων κατιόντων και ανιόντων σε χερσαία περιβάλλοντα. Σύμπλοκα σιδήρου με οργανικούς υποκαταστάτες έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη μετέπειτα πορεία του μετάλλου στο περιβάλλον.

Μία ποικιλία χουμικών και μη χουμικών οργανικών ενώσεων σχετίζονται με την κινητικότητα του σιδήρου σε ποικίλα γεωχημικά και πεδοχημικά περιβάλλοντα.

Οι Magonigal et al. ( 2003 ) έχουν κάνει εκτεταμένη ανασκόπηση στην ανακύκλωση του σιδήρου σε σχέση με αβιοτικές και βιοτικές διεργασίες. Οι συγγραφείς έχουν τονίσει ( κατά των Lovley 1986) ότι η καταβολιστική αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου είναι η κυρίαρχη μορφή του αναερόβιου μεταβολισμού του άνθρακα σε πολλά οικοσυστήματα, και ενδέχεται να είναι ένας από τους πιο πρώιμους σχηματισμούς μικροβιακού μεταβολισμού που εξελίσσεται στη γη ή αλλού. Η μικροβιακή οξείδωση του σιδήρου που μπορεί να συμβεί υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες διεγείρει την καθίζηση οξειδίων του σιδήρου με ασταθή κρυσταλλική δομή, τα οποία έχουν αντίκτυπο στη συμπεριφορά αρκετών άλλων κατιόντων. Οι μικροοργανισμοί έχουν ρόλο κλειδί στην ανακύκλωση του σιδήρου, η οποία σχετίζεται στενά με την οξείδωση του οργανικού άνθρακα δια μέσου της αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου και με τον μετασχηματισμό θειούχων και θειικών ενώσεων. Περίπου 18 ορυκτά σιδήρου, οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά, και φωσφορικά ορυκτά, θειικά και θειώδη έχουν συμπεριληφθεί σε λίστες ως πιθανών βιολογικά επαγόμενα ( Frankel και Bazylynski 2003 ).

## 2.7.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

Περίπου από το 3000 π.χ. ο σίδηρος χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο και έχει κυρίαρχο ρόλο στον ανθρώπινο πολιτισμό. Είναι το πιο πολυχρησιμοποιημένο μέταλλο σε όλους τους πολιτισμούς. Η εξόρυξη σιδήρου και η επεξεργασία του αναφέρεται στην Παλαιά Διαθήκη.

Η παγκόσμια εξόρυξη σιδήρου δεν έχει αλλάξει ουσιαστικά κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και δίδεται από διάφορες πηγές ως 550-870 Mt yr<sup>-1</sup>. Ο υπολογισμός για το 2000 έδωσε την ετήσια παραγωγή σιδήρου να ανέρχεται σε 571 Mt ( USGS 2004 ). Η βιομηχανία επεξεργασίας σιδήρου εξαπλώνεται σε όλες τις χώρες και περίπου το 30% της

παραγωγής προέρχονταν από την πρώην Σοβιετική Ένωση.

Πάνω από το 90% του χυτοσίδηρου ( μαντέμι ) που παραλαμβάνεται από τα χυτήρια επεξεργάζεται προς χάλυβα και διάφορα άλλα κράματα. Ως πολύ δραστικό μέταλλο χημικά, ο σίδηρος οξειδώνεται εύκολα στον αέρα και το νερό. Προσθήκες μερικών άλλων μετάλλων σε κράματα αυξάνουν την αντίσταση του σιδήρου στην διάβρωση. Ωστόσο, οι επιδράσεις από τις διεργασίες διάβρωσης, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι μια πολύ σημαντική πηγή σιδήρου σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

Η κύρια χρήση του σιδήρου είναι για την κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αλλά χρησιμοποιείται και στην συγκοινωνία και στην βιομηχανία κατασκευών.

### 2.7.3. ΕΛΑΦΟΣ

Τα περιεχόμενα σιδήρου στο έδαφος κυμαίνονται μεταξύ 0,1 και 10% και η κατανομή του στις εδαφικές κατατομές ποικίλλει και ελέγχεται από διάφορες παραμέτρους. Η υφή του εδάφους φαίνεται να σχετίζεται πολύ με τις συγκεντρώσεις του σιδήρου που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση περιεχομένων του σιδήρου με αυξανόμενα ποσά τέλειων κοκομετρικών κλασμάτων (  $<0,02$  mm ). Η μέση τιμή περιεχομένων σιδήρου στα επιφανειακά στρώματα εδαφών με άμμο στην Πολωνία καθορίστηκαν στα 0,57% και σε έντονα λασπώδη εδάφη στα 1,2% ( Kabata-Pendias και Pendias 1999 ). Τα περιεχόμενα σιδήρου στα εδάφη προέρχονται από μητρικά υλικά και/ ή είναι αποτέλεσμα εδαφικών διεργασιών που ελέγχονται από κλιματικούς παράγοντες.

Στα εδάφη, ο σίδηρος εμφανίζεται κυρίως σε σχηματισμούς οξειδίων και υδροξειδίων, ως άμορφες ενώσεις, μικρά σωματίδια, που γεμίζουν σχισμές και φλέβες και ως επικάλυψη άλλων μετάλλων ή σωματιδίων. Η συσσώρευση σιδήρου σε συμπυκνμένες μάζες και κονδύλους παρατηρείται πολύ συχνά. Επίσης ο σίδηρος πολύ συχνά σχηματίζει χηλικές ενώσεις με χουμική και μη χουμική οργανική ύλη ιδιαίτερα στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.

Ο μετασχηματισμός ενώσεων σιδήρου και ορυκτών, βιοτικών και αβιοτικών, παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια διεργασιών σχηματισμού του εδάφους μέσω καιρικών συνθηκών ( Weathering ). Η κάθετη μεταφορά και τοποθέτηση σιδήρου στο έδαφος επηρεάζεται κυρίως από οργανικούς υποκαταστάτες σε μια διαδικασία που ονομάζεται ποτζολίωση ( Podzolization ).

Τα ορυκτά σιδήρου που εμφανίζονται στο έδαφος και σχηματίζονται επίσης πεδογενικά, και βιολογικά, χρησιμοποιούνται ως κλειδί για τον χαρακτηρισμό του εδάφους και των εδαφικών οριζόντων. Εδαφικά ορυκτά του σιδήρου, που σχετίζονται με πεδογενικές διεργασίες είναι:

- Αιματίτης, (  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ) εμφανίζεται στα ξηρά εδάφη, ημίξηρα εδάφη και τροπικές περιοχές και προέρχεται συχνά από μητρικά πετρώματα.
- Μαχαιμίτης, (  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ), σχηματίζεται σε εδάφη που έχουν κατά κόρον σχηματιστεί από την επίδραση καιρικών συνθηκών στις τροπικές ζώνες και συχνά εμφανίζεται ως συγκεντρώσεις που σχετίζονται με τον αιματίτη, τον μαγνητίτη και τον γκαιτίτη
- Μαγνητίτης (  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ), προέρχεται κυρίως από μητρικά υλικά και συνοδεύεται συχνά από τον μαχαιμίτη
- Γκαιτίτης, (  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  ) είναι το πιο κοινό ορυκτό στα εδάφη και κατανέμεται σε περιοχές με ευρύ κλιματικό εύρος ( εύκρατο και τροπικό ). Η κρυσταλλικότητα και η σύνθεση αυτού του ορυκτού ποικίλλει και αντανάκλα το περιβάλλον στο οποίο σχηματίστηκε.
- Λεπιδοκροκίτης, (  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  ) είναι κοινός σε εδάφη με φτωχή αποστράγγιση ( για παράδειγμα υγρά εδάφη που έχουν υποστεί ανθρωπογενή επεξεργασία ) και σε εδάφη περιοχών με εύκρατο κλίμα και υγρασία. Η χαμηλή τιμή του pH, η χαμηλή



θερμοκρασία και η απουσία τρισθενούς σιδήρου είναι ιδανικές συνθήκες για το σχηματισμό του λεπιδοκροκίτη.

- Ένυδρο οξειδίο του σιδήρου, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), δεν είναι σταθερό αλλά είναι ένας σχετικά κοινός σχηματισμός στα ορυκτά του εδάφους. Μετασχηματίζεται εύκολα σε αιματίτη σε ζεστές περιοχές και σε γκαιτίτη σε ζώνες εύκρατου κλίματος με υγρασία.
- Ιλμενίτης, ( $\text{FeTiO}_3$ ), δεν εμφανίζεται συχνά στα εδάφη. Αντιστέκεται σε διεργασίες σχηματισμού από καιρικές συνθήκες ( Weathering ) και συνήθως προέρχεται από μητρικά υλικά.
- Πυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ), σουλφίδιο του σιδήρου, ( $\text{FeS}$ ), και ιαροζίτης
- ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), έχουν εκτεταμένη κατανομή σε αναδύομενα εδάφη που περιέχουν ενώσεις θείου.
- Βιβιανίτης ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ενυδατικός φωσφορικός σίδηρος ( $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) σχηματίζονται κυρίως υπό την επίδραση βακτηριακών διεργασιών.

Ορυκτές και οργανικές ενώσεις του σιδήρου μετασχηματίζονται εύκολα στο έδαφος, και η οργανική ύλη και οι μικροοργανισμοί εμφανίζονται να έχουν σημαντική επιρροή στον σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου, καθώς και στις μορφές τους ( κρυσταλλική, ημικρυσταλλική, και άμορφη ). Ιδιαίτερα κάποια βακτήρια (για παράδειγμα *Thiobacillus*, *Metallogenium* spp. ) συσχετίζονται με τη συσσώρευση και την ανακύκλωση του σιδήρου ( Magonigal et al. 2003 ). Ο/Η Tan ( 1998 ) τόνισε ότι διάφοροι μηχανισμοί δέσμευσης μεταξύ ζωντανών οργανισμών, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, και αργιλικών εδαφών και χουμικής ύλης παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή του σιδήρου και στις μορφές του. Η καθίζηση του σιδήρου εξαιτίας της συσσώρευσης του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  στην επιφάνεια ενός βακτηριακού κυττάρου είναι μια σχετικώς κοινή διαδικασία στα εδάφη ( Paul και Clark 2000 ).

Ο γκαιτίτης είναι προφανώς το πιο συχνά εμφανιζόμενο ορυκτό σιδήρου στο έδαφος, και οι απορροφητικές του ιδιότητες έχουν μελετηθεί εκτεταμένα ( Gerth et al. 1993 ).

Οι διεργασίες απορρόφησης είναι περίπλοκες και περιλαμβάνουν:

- 1) Απορρόφηση μετάλλων στην εξωτερική επιφάνεια
- 2) Διάχυση στερεάς κατάστασης των μετάλλων
- 3) Δέσμευση μετάλλου και καθήλωση σε θέση μέσα στα μεταλλικά σωματίδια. Μια ισχυρή ικανότητα του γκαιτίτη να δεσμεύει επιλεγμένα μέταλλα μπορεί να προτείνει ότι αυτό το ορυκτό καθώς και άλλα υδροξειδία του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση μολυσμένων εδαφών από μέταλλα. Διάφοροι συγγραφείς έχουν παρουσιάσει σειρές προτιμητέων απορροφήσεων μετάλλων από γκαιτίτη. Κοινώς, ωστόσο, η συγγένεια των μεταλλικών ιόντων για την επιφάνεια οξειδίων του σιδήρου παρουσιάζεται ως ακολούθως: χαλκός > ψευδάργυρος, κοβάλτιο, μόλυβδος > μαγγάνιο > κάδμιο ( Kabata-Pendias και Pendias 2001 ). Ο αρνητικός συσχετισμός μεταξύ κόκκων σεληνίου και σιδήρου στα εδάφη προτείνει μια πιθανή ακινητοποίηση του σεληνίου από δευτερογενή ορυκτά σιδήρου ( Johnson et al. 2000 ). Έχει επιβεβαιωθεί από τους Cheney et al. ( 2004 ) οι οποίοι μελέτησαν την απορρόφηση σεληνίτη και ιωδικού ( IO-3 ) πάνω σε γκαιτίτη.

Αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν από τον/ην Karczewska ( 2004 ) έδειξαν ότι ποσότητες μετάλλων που συνδέονται με άμορφα οξειδία του σιδήρου και κρυσταλλικά οξειδία του σιδήρου σε εδάφη μολυσμένα από μέταλλα είναι παρόμοια και ελέγχονται κυρίως από ιδιότητες του εδάφους. Σχετικά ποσά ολικών μεταλλικών περιεχομένων δεσμευμένων σε οξειδία του σιδήρου έχουν ως ακολούθως:

- Από άμορφα οξειδία του σιδήρου: 3-24% χαλκού, 1-54% μόλυβδου, 3-25% ψευδαργύρου, και 43-90% αρσενικού

- Από κρυσταλλικά οξειδία σιδήρου: 5-29% χαλκού, 3-53% μολύβδου, 15-34% ψευδαργύρου, και 5-46% αρσενικού

Ποσότητες κρυσταλλικών οξειδίων του σιδήρου στα εδάφη που υδροδοτήθηκαν με αστικά λύματα είχαν σχετικά υψηλά, μέσα στη κλίμακα από 22 έως 66%, περιεχόμενα ολικού σιδήρου, ενώ είδη σιδήρου δεσμευμένα σε οξειδία του μαγγανίου ήταν αμελητέα από 1 έως 8% του ολικού σιδήρου ( Kabata και Wilk 2004 ).

Η κατανομή των ορυκτών σιδήρου και ενώσεων σιδήρου στις εδαφικές κατατομές είναι πολύ ευμετάβλητη και αντικατοπτρίζει αρκετές εδαφικές διεργασίες. Το χρώμα των εδαφών σχετίζεται πολύ με τα ποσά και τις μορφές των ενώσεων σιδήρου. Για αυτό το λόγο τα περιεχόμενα των ενώσεων σιδήρου και η κατανομή του στις κατατομές έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή εδαφικών διεργασιών και για την κατηγοριοποίηση των εδαφών ( Zonn 1982 ).

**Πολλές αντιδράσεις συμμετέχουν στην διαλυτοποίηση του σιδήρου στο έδαφος, αλλά η υδρόλυση και η συμπλοκοποίηση φαίνεται να είναι οι σημαντικότερες.** Η διαλυτότητα των ένυδρων άμορφων οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου και του δισθενούς σιδήρου φαίνεται να ελέγχουν την κινητικότητα του σιδήρου στο έδαφος. Ωστόσο ο σχηματισμός άλλων ενώσεων σιδήρου, όπως φωσφορικών, θεικών, και ανθρακικών ορυκτών τροποποιούν ισχυρά την διαλυτότητα του σιδήρου.

Περιεχόμενα ευδιάλυτων και ανταλλάξιμων κλασμάτων του σιδήρου συναντώνται σπάνια σε σχέση με τα ολικά περιεχόμενα σιδήρου. Ευδιάλυτα είδη σιδήρου, τα οποία καθορίζονται ως λειτουργικές ομάδες από διαδοχική εκχύλιση υπολογίζονται από 0,01 έως 0,1% του ολικού σιδήρου και ανταλλάξιμα είδη υπολογίζονται από 0,05 έως 0,21% ( Kabata και Wilk 2004 ). Η συγκέντρωση σιδήρου στο εδαφικό διάλυμα στο κοινό εδαφικό pH ποικίλλει από 30 έως 550  $\mu\text{g l}^{-1}$ , αλλά σε πολύ όξινα εδάφη υπερβαίνει τα 2000  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Έτσι, σε ασβεστώδη και λασπώδη εδάφη ( κλίμακα pH 7-7,8 ), τα περιεχόμενα σιδήρου ποικίλλουν από 100 έως 200  $\mu\text{g l}^{-1}$ , ενώ σε ελαφρώς όξινα αμμώδη εδάφη ( κλίμακα pH 2,5-4,5 ), τα περιεχόμενα σιδήρου ποικίλλουν από 1000 έως 2223  $\mu\text{g l}^{-1}$  ( Kabata-Pendias και Wiacek 1985 ).

Τα ιοντικά είδη του σιδήρου που συχνά εμφανίζονται στα εδαφικά διαλύματα είναι τα ακόλουθα ( Kabata-Pendias και Sadurski 2004 ):

Κατιονικές μορφές:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+_{2}$ ,  $\text{FeH}_2\text{PO}^+_{4}$

Ανιονικές μορφές:  $\text{Fe}(\text{OH})^-_{3}$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^-_{2}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}_{4}$

Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του σιδήρου στα εδάφη έχει μελετηθεί εκτεταμένα και έχει περιγραφεί σε αρκετά βιβλία, και πρόσφατα από τους Alloway ( 1995 ), Bartlett ( 1999 ) και Sparks ( 1995 ).

Σε εδάφη πλημμυρισμένα με νερό, η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή σίδηρο που προκαλείται από αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικότητας του, επίσης μερικοί ανθρωπογενείς παράγοντες, όπως η όξινη βροχή, τα όξινα λιπάσματα, υψηλή εναπόθεση οργανικής ύλης, μπορεί να αυξήσουν την κινητικότητα του σιδήρου στα περισσότερα εδάφη. Ως επακόλουθο, η γεωχημική και η πεδοχημική ανακύκλωση σιδήρου που σχετίζεται με την κινητικότητά του και τη φυτοδιαθεσιμότητα του μπορεί να αλλάξει σημαντικά

( Zonn 1982 ). Αν και ο σίδηρος του εδάφους είναι ελαφρώς κινητικός υπό τις περισσότερες εδαφικές συνθήκες, επίσης επιδεικνύει μία τάση να σχηματίζει κινητικά οργανικά σύμπλοκα και χηλικές ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για τη μετανάστευση του σιδήρου μεταξύ εδαφικών στρωμάτων και της αποστράγγισης του σιδήρου από τις εδαφικές κατατομές, είναι επίσης σημαντικές στην προμήθεια σιδήρου των ριζών των φυτών. Το απόθεμα σιδήρου που έχει υπολογιστεί στο έδαφος ως διαφορά εναπόθεσης/εξαγωγής δείχνει απώλειες σιδηρού κυρίως από εδάφη που βρίσκονται κάτω από δάση ερυθρελάτης, και αυτό το φαινόμενο συνδέεται συγκεκριμένα με τα όξινα και ελαφριά στη σύνθεση εδάφη ( Kabata-Pendias και Pendias 2001 ).

Περιοχές έλλειψης εδαφικού σιδήρου για συγκεκριμένα φυτά δημητριακών και σιτηρών είναι σχετικά γνωστές ωστόσο, στις περισσότερες των περιπτώσεων, αυτή η έλλειψη σχετίζεται με μία χαμηλή συγκέντρωση ευδιάλυτων μορφών σιδήρου. Τα περισσότερα εδάφη που εμφανίζουν έλλειψη σε σίδηρο εμφανίζονται υπό ξηρά κλίματα και σχετίζονται με ασβεστώδη, αλκαλικά ή άλλου συγκεκριμένου είδους εδάφη. Στις υγρές κλιματικές ζώνες, και υπό όξινα εδάφη, η έλλειψη σιδήρου, δεν ενδέχεται να εμφανιστεί. Ωστόσο, μερικές δραστηριότητες των ανθρώπων, όπως η ακατάλληλη ασβέστωση και η διαταραχή της χημικής ισορροπίας των εδαφών που προκαλείται από δράσεις αποκατάστασης, μπορεί να προκαλέσει μια χαμηλή διαθεσιμότητα σιδήρου στα φυτά. Οι Bocanegra et al. (2004) αναφέρουν ότι χηλικές ενώσεις σιδήρου-χουμικής ύλης μπορεί να αποτελέσουν πηγή ευκόλως διαθέσιμου σιδήρου στα φυτά.

Ο έλεγχος των εδαφών και η διόρθωση της έλλειψης τους σε σίδηρο αποτελούν αντικείμενο πολλών ερευνών, ωστόσο, υπάρχει ακόμα έλλειψη κατάλληλων μεθόδων για να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητα σιδήρου στα φυτά (Mortvedt et al. 1991). Τα χηλικά αντιδραστήρια (DTPA και EDTA) εμφανίζονται ως τα πιο συχνά προτεινόμενα προκειμένου να μετρηθεί η διαθεσιμότητα του σιδήρου στα φυτά, ωστόσο, οι Kreij et al. (1996) ανέφεραν ότι ο συσχετισμός μεταξύ σιδήρου όλων των εκχυλισμάτων του υποστρώματος της αντίδρασης (επίσης  $H_2O$   $CaCl_2$ ) και σιδήρου στα προς έλεγχο φυτά ήταν φτωχός. Πρόσφατα οι Houba et al. (1999) έδειξαν ότι 0,01 M  $CaCl_2$  είναι σχετικά απλό και ικανό ποσό για την εκχύλιση της διαθέσιμης δεξαμενής σιδήρου.

Ο σίδηρος είναι ένα άριστο μεταλλικό υλικό για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος γιατί είναι ένα δυνατό και μη τοξικό αναγωγικό μέσο, αποτελεσματικό στο να συγκαθιζάνει και να απορροφά ανόργανους ρυπαντές (Kaplan et al. 2002). Αρκετές ενώσεις σιδήρου έχουν προταθεί για την αποκατάσταση εδαφών από ιχνομέταλλα. Επίσης σφαιρίδια χάλυβα που περιέχουν κυρίως οξειδία σιδήρου είναι αποτελεσματικά για την ακινητοποίηση της περίσσειας ιχνομετάλλων στο έδαφος. Η μέθοδος που παρουσιάστηκε από τους Mench et al. (1998) βασίζεται στην ικανότητα των οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου να απορροφούν και να εσωκλείουν μερικά ιχνοστοιχεία από το περιβάλλον διάλυμα. **Ο σίδηρος με μηδενικό σθένος μειώνει την διαλυτότητα κυρίως του αρσενικού και του χρωμίου, είναι λιγότερο αποτελεσματικός στην ακινητοποίησης του ψευδαργύρου και φαίνεται να αυξάνει την δραστική δεξαμενή του χαλκού (Kumpiene et al. 2005).** Τα σφαιρίδια χάλυβα έχουν μικρή επιτυχία στη σταθεροποίηση του καδμίου. Ωστόσο, αρκετοί συγγραφείς προτείνουν την εφαρμογή μηδενικού σθένους σιδήρου ως αγωγή αποκατάστασης, γιατί έχει ευεργετικές επιδράσεις στην σταθεροποίηση των ιχνομετάλλων, σε βάθος χρόνου.

Η αυξανόμενη αναλογία μαγνητικού σιδήρου προς τον απλό σίδηρο στα εδάφη όπως συγκρίνεται με μητρικά πετρώματα, δείχνει καθαρά την επίδραση της βιομηχανικής μόλυνσης. Η σκόνη από επεξεργασία μετάλλων δείχνει μεγαλύτερη μαγνητική επιδεκτικότητα από ότι τα ορυκτά σιδήρου. Μετρήσεις της ανωμαλίας της μαγνητικής δραστηριότητας των εδαφών έχει προταθεί ως εργαλείο για τη στενή παρακολούθηση της εδαφικής μόλυνσης (Magiera et al. 2004).

#### 2.7.4. NEPO

Σύμφωνα με τους Gaillardet et al. (2003), η παγκόσμια τιμή ( $C_w/C_c$ ) κινητικότητας του σιδήρου είναι χαμηλή ( $<0,01$ ). Αυτοί οι συγγραφείς υπολόγισαν τη μέση τιμή του παγκόσμιου σιδήρου στο διαλυμένο φορτίο ( $<0,2 \mu m$ ) ποταμών ως  $66 \mu g l^{-1}$ , και της συγκεντρώσεις του να κυμαίνονται από  $11-739 \mu g l^{-1}$ .

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στα ύδατα των θαλασσών έχουν μεγάλο εύρος και εξαρτώνται από την πηγή, αυτές οι τιμές είναι σε  $\mu g l^{-1}$ :

- 2-20 παγκόσμια ωκεάνια ύδατα (Fairbridge 1972)

- 25-743 παγκόσμια ωκεάνια ύδατα ( Reimann και Caritat 1998 )
- 0,3-35 Βαλτική θάλασσα ( Szefer 2002 )
- 0,03  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , Βόρειος Ειρηνικός ( Nozaki 2005 a )

**Ο σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στα θαλάσσια περιβάλλοντα ως μικροθρεπτικό των οργανισμών και η μικρή βιοδιαθεσιμότητα του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν η οποία είναι πολύ σημαντική για την πρωτοβάθμια παραγωγή των ωκεανών ( Achterberg et al. 2004 ).**

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στα επιφανειακά ύδατα είναι αρκετά ευμετάβλητες υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Οι Mc Knight και Duren ( 2004 ) ανέφεραν ότι οι αντιδράσεις οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου στα ύδατα ποταμών που περιλαμβάνουν φωτοχημικές ή/και μικροβιακές αντιδράσεις μπορεί να συγκρατούν τις μέγιστες συγκεντρώσεις σιδήρου. Το πόσο σημαντικές είναι αυτές οι αντιδράσεις εξαρτάται από τις πηγές και τις συγκεντρώσεις των DOM, και του διαλυμένου σιδήρου.

Ο περισσότερος σίδηρος που μεταφέρεται από ποτάμια φτάνει στους ωκεανούς, ωστόσο επίσης κάποιες ποσότητες σιδήρου καθιζάνουν σε ιζήματα του πυθμένα. Η ποτάμια ροή του σιδήρου στους ωκεανούς έχει υπολογιστεί από τον/την Kitano ( 1992 ) σε  $7 \text{ Mt yr}^{-1}$ , ενώ αυτή η τιμή όπως εκτιμάται από τον Gaillardet et al. ( 2003 ) ισούται με  $2,47 \text{ Mt yr}^{-1}$ .

Η συμπεριφορά και η χημεία του σιδήρου στα υδατικά συστήματα είναι πολύ περίπλοκη και ελέγχεται από αρκετές παραμέτρους από τις οποίες οι οξειδοαναγωγικές είναι οι σημαντικότερες. Οι κυρίαρχες μορφές σιδήρου είναι τα κολλοειδή, αλλά αρκετά ένυδρα ιόντα τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου μπορούν επίσης να κυριαρχήσουν. Οι περισσότερες ενώσεις σιδήρου είναι ευδιάλυτες στο νερό σε  $\text{pH} < 7$ , ωστόσο, υπό οξειδωτικές συνθήκες καθιζάνουν σε διάφορες μορφές οξειδίων. Εξαιτίας επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων ένυδρα οξείδια σιδήρου αποτελούν τον πιο σημαντικό παράγοντα ελέγχου της συμπεριφοράς των διαλυμένων μετάλλων στο νερό. Τα κολλοειδή οξείδια σιδήρου παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην απορρόφηση και πήξη άλλων κολλοειδών ουσιών και ιόντων. Διαλυμένες ενώσεις σιδήρου εύκολα καθιζάνουν στα περισσότερα υδατικά περιβάλλοντα και σχηματίζουν ποικίλες πολυμεταλλικές μάζες σε ιζήματα του πυθμένα. Βακτηριογενή οξείδια του σιδήρου που εμφανίζονται σε υπόγεια ύδατα που έχουν συντεθεί κυρίως από άμορφα ένυδρα οξείδια σιδήρου, οξείδια μαγγανίου, και βακτηριακή οργανική ύλη, έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και στη μετέπειτα πορεία των διαλυμένων μετάλλων σε υποχερσαία υδατικά συστήματα ( Ferris et al. 2000 ).

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στις αποστραγγίξεις χωματερών και υπόγειων υδάτων μπορούν να δημιουργήσουν διάφορα τεχνολογικά και περιβαντολογικά προβλήματα.

Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες των αποστραγγίσεων των χωματερών είναι πολύ περίπλοκες, αλλά οι αναγωγικές συνθήκες μπορεί να κυριαρχούν. Για αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις σιδήρου σε υπόγεια ύδατα γύρω από χωματερές έχουν μεγάλο εύρος που κυμαίνεται από 3 έως  $5500 \text{ mg l}^{-1}$  ( Bjerg et al. 2003 ), ενώ περιεχόμενα σιδήρου υπόγειων υδάτων σε μη μολυσμένες ζώνες εύκρατου υγρού κλίματος αγγίζουν τη μέση τιμή των  $0,75 \text{ mg l}^{-1}$  ( Kabata-Pendias και Pendias 1999 ). Πρόσφατα, έχουν προταθεί πολλές τεχνολογίες που βασίζονται στην καθίζηση των μεταλλικών ρυπαντών πάνω σε ζώνες σιδήρου ως αποκατάσταση των μολυσμένων υδάτων.

Το βρόχινο νερό περιέχει σίδηρο που κυμαίνεται από  $11-40 \text{ mg l}^{-1}$  με μικρότερη τιμή αυτήν της περιοχής των ακτών της Νορβηγίας και την υψηλότερη για μολυσμένες περιοχές της χερσονήσου Kola ( Reimann και Caritat 1998 ).

**Υδρόβια φυτά.** Οι Zhu et al. ( 2005 ) περιέγραψαν πως πλάκα σιδήρου σχηματίζεται πολύ συχνά στις ρίζες των υδρόβιων φυτών, κυρίως εξαιτίας της οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενή σίδηρο, και της καθίζησης οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια της ρίζας. Αυτή η πλάκα συντίθεται κυριαρχικά από υδρίδια σιδήρου (  $\text{Fe}^+\text{H}^-$  ) ( 63% ) με

μικρότερα ποσά γκαϊτίτη ( 32% ) και μικρότερα επίπεδα σιδηρίτη ( 3% ).

### 2.7.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ο σίδηρος στην ατμόσφαιρα προέρχεται από χερσαίες και βιομηχανικές πηγές. Οι συγκεντρώσεις του στον αέρα ποικίλλουν από 0,5 έως 1,2 ng m<sup>-3</sup> πάνω από το Νότιο Πόλο, από 13 έως 40 στο Spitsbergen, και από 166 έως 17 πάνω από την Γροιλανδία (Πίνακας II-8,2 ). Περιεχόμενα σιδήρου στην ατμόσφαιρα διάφορων πόλεων, από διάφορες ηπείρους, έχουν μεγάλο εύρος που κυμαίνεται από 50 έως 14.000 ng m<sup>-3</sup>, και ξεκάθαρα σχετίζονται με βιομηχανικές δραστηριότητες ( Kabata-Pendias και Pendias 1989). Σε απομονωμένες περιοχές του κόσμου, η μέση τιμή στη συγκέντρωση σιδήρου ποικίλλει από 60 έως 70 ng m<sup>-3</sup>, ενώ σε μολυσμένες περιοχές βρίσκεται ανάμεσα σε 130 και 14.000 ng m<sup>-3</sup>, με μία διάμεσο των 2.500 ng m<sup>-3</sup> ( Reiman και Karitat 1998 ).

Η ατμοσφαιρική σκόνη των αστικών περιοχών αποτελείται από 33-38% ( βάρος ), σιδήρου του οποίου η εναπόθεση εκτιμήθηκε στα 16.800-43.200 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> ( Maneck et al. 1988 ). Η εναπόθεση σιδήρου σε κατοικημένες περιοχές της Ευρώπης ποικίλλει από 300 έως 5.700 g ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> ( Kabata-Pendias και Pendias 1989 ).

### 2.7.6. ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ

Το περιεχόμενο του ολικού σιδήρου των μαλακών ιστών του ανθρώπου εκτιμάται στα 55 mg cg<sup>-1</sup>. Οι ιστοί του δέρματος περιέχουν μόνο 29 mg cg<sup>-1</sup>. Στα ανθρωπινά υγρά οι συγκεντρώσεις σιδήρου ποικίλλουν από 0,14 σε 0,45 mg l<sup>-1</sup> στα ούρα και στο γάλα αντίστοιχα ( Li 2000 ).

Ο σίδηρος είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό για όλους τους οργανισμούς και κάθε είδος ρυθμίζει τον δικό του μεταβολισμό σιδήρου. Η ελεύθερη ιοντική μορφή του σιδήρου είναι πολύ δραστική, εμπλεκόμενη στην κατηγορία των ελεύθερων ριζών που μπορεί να είναι πολύ τοξικές. Για αυτό το λόγο συχνά αποθηκεύεται σε αδρανείς μορφές για παράδειγμα δεσμευμένη σε ορό τρανσφερίνης.

Η φερριτίνη ανακαλύφθηκε πρώτη στην βλεννογόνο μεμβράνη του στομάχου και στο λεπτό έντερο καθώς και στο συκώτι και τη σπλήνα. Πρόκειται για μία μεταλλοπρωτεΐνη που συμμετέχει στην μεταφορά και στην αποθήκευση του σιδήρου. Ο σίδηρος δεσμεύεται στην τρανσφερίνη που παίζει βασικό ρόλο στον μεταβολισμό του σιδήρου από τα κύτταρα ( Schumann και Elsenhans 2004 ). Με την χηλίωση μερικών δισθενών κατιόντων ( κάδμιο, κοβάλτιο, χαλκός, και ψευδάργυρος ) η φερριτίνη αποκτά την ικανότητα να προστατεύει τα κύτταρα από την τοξικότητα των μετάλλων ( Sczekan και Joshi vide Prasad 2004 a ).

Ένα πεπτίδιο που ονομάζεται εψιδίνη, πρόσφατα απομονώθηκε από ανθρώπινα ούρα και αίμα και εμφανίζεται να έχει την ικανότητα να ρυθμίζει την απορρόφηση σιδήρου. Επιδεικνύει αντιμικροβιακή δράση ( Mazur et al. 2003; Cosla et al 2004 ). Ως ορμόνη, η εψιδίνη φαίνεται να είναι το κλειδί για τη ρύθμιση του μεταβολισμού του σιδήρου. Από αυτήν την λειτουργία της εψιδίνης φαίνεται η σχέση της με την αναιμία ( Nicolas et al. 2002 ). Μία ακατάλληλη παραγωγή εψιδίνης συνοδεύεται από υπερβολικό φορτίο σιδήρου, ενώ η υπερπαραγωγή αυτής της ορμόνης προκαλεί έλλειψη σιδήρου και αναιμία. Για αυτό το λόγο η εψιδίνη θεωρείται πρωταρχικός παράγοντας στη ρύθμιση της ομοιόστασης του σιδήρου ( Gehrke et al. 2003 ).

Μορφές σιδήρου που συμμετέχουν στον σχηματισμό αίμας αλλά και εκείνες που δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό αίμας απορροφώνται σε ποικίλα ποσοστά που εξαρτώνται από τα επίπεδα σιδήρου στο σώμα και τη διατροφική βιοδιαθεσιμότητα και ποικίλλουν από 0,1 σε > 35% έως 20-50% αντίστοιχα ( Antal 2006 ). Ο συγγραφέας προτείνει ότι η προμήθεια σιδήρου στον πληθυσμό πρέπει να παρέχεται κυρίως από τη διατροφή. Οποιαδήποτε μορφή

συμπληρώματος σιδήρου δικαιολογείται μόνο για ασθενείς με επιβεβαιωμένη έλλειψη σιδήρου.

Η έλλειψη σιδήρου ενισχύει την αναιμία και μειώνει την διαθεσιμότητα άλλων θρεπτικών συστατικών. Η αναιμία που προέρχεται από έλλειψη σιδήρου, κυρίως στα μικρά παιδιά, προκαλεί ωχρότητα, κούραση και επιδεκτικότητα σε μολύνσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως η έλλειψη σιδήρου οφείλεται από διαταραχή στην απορρόφηση και όχι από χαμηλή πρόσληψη σιδήρου. Η διαθεσιμότητα του σιδήρου εξαρτάται από το είδος του σιδήρου στη διατροφή μας. Κοινώς 5 έως 20% της ολικής περιεκτικότητας σιδήρου είναι εύκολα διαθέσιμη. Η μορφή σιδήρου με την υψηλότερη διαθεσιμότητα, είναι αυτή που συνδέεται με πρωτεΐνες, όπως συμβαίνει στο γάλα των γυναικών, στο κρέας και ιδιαίτερα στο συκώτι. Δεν είναι εύκολη η διάθεση σιδήρου από φυτά, ιδιαίτερα φυτά πλούσια σε κυτταρίνη.

**Η υπερβολική πρόσληψη σιδήρου συνήθως συμβαίνει από ατύχημα και συνδέεται με φαρμακευτικές αγωγές που περιέχουν σίδηρο. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η πρόκληση αιματοχρωμάτωσης, σιδήρωσης και βλάβες στη καρδιά και το συκώτι ( Plumlee and Ziegler 2003 ).** Μερικά άτομα απορροφούν υπερβολικά υψηλές ποσότητες σιδήρου εξαιτίας κληρονομικής αιματοχρωμάτωσης. Έχουν πολύ σίδηρο ( που δεν είναι δεσμευμένος στην τρανσφερίνη ) στο πλάσμα, μία κατάσταση που εμπεριέχει ιδιαίτερο ρίσκο για την υγεία τους. Αυξημένα επίπεδα της φερριτίνης ορού και της τρανσφερίνης είναι δείκτες υπερβολικής πρόσληψης σιδήρου και υπερφόρτωσης με σίδηρο. Σύμφωνα με τους Schumann and Elsenhans ( 2004 ), μία υπερβολική δόση πρόσληψης σιδήρου από το στόμα έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση του γαστρικού και εντερικού βλεννογόνου, ιδιαίτερος στα παιδιά. Τα κλινικά αποτελέσματα από την υπερφόρτωση σιδήρου σε έναν οργανισμό δείχνουν αυξημένο ρίσκο καρδιοπάθειας ( και πιθανή ασθένεια της στεφανιαίας αρτηρίας ) υπατικό καρκίνο, και όγκο σε άλλα όργανα ( WHO/IPCS 2002 ).

Η μύρα που παρασκευάζεται στο σπίτι, και που φέρεται σε σιδερένια βαρέλια ( σε μερικές περιοχές της Αφρικής ) είναι πηγή υψηλά διαθέσιμου σιδήρου ( 50-100 mg d<sup>-1</sup> ) και μπορεί να προκαλέσουν ηπατική κίρρωση και διαβήτη. Υπερβολικά υψηλά περιεχόμενα σιδήρου στο ανθρώπινο πλάσμα συνδέονται με ασθένειες του μυοκαρδίου, διάβρωση του γαστρικού και του εντερικού βλεννογόνου, ηπατική κίρρωση, και ρίσκο καρκίνου. Ωστόσο οι επιδημιολογικές ενδείξεις για νεοπλασματικούς όγκους και ο συσχετισμός τους με την αυξανόμενη συσσώρευση σιδήρου στο σώμα δεν έχουν μέχρι στιγμής αποδειχτεί και γι αυτό είναι αμφιλεγόμενες.(Schumann and Elsenhans 2004).

Πίνακας 2.7.3. Συγκέντρωση Fe (mg/kg) σε διάφορα βρώσιμα φυτά (Kabata-Pendias Η 2004)

Φυτό	Έυρος	Μέσος όρος
Σιτάρι	17 – 50	31
Κριθάρι	33 – 218	98
Σίκαλη	34 – 43	38
Βρώμη	54 – 140	93
Φασόλι	17 – 89	46
Καρότο	16 – 67	33
Κρεμμύδι	33 – 50	77
Πατάτα	21 – 58	37
Φράουλα	2,7 – 3,7	-
Καρύδια	11,1 - 47	-

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μερικών στοιχείων μπορεί να καθορίσουν τη διαθεσιμότητα σιδήρου στους ανθρώπους. Έχουν παρατηρηθεί ανταγωνιστικές σχέσεις μεταξύ διαφόρων



τύπων σιδήρου, από τη μια, και μεταξύ του σιδήρου και του καδμίου, ψευδάργυρου, μαγγανίου, μόλυβδου, και φώσφορου από την άλλη. Η αλληλεπίδραση μεταξύ σιδήρου και χαλκού είναι περίπλοκη και σχετίζεται με οξειδοαναγωγικές διεργασίες.

Τα περιεχόμενα σιδήρου στο φαγητό έχουν ερευνηθεί σε πολλές χώρες. Η ημερήσια συνιστώμενη δοσολογία για ενήλικες ποικίλλει μεταξύ 10 και 18 mg και μπορεί να είναι μεγαλύτερη για έγκυες γυναίκες και μερικά άλλα άτομα. Η παγκόσμια μέση τιμή για την ημερήσια πρόσληψη σιδήρου έχει εκτιμηθεί στα 13 mg (Hamilton vide Kabata-Pendias και Pendias 1999). Η μέση τιμή για τα περιεχόμενα σιδήρου στα σπιτικά γεύματα στην Πολωνία υπολογίστηκε στα 14.9 mg. Οι μερίδες φαγητού που σερβίρονται σε κρατούμενους περιέχουν μόνο 2.5 mg (Marzec et al. 2004b). **Μία αυξημένη δόση σιδήρου ( για παράδειγμα 60-100 mg/d) μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμέτους, καούρα και επιγαστρία δυσφορία. Δόσεις των 180-300 mg kg<sup>-1</sup> BW μπορεί να είναι θανατηφόρες (Schumann και Elsenhans 2004).**

Πίνακας 2.7.4. Απαιτήσεις και επιτρεπόμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης Fe (mg/d)  
Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)

ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)		
ΟΜΑΔΑ ΠΛΥΘΗΣΜΟΥ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ Mg	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΛΗΨΗ
Παιδιά		
Ενήλικες	10 – 18	< 40
Γυναίκες	15 – 20	
Αντρες	10 - 18	

## 2.8. ΚΑΛΙΟ (K)

### 2.8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χημικό στοιχείο Κάλιο (λατ. Potassium, νεολατινικά Kalium) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό (Z) 19 και ατομικό βάρος (AB) 39,0983 amu. Το μεταλλικό (στοιχειακό) κάλιο είναι ένα μαλακό αργυρόλευκο μέταλλο, που οξειδώνεται τάχιστα στον ατμοσφαιρικό αέρα και αντιδρά έντονα με το νερό, παράγοντας υδρογόνο και σημαντική θερμότητα, που συχνά είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει την ανάφλεξη του παραγόμενου υδρογόνου.



Εικόνα 2.8: Κάλιο  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Έχει θερμοκρασία τήξης 63,65 °C και θερμοκρασία βρασμού 774 °C. Το σύμβολό του είναι K. Ανήκει στην 1η ομάδα του περιοδικού πίνακα (IA, με την παλαιότερη κατάταξη), κατατασσόμενο στα αλκάλιμέταλλα. Το κάλιο και το νάτριο είναι αλκαλιμέταλλα πολύ παρόμοια, από χημικής πλευράς. Για το λόγο αυτό, αρχικά (στην Ιστορία), τα άλατά τους δεν διαφοροποιούνταν. Τελικά συνειδητοποιήθηκε ότι πρόκειται για δυο διαφορετικά χημικά στοιχεία, στις αρχές του 19ου αιώνα, όταν έγινε εφικτή η απομόνωση των ίδιων των μετάλλων με ηλεκτρόλυση. Το κάλιο βρίσκεται στη φύση μόνο στη μορφή ιόνικών αλάτων του.

Πίνακας 2.8.1. Ιδιότητες του Κ.

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Κ Κάλιο	19	39	227	2,12	+2	63,38

Με τη μορφή αυτή βρίσκεται διαλυμένο στο θαλασσινό νερό (σε μέση περιεκτικότητα 0,04 %, κατά βάρος), αλλά και σε πολλά ορυκτά. Οι εφαρμογές του στη χημική βιομηχανία (συνήθως) αφορούν τη μεγάλη υδατοδιαλυτότητα των ιόντων του, που βοηθά έτσι, την έμμεση διαλυτοποίηση των λιγότερο (ή και καθόλου) υδατοδιαλυτών τμημάτων χημικών ενώσεων του, με χρήσιμη δραστηριότητα. Το ίδιο το μεταλλικό (στοιχειακό) κάλιο έχει λίγες ειδικές εφαρμογές και στις περισσότερες αντιδράσεις είναι δυνατό να αντικατασταθεί από το (οικονομικότερο) νάτριο. Το ιόν του καλίου είναι απαραίτητο για τη λειτουργία όλων (των γνωστών) ζωντανών κυττάρων και γι' αυτό είναι παρόν σε όλους τους φυτικούς και ζωικούς ιστούς. Βρίσκεται σε εξαιρετικά μεγάλες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό των φυτικών κυττάρων και ιδιαίτερα στα φρούτα. Η σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση καλίου σε σύγκριση με αυτήν του νατρίου στα φυτικά μέρη, είχε ως αποτέλεσμα, η πρώτη απομόνωση του στοιχείου να γίνει από τη στάχτη φυτικών υλών (απ' όπου προήλθε και η λέξη potash που ελληνοποιήθηκε σε «ποτάσσα» και αποτέλεσε το αρχικό όνομα του στοιχείου, που διατηρείται ακόμη σε αρκετές γλώσσες, που περιλαμβάνουν και την αγγλική). Η έντονη αγροτική καλλιέργεια απορροφά αρκετά σύντομα μεγάλο ποσοστό από το κάλιο που βρίσκεται φυσιολογικά στο καλλιεργούμενο έδαφος (απαιτώντας περιοδική αγρανάπαυση ή κατάλληλη λίπανση). Γι' αυτό, η βιομηχανία λιπασμάτων απορροφά το 93% της σύγχρονης παγκόσμιας παραγωγής καλίου. Η φυσιολογική (βιοχημική) λειτουργία του καλίου είναι πολύ διαφορετική από αυτήν του νατρίου. Στα ζώα, ειδικότερα, τα ιόντα νατρίου και καλίου χρησιμοποιούνται διαφορετικά για την παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού στα κύτταρά τους και ιδιαίτερα στα νευρικά κύτταρα.

## 2.8.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ιδιότητες του **καλίου** και η σημασία του για την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού είναι μεγάλη. Είναι το τρίτο πιο βασικό μέταλλο στον οργανισμό μας και παίζει κυρίαρχο ρόλο στην υγεία μας, όπως στην ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης, στη λειτουργία των μυών και του νευρικού συστήματος.

Πολλοί έχουν συνδέσει τη διατροφή που είναι υψηλή σε νάτριο (αλάτι) με την υπέρταση, αλλά αυτό που δε γνωρίζουν οι περισσότεροι είναι ότι και η διατροφή χαμηλή σε κάλιο μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή αρτηριακή πίεση.

Ο ρόλος του καλίου και ο τρόπος που λειτουργεί το συγκεκριμένο μέταλλο έχει να κάνει σε συνδυασμό με το νάτριο στην διατήρηση της ισορροπίας του νερού στον οργανισμό μας. Έτσι, αποβάλλει το επιπλέον νάτριο που μπορεί να υπάρχει στον οργανισμό και είναι υπεύθυνο για την υπέρταση. τα νεφρά είναι υπεύθυνα για την ισορροπία του καλίου στο ανθρώπινο σώμα και μέσω αυτών, αποβάλλεται το επιπλέον κάλιο από τον οργανισμό. Η εμφάνιση έλλειψης του καλίου είναι σπάνια, γιατί το κάλιο απαντάται σε αρκετές τροφές που καταναλώνουμε καθημερινά, όπως ο χυμός πορτοκαλιού, οι μπανάνες, οι γλυκοπατάτες, το σπανάκι, τα φασόλια, οι φακές, ο σολομός, το γιαούρτι, το άπαχο γάλα.

Ελλείψεις καλίου οφείλονται σε υπερβολική διάρροια, μη ελεγχόμενο διαβήτη, σε δίαιτα χαμηλή σε θερμίδες (<800 θερμίδες/ημερησίως), σε χρόνια αλκοολισμό, σε υπερβολική σωματική άσκηση και σε χρόνια χρήση διουρητικών και καθαρτικών. Μερικά

από τα συμπτώματα έλλειψης καλίου είναι η *αίσθηση κούρασης* και *ατονίας στους μύς*, *ηκαρδιακή αρρυθμία*, οι *έντονοι πονοκέφαλοι*, η *εφίδρωση*, οι *μυϊκές κράμπες* και *τοτρέμουλο*.

Οι αθλητές είναι μια κατηγορία πληθυσμού που έχει αυξημένες ανάγκες σε κάλιο, ειδικότερα σε περιόδους εντατικής άσκησης, για να αντικαταστήσουν την απώλεια μυϊκής μάζας και απώλεια καλίου που αποβάλλονται μέσω του ιδρώτα, κατά τη διάρκεια της άθλησης. Σε περιπτώσεις που έχουν μεγάλη απώλεια καλίου, έχουν αυξημένες πιθανότητες να εμφανίσουν μυϊκές κράμπες και αρρυθμίες στην καρδιά. Ένα ποτήρι χυμό πορτοκάλι ή 1 μπανάνα μετά από μια ώρα άσκησης, αρκούν για να επαναφέρουν το κάλιο στον οργανισμό.

Άλλες σημαντικές ιδιότητες του καλίου είναι η λειτουργία του εγκεφάλου, αφού τα κανάλια καλίου στον εγκέφαλο παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη μνήμη και τη μάθηση. Μερικές έρευνες έχουν δείξει μειωμένες πιθανότητες εγκεφαλικού επεισοδίου στα άτομα που ακολουθούσαν με διατροφή πλούσια σε κάλιο. Σε άτομα με διαβήτη, μια διατροφή χαμηλή σε κάλιο μπορεί να ρίξει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, προκαλώντας υπογλυκαιμία.

Μια άλλη, εξίσου σημαντική ιδιότητα του καλίου είναι, ότι βοηθά στα αντανεκλαστικά των νεύρων που είναι υπεύθυνα για τη μεταφορά μηνυμάτων από το ένα μέρος του σώματος στο άλλο. Επίσης, το κάλιο ευθύνεται για τη σύσπαση των μυών του σώματος. Κάποιοι θεωρούν το κάλιο αγχολυτικό, αφού τονώνει τον οργανισμό από το άγχος και το στρες. Εξίσου

Ποσότητα σε Κάλιο (mg)	
1 φλ. χυμό πορτοκάλι	975
113 γρ. αμύγδαλα	786
150 γρ. γλυκοπατάτα ψημένη	694
150 γρ. πατάτα ψημένη με τη φλούδα	610
100 ml becel pro-active φραμπουάζ	600
100 ml becel pro-active ροδάκινο βερίκοκο	600
½ φλ. φασόλια ψημένα	595
250 γρ. γιαούρτι άπαχο	579
½ φλ. πολτό ντομάτας	549
113 γρ. σολομό	470
1 μέτρια μπανάνα	422
½ φλ. σπανάκι ψημένο	419
113 γρ. κοτόπουλο	410
1 φλ. γάλα άπαχο	382
½ φλ. φακές ψημένες	365
113 γρ. γαλοπούλα	356
10 gr becel pro-active προϊόν επάλειψης	233

σημαντικό ρόλο παίζει το κάλιο στον μεταβολισμό των λιπών, της πρωτεΐνης και των

υδατανθράκων, αφού λαμβάνει μέρος στη διαδικασία διάσπασης αυτών των θρεπτικών συστατικών.

Η συνιστώμενη ασφαλή ποσότητα πρόσληψης καλίου είναι 4.7gr ημερησίως. Ο πιο κάτω Πίνακας αναφέρει τροφές πλούσιες σε κάλιο (Πιν. 2.8.2, 2.8.3. Το κάλιο εξισορροπεί την υψηλή συγκέντρωση νατρίου και μπορεί να περιορίσει τις επιδράσεις του αλατιού στην αρτηριακή πίεση.

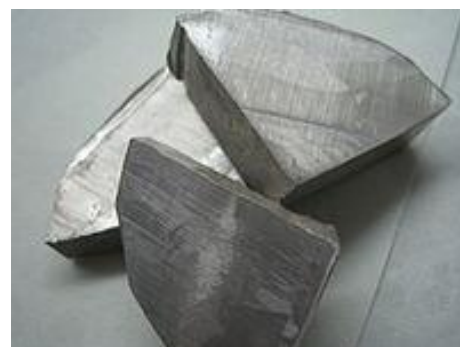
Πίνακας 2.8.3. Απαιτήσεις και επιτρεπόμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης Κ. mg/d

ΚΑΛΙΟ (K)		
ΟΜΑΔΑ ΠΛΥΘΗΣΜΟΥ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ Mg	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΛΗΨΗ
Παιδιά		4700
Ενήλικες	3510	4700
Γυναίκες	3510	4700
Αντρες	3510	4700

## 2.9. ΝΑΤΡΙΟ (Na)

### 2.9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νάτριο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Na (από τη λατινική λέξη natrium) και ατομικό αριθμό 11. Το καθαρό νάτριο, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ένα μαλακό, αργυρόλευκο, πολύ δραστικό στερεό μέταλλο. Είναι ένα μέλος των αλκαλιμετάλλων. Το μοναδικό σταθερό του ισότοπο είναι το <sup>23</sup>Na (Πιν. 2.9.1.) Στη φύση δεν υπάρχει ως ελεύθερο (στοιχειακό) μέταλλο, οπότε όταν χρειάζεται στη στοιχειακή του μορφή, πρέπει να παραχθεί από τις χημικές ενώσεις του. Για πρώτη φορά απομονώθηκε από τον Χάμφρυ Ντέιβυ (Humphry Davy) το 1807, που το παρήγαγε με ηλεκτρόλυση τήγματος υδροξειδίου του νατρίου. Το νάτριο είναι το 6ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στη λιθόσφαιρα της Γης, και μετέχει σε πολλά ορυκτά όπως οι άστριοι, ο σοδαλίτης και ο αλίτης. Πολλά άλατα του νατρίου είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό, και το νάτρίό τους διαβρώνεται από τη δράση του νερού, ώστε μαζί με το χλώριο, δηλαδή ως χλωριούχο νάτριο, να είναι τα πιο συνηθισμένα διαλυμένα στοιχεία (κατά βάρος) στους ωκεανούς της Γης.



Εικόνα 2.9: Νάτριο  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

Πίνακας 2.9.1. Ιδιότητες του Na

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ατομική Μάζα g/mol	Ατομική Ακτίνα Pm	Πυκνότητα g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Σθένος	Σημείο τήξης °C
Na Νάτριο	11	22,99	186	0,968	+1	97,72

Πολλές χημικές ενώσεις του νατρίου είναι χρήσιμες, όπως το υδροξείδιο του νατρίου για σαπωνοποίηση, το χλωριούχο νάτριο ως αποπαγωτικό μέσο και ως θρεπτικό υλικό. Το νάτριο είναι ένα ζωτικής σημασίας στοιχείο για όλα τα ζώα και για κάποια φυτά της Γης. Στα ζώα, τα ιόντα νατρίου χρησιμοποιούνται ενάντια στα ιόντα καλίου για τις αντλίες νατρίου-καλίου στις κυτταρικές μεμβράνες, επιτρέποντας τη μεταβίβαση σε νευρικές ωθήσεις, όταν το φορτίο διαχέεται. Η επακόλουθη ανάγκη των ζώων για νάτριο το ταξινομεί ως ένα διαιτητικό ανόργανο μακρομέταλλο.

## 2.9.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το νάτριο βρίσκεται κυρίως στο υγρό που περιβάλλει τα κύτταρα, δηλαδή στον εξωκυττάριο χώρο. Όταν συνδέεται με το χλώριο παράγεται μια ουσία που λέγεται χλωριούχο νάτριο και είναι αυτό που κοινώς ονομάζεται αλάτι και υπάρχει σε πολλές επεξεργασμένες τροφές. Οι φυσικές τροφές δεν περιέχουν πολύ αλάτι το οποίο όμως χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία τροφίμων γιατί λειτουργεί ως συντηρητικό. Όταν καταναλώνουμε τροφές πλούσιες σε νάτριο (δηλαδή αλάτι) το σώμα αποβάλλει το υπερβάλλον νάτριο με τα ούρα αλλά τα νεφρά ορισμένων ανθρώπων δεν μπορούν να το κάνουν αυτό εύκολα.

Το νάτριο παίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση του νερού του οργανισμού. Επίσης, η είσοδος και η έξοδος νατρίου από ορισμένα κύτταρα είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση βασικών λειτουργιών του σώματος. Παραδείγματος χάριν, για να εκτελεστούν οι διεργασίες στον εγκέφαλο, το νευρικό σύστημα και τους μυς είναι αναγκαία η δημιουργία ηλεκτρικών σημάτων για τη μεταξύ των κυττάρων επικοινωνία. Τα ηλεκτρικά αυτά σήματα δημιουργούνται από τη μετακίνηση του νατρίου. Έτσι, πολύ μεγάλη ή πολύ μικρή συγκέντρωση νατρίου στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργία στα συγκεκριμένα κύτταρα και σε ακραίες περιπτώσεις ακόμα και το θάνατο.

Αύξηση του νατρίου στον οργανισμό, δηλαδή υπερνατρίαemia, παρατηρείται όταν υπάρχει περίσσεια νατρίου σε σχέση με το νερό. Οι αιτίες που οδηγούν σε υπερνατρίαemia μπορεί να είναι πολλαπλές και περιλαμβάνουν τις παθήσεις των νεφρών, τη χαμηλή πρόσληψη νερού και τις μεγάλες απώλειες νερού με τις διάρροιες ή και τους εμέτους.

Χαμηλή συγκέντρωση νατρίου, δηλαδή υπονατρίαemia παρατηρείται όταν υπάρχει σχετική αύξηση στο νερό του σώματος σε σχέση με το νάτριο. Η υπονατρίαemia μπορεί να οφείλεται σε παθήσεις που αφορούν το συκώτι ή τα νεφρά, σε συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, σε εκτεταμένα εγκαύματα κ.λπ. Εμφανίζονται συμπτώματα, όπως ατονία, ναυτία, σύγχυση, λήθαργος. Στα αρχικά στάδια, η υπονατρίαemia μπορεί να είναι χωρίς συμπτώματα ή η συμπτωματολογία να είναι ήπια. Σε σοβαρότερες περιπτώσεις υπονατρίαemias, μπορεί να εμφανιστούν σπασμοί, εμβροντησία, κόμα. Οι φυσιολογικές τιμές νατρίου στο αίμα είναι 135-145 χιλιοστοϊσοδύναμα ανά λίτρο (mEq/L). Στις χώρες της Δύσης, η μέση κατανάλωση νατρίου αντιστοιχεί σε 3.400 mg την ημέρα, όταν η συνιστώμενη πρόσληψη για τους υγιείς ενήλικες είναι έως 2.400 mg (ποσότητα που αντιστοιχεί σε 6 γραμμάρια αλατιού) και για όσους πάσχουν από υπέρταση ή νεφροπάθεια μόλις 1.500 mg. (Πιν. 2.9.3) Οι συστάσεις αυτές σημαίνουν πως οι υγιείς άνθρωποι δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 1 κουταλάκι αλάτι την ημέρα και οι ασθενείς το μισό.

**Μεταβολισμός:** Όλο το Na της τροφής απορροφάται από το λεπτό έντερο με έναν μηχανισμό γνωστό ως αντλία Na. Από το αίμα, το Na πηγαίνει στους νεφρούς όπου, η επαναρρόφηση και η κατανομή του εξαρτώνται από τις ποσότητες που χρειάζονται για να διατηρηθούν τα απαιτούμενα επίπεδά του στον οργανισμό. Το 50% περίπου του Na που υπάρχει στον οργανισμό βρίσκεται στο εξωκυττάριο υγρό, το 40% βρίσκεται στον σκελετό

και μόνο το 10 % βρίσκεται στα κύτταρα. Η περίσσεια του Na αποβάλλεται με τα ούρα και η απέκκριση ρυθμίζεται από την αλδοστερόνη. Η αποβαλλόμενη ποσότητα εξαρτάται από την ποσότητα πρόσληψής του από τις τροφές. Η αποβολή του Na με τα κόπρανα και τον ιδρώτα είναι σχετικά χαμηλή.

Πολύ σπάνια παρατηρείται έλλειψη σε Na, διότι αυτό βρίσκεται σχεδόν σε όλες τις τροφές. Ανεπάρκεια όμως, είναι δυνατό να προκληθεί σε αυστηρά χορτοφάγους, σε πλήρη νηστεία, σε έμετο, σε διάρροια και σε παραταταμένη εφίδρωση, οπότε συνδυάζεται και με αφυδάτωση. Τα συμπτώματα της ανεπάρκειας περιλαμβάνουν μυϊκή αδυναμία, μειωμένη συγκέντρωση, απώλεια μνήμης, αφυδάτωση και απώλεια όρεξης.

## ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ

Το χλωριούχο νάτριο είναι δυνατό να είναι τοξικό όταν:

- Η πρόσληψή του είναι υψηλή, ενώ η κατανάλωση νερού περιορισμένη.
- Ο οργανισμός έχει προσαρμοστεί σε χρόνιες δίαιτες φτωχές σε αλάτι.
- Βρέφη, ή άλλα άτομα, διατρέφονται με περίσσεια χλωριούχου νατρίου, ενώ οι νεφροί των ατόμων αυτών δεν έχουν τη δυνατότητα της απέκκρισής του.

Πίνακας 2.9.2. Συγκέντρωση Na σε διάφορες τροφές

ΤΡΟΦΕΣ (100 g)	ΝΑΤΡΙΟ mg
Γάλα φρέσκο πλήρες	50
Γάλα σκόνη πλήρες	440
Γάλα σκόνη αποβουτυρωμένο	550
Γιαούρτι στραγγισμένο	71
Βούτυρο αλατισμένο	870
Φυστικοβούτυρο	350
Μαργαρίνη αλατισμένη	800
Ψωμί άσπρο φρυγανισμένο	640
Μπισκότα τύπου “cream crackers”	610
Πιτυρούχα σκευάσματα	1670
Corn Flakes	1160
Κρέας κονσέρβα	1050
Κρέας κονσέρβα (κορν μπηφ)	950
Σαλάμι	1850
Λουκάνικα	1100
Συκώτι (τηγανητό)	190
Ψάρια καπνιστά	1200
Τυρί επαλειφόμενο	1170
Τυρί Camembert	1410
Τυρί φέτα	1260
Τυρί Danish Blue	1420
Ξηροί καρποί ανάλατοι	4
Ξηροί καρποί αλατισμένοι	440



ΝΑΤΡΙΟ (Na)			
ΟΜΑΔΑ ΠΛΥΘΗΣΜΟΥ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΕ ΧΩΡΕΣ ΤΗΣ ΔΥΣΗΣ	ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΗ ΛΗΨΗ	ΗΜΕ
Υπερτασικοί		1500	
Ενήλικες	3400	2400	
Γυναίκες	3400	2400	
Αντρες	3400	2400	

## 2.10. ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)

### 2.10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Φώσφορος (Phosphorus) είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο P, ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376. Πρόκειται για ένα χημικό στοιχείο της ομάδας του αζώτου (VA ή 15) με τέσσερις (4) πιο γνωστές στερεές αλλοτροπικές μορφές. Οι δυο κυριότερες από αυτές είναι



Εικόνα 2.10: Μορφές του φωσφόρου  
Πηγή: <http://en.wikipedia.org>

ο λευκός και ο ερυθρός φώσφορος. Η χαρακτηριστική ιδιότητα του φωσφορισμού σχετίζεται μόνο με το λευκό φώσφορο.

Πρόκειται για εξαιρετικά δραστικό στοιχείο και γι' αυτό ποτέ δεν βρέθηκε σε στοιχειακή κατάσταση στη φύση της Γης. Συνήθως βρίσκεται σε φωσφορούχα πετρώματα, αλλά αποτελεί σημαντικό συστατικό και σημαντικών βιοχημικά (και όχι μόνο) οργανοφωσφορικών ενώσεων, όπως (μεταξύ άλλων) το DNA, το RNA, η ATP και η ADP. Είναι απαραίτητο στοιχείο για κάθε ζωντανό κύτταρο. Το όνομα Φώσφορος στην Αρχαία Ελλάδα είχε δοθεί στον πλανήτη Αφροδίτη και προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις φως και φέρω. Δηλαδή, η λέξη Φώσφορος κυριολεκτικά σημαίνει αυτός που μεταφέρει φως

Το επίθετο φωσφορώδης, φωσφορώδες χρησιμοποιείται για να δηλώσει ενώσεις του φωσφόρου με βαθμό οξείδωσης +3, ενώ το φωσφορικός, φωσφορική, φωσφορικό δηλώνει ενώσεις του φωσφόρου με βαθμό οξείδωσης +5. Χρησιμοποιούνται ακόμη, το επίθετο υποφωσφορώδης, υποφωσφορώδες για βαθμό οξείδωσης +1, ο όρος φωσφίδιο για βαθμό οξείδωσης -3. Ανακαλύφθηκε το 1669 από τον αλχημιστή Μπραντ που αναζητώντας την φιλοσοφική λίθο έλαβε δια ξηράς απόσταξης από υπολείμματα ούρων, μια ουσία η οποία παρουσίαζε την περίεργη ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι. Εξ αυτής ακριβώς της ιδιότητας την ονόμασε (φως+φέρων) φωσφόρο.

Αυτόν τον πρωτογενή τρόπο παρασκευής προσπάθησε να κρατήσει επτασφράγιστο μυστικό μέχρι που δεν άντεξε και ο ίδιος ο Μπραντ το εκμυστηρεύθηκε στον Κραφτ όπου και εκείνος με την σειρά του τελικά επέδειξε το "περίεργο" αυτό στοιχείο στην Αυλή του Βασιλέως της Αγγλίας Κάρολου τον Β' το 1677. Παράλληλα όμως και ο Κούνκελ εργαζόμενος ανεξάρτητα παρήγαγε ίδια ουσία το 1676, ενώ ο Άγγλος φυσικός και χημικός Μπούλ μελέτησε τη νέα αυτή φωτοβόλο ουσία την οποία και ονόμασε noctiluca. Έτσι το σύννηθες πλέον όνομα που καθιερώθηκε τότε για το στοιχείο αυτό ήταν ο αγγλικός φωσφόρος

ή φωσφόρος του Μπούλ σε διάκριση από τον φωσφόρο της Μπολόνιας ή Βολωνίας που ήταν θειούχο βάριο με κάποιες άλλες προσμίξεις που εξέπεμπε όμως φως μόνο μετά από έκθεση στον Ήλιο. Ένα αιώνα αργότερα το 1770 ο Γκαν ανακάλυψε ότι το κυριότερο στοιχείο των οστών είναι το φωσφορικό ασβέστιο και ο Σέελε εξ αυτού καταφέρνει το 1777 να κατασκευάσει φωσφόρο από την τέφρα οστών. Το ίδιο δε έτος ο Λαβουαζιέ διαπιστώνει και την πραγματική φύση του φωσφόρου ως χημικό στοιχείο όπου και μελέτησε τις ιδιότητές του.

Ο φώσφορος εμφανίζεται με πολλές αλλοτροπικές μορφές των οποίων βασικότερες είναι ο λευκός φώσφορος, ο ερυθρός φωσφόρος, ο πορφυρούς φωσφόρος και ο μεταλλικός φωσφόρος. Οι τέσσερις αυτές μορφές παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές ιδιότητες. Όλες δε οι άλλες μορφές του, αποτελούν (θεωρούνται) παραλλαγές των τεσσάρων βασικών μορφών.

Πολλοί θεωρούν τον πορφυρούν παραλλαγή του ερυθρού θεωρώντας έτσι τρεις βασικές μορφές.

### **Λευκός φώσφορος**

- Ο λευκός φώσφορος είναι σώμα λευκό που μοιάζει με το κερί. Εκτειθέμενος στον Ήλιο καθίσταται κίτρινος. Λαμβάνεται κατά τη συνήθη παρασκευή του φωσφόρου. Διακρίνεται σε δύο τύπους: α και β.

**1.** Λευκός φώσφορος α: Ειδικό βάρος: 1,83 Σημείο τήξης: 44,1 , Σημείο ζέσεως: 287° C περίπου (σε απουσία αέρος ή οξυγόνου). Είναι σώμα μαλακό που μπορεί εύκολα να κοπεί με μαχαίρι. Σε θερμοκρασίες κατώτερες των 5° C γίνεται στιλπνός και κρυσταλλικός. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό (ένα προς 300.000 μέρη νερού), πολύ όμως ευκολα σε οργανικούς διαλύτες και ιδίως σε διθειάνθρακα σε αναλογία 9:1, μέχρι ακόμη και σε ελαιόλαδο. Από την εξάτμιση των διθειανθρακικών διαλυμάτων του "φωσφόρου α" λαμβάνεται αυτός σε κρυσταλλική μορφή (ρομβικά δεκάεδρα).

**2.** Λευκός φώσφορος β: Ο τύπου β λαμβάνεται δια ψύξεως του α τύπου στους -77° C ή με άσκηση επ'αυτού πίεσης 12.000 atm όπου και κρυσταλλούται στο εξαγωγικό σύστημα.

### **Ερυθρός φώσφορος**

- Ο ερυθρός φώσφορος είναι ένα ερυθροϊώδες μικροκρυσταλλικό στερεό με Ειδικό βάρος: 2,1 , Σημείο τήξεως 500-600° C. Λαμβάνεται με πύρωση του λευκού για λίγες ώρες στους 240° C σε αδρανή ατμόσφαιρα (αζώτου). Το σημείο μετατροπής του είναι μεταξύ 230-250° C ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία το φαινόμενο αυτό γίνεται αντιστρεπτό. Ατμοί ερυθρού φωσφόρου αν ψυχθούν αποθέτουν λευκό φώσφορο. Η αντίδραση μετατροπής του λευκού σε ερυθρό είναι εξώθερμη παρουσιάζοντας έκλυση 3,7 χιλιοθερμίδες ανά γραμμομόριο.

### **Πορφυρός φώσφορος**

- Ο πορφυρός φώσφορος λαμβάνεται υπό μορφή άμορφης πορφυράς σκόνης με Ειδικό βάρος: 1,87 , δια βρασμού διαλύματος 10% λευκού φωσφόρου σε τριβρωμίδιο του φωσφόρου επί 10 ώρες περίπου, ή διά θερμάνσεως του τριβρωμιδίου με υδράργυρο στους 240° C. Είναι περισσότερος δραστικός από τον ερυθρό, διαφέρει δε από το λευκό στο ότι οξειδώνεται βραδύτερα στον αέρα και δεν παρουσιάζει τοξικές ιδιότητες. Διαλύεται στα αλκάλια με έκλυση φωσφίνης. Στο μόριο του πορφυρού φωσφόρου αποδίδεται ο τύπος P<sub>2</sub>.

## Μεταλλικός φώσφορος

- Ο Μεταλλικός φώσφορος ή μέλας φώσφορος είναι η τέταρτη αλλοτροπική μορφή του φωσφόρου που όπως ο λευκός έτσι και ο μεταλλικός εμφανίζεται υπό δύο μορφές α και β μεταλλικός φωσφόρος.

**1. Μεταλλικός φώσφορος α:** Ο τύπου α μεταλλικός λαμβάνεται με θέρμανση του ερυθρού στους 530° C ή με διάλυση λευκού φωσφόρου σε μόλυβδο στους 400° C μέσα σε κλειστό σωλήνα και μετά την κρυστάλλωση του μίγματος διάλυσης του μολύβδου σε αραιό νιτρικό οξύ. Είναι σώμα κρυσταλλικό σε μονοκλινικούς ή ρομβοεδρικούς κρυστάλλους με Ειδικό βάρος: 2,32. Κατά την εξάχνωσή του δεν οξειδώνεται. Είναι ηλεκτρομονωτικό.

**2. Μεταλλικός φώσφορος β:** Ο τύπου β μεταλλικός λαμβάνεται από τον λευκό φώσφορο με θέρμανση στους 200° C και υπό πίεση 12.000 atm. Είναι σώμα κρυσταλλικό με Ειδικό βάρος: 2,7 και Σημείο τήξεως 587,5° C. Παρουσιάζει λίαν σταθερή μορφή και δεν αναφλέγεται στον αέρα ακόμη και αν θερμανθεί στους 400° C. Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

### 2.10.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο φώσφορος είναι ένα απαραίτητο μεταλλικό στοιχείο το οποίο απαιτείται από κάθε κύτταρο στο σώμα για να λειτουργήσει σωστά. Περίπου το 1% του σωματικού βάρους αποτελείται από φώσφορο και το 80% που υπάρχει στο σώμα μας βρίσκεται στα κόκαλα και στα δόντια. Το άλλο 20% βρίσκεται στους μαλακούς ιστούς, στα όργανα και σε κάθε κύτταρο. Είναι απαραίτητος για τη σωστή ανάπτυξη των οστών και την ομαλή λειτουργία της καρδιάς, των νεφρών και του νευρικού συστήματος. Παρέχει ενέργεια και ζωντάνια επειδή βοηθά στο μεταβολισμό των λιπών και των αμύλων. Επίσης μειώνει τους πόνους της αρθρίτιδας. Ακόμη ο φώσφορος είναι απαραίτητο στοιχείο για τη μυϊκή ανάπτυξη και παίρνει μέρος σε ορισμένες διεργασίες του μεταβολισμού, όπως τη μεταφορά της γλυκόζης, το σχηματισμό φωσφολιπιδίων και το μεταβολισμό των αμινοξέων. Ο φώσφορος επίσης βοηθά στο να διατηρηθεί η απαραίτητη ισορροπία του οξέων-βάσεων (pH) στο αίμα καθώς λειτουργεί ρυθμιστικά στο σώμα. Τα μόρια του 2,3-διφωσφογλυκερικού οξέος τα οποία περιέχουν φώσφορο δεσμεύουν την αιμοσφαιρίνη στα ερυθρά αιμοσφαίρια και επηρεάζουν την απελευθέρωση οξυγόνου στους ιστούς του σώματος.

Ο φώσφορος βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα τρόφιμα γιατί είναι απαραίτητο συστατικό για κάθε ζωντανό οργανισμό. Τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα ψάρια είναι ιδιαίτερα πλούσια σε φώσφορο. Ο φώσφορος είναι επίσης συστατικό πολλών πολυφωσφορικών πρόσθετων των τροφίμων και μπορεί να βρίσκεται σε πολλά αναψυκτικά με τη μορφή του φωσφορικού οξέος. Ο φώσφορος βρίσκεται με τη μορφή του φυτικού οξέος σε όλους τους σπόρους (φασόλια, μπιζέλια, δημητριακά & καρύδια).

Η προτεινόμενη ημερήσια πρόσληψη RDA που καθορίζεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι στα 800 mg /μέρα. (Πιν. 2.10.1).

Πίνακας 2.10.1. Κατανάλωση και επιτρεπόμενες τιμές ημερήσιας πρόσληψης Na. mg/d  
2400mg αντιστοιχούν σε 6gr αλάτι

ΝΑΤΡΙΟ (Na)			
ΟΜΑΔΑ ΠΛΥΘΗΣΜΟΥ	ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΗ ΗΜΕΛΗΨΗ	ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΗ ΗΜΕΛΗΨΗ	ΗΜΕΛΗΨΗ
Παιδιά		400	
Ενήλικες	1000	800	
Γυναίκες	1000	800	
Αντρες	1000	800	
Έγκυες		1000 - 1200	

Πίνακας 2.10.2. Συγκέντρωση P σε διάφορες τροφές

Τροφές	mg/100 gr.	Τροφές	mg/100 gr.
Κολοκυθόσποροι	1100	2 αυγά	205
Ήλιόσποροι	840	Σόγια	191
Σαρδέλες	580	Κριθάρι	190
Γραβιέρα	563	Σίκαλη	185
Συκώτι	537	Σουσάμι	173
Μαγιά μύρας	501	Φασόλια	148
Τυρί σένταρ	478	Καρύδια	145
Σολωμός, Φακές	380	Αμύγδαλα	144
Πίτουρα σταριού	364	Μοσχαρίσιο κρέας	134
Όστρακοειδή	360	Αρακάς	116
Κουάκερ	360	Μαϊντανός	100
Τυρί ροκφόρ	339	Φουντούκια, Γκρέιπ φρούτ	96
Ρεβύθια	330	Καλαμπόκι	89
Πουλερικά	290-320	Κάστανα	88
Σιτάρι	319	28 γρ. Μελάσσα	84
Μπακαλιάρος	271	Δαμάσκηνα ξερά	79
Γάλα παστεριωμ.	228	Ψωμί, κάρδαμο	76
Αντίδια	54	Πατάτες	65
Σινάπια, Σπαράγγια	50	Χουρμάδες	63
Μπάμιες	41	Μπρόκολα	62
Καρότα	36	Γλυκοπατάτες	58

### 3. ΜΥΚΗΤΕΣ

#### 3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι μύκητες αποτελούν ένα ιδιόμορφο και μυστηριώδη κόσμο έμβιων οργανισμών της φύσης οι οποίοι ανέκαθεν προσήλκυαν το ενδιαφέρον και ταυτόχρονα προκαλούσαν δέος στον άνθρωπο. Βρίσκονται παντού γύρω μας με τη μορφή ασθενειών (μυκητιάσεις), τροφίμων (τυριά, ψωμί, κρασί, μπύρα), φαρμάκων (πενικιλίνη) η απλά ως τα γνωστά σε όλους μας μανιτάρια. Όταν οι πρώτες σταγόνες βροχής αγγίζουν την ξερή γη στις αρχές του φθινοπώρου και το δάσος ξαναζωντανεύει δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για την εμφάνιση των πρώτων μανιταριών. Η αιφνίδια αυτή τους εμφάνιση, η πολυμορφία τους και τα εντυπωσιακά τους χρώματα έκαναν τους αρχαίους να τα θεωρούν σαν «παιχνίδια της φύσης». Τα μανιτάρια όπως άλλωστε και τα φυτά διακρίνονται σε εδώδιμα, φαρμακευτικά, παραισθησιογόνα και δηλητηριώδη.

Αναζητώντας την καταγωγή των μανιταριών στα βάθη των αιώνων φτάνουμε πολύ παλιά, στα προϊστορικά χρόνια. Τα πρώτα παλαιοντολογικά ίχνη μανιταριών βρέθηκαν πριν από 400 εκατομμύρια χρόνια. Ο Θεόφραστος το 300 π.Χ. στο έργο του «Περί Φυτών Ιστορία» χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τη λέξη «ΜΥΚΗΣ» και έδωσε ονόματα σε διάφορα είδη μανιταριών. Τα παραισθησιογόνα μανιτάρια θεωρήθηκαν σαν «μαγικοί» οργανισμοί και η απανταχού παρουσία τους συνδέθηκε με δεισιδαιμονίες μύθους και παραδόσεις, ενώ παράλληλα επηρέασαν βασικές φιλοσοφίες και θρησκείες σε γνωστούς πολιτισμούς της αρχαιότητας (Ελλάδα, Κ. Αμερική, Ινδία). Η τελετουργική χρήση των μανιταριών και παραισθησιογόνων φυτών μας ταξιδεύει βαθιά στην ιστορία, τουλάχιστον επτά χιλιάδες χρόνια πίσω και πιθανόν φτάνει μέχρι την παλαιολιθική εποχή. Αναγνωρίστηκαν όμως σαν εξαιρετική τροφή στα τελευταία χρόνια της αρχαιότητας και έχαιραν μεγάλης εκτίμησης από τους Ρωμαίους.

Η καλύτερη πρόληψη για την αποφυγή δηλητηριάσεων είναι η βρώση μόνο καλλιεργούμενων μανιταριών, σε περιπτώσεις αυτοφυών μανιταριών θα πρέπει ο ερασιτέχνης συλλέκτης να είναι πάντα επιφυλακτικός γιατί πολλά δηλητηριώδη μανιτάρια μοιάζουν με εδώδιμα.

Η ανακάλυψη του «ανθρώπου των πάγων» στις Ιταλικές Άλπεις το 1991 έρχεται να καταρρίψει τον μύθο για χρήση των μανιταριών στην προϊστορία ως παραισθησιογόνων μόνο. Ο ηλικίας 5300 ετών απολιθωμένος άντρας ήταν καλά εξοπλισμένος με εργαλεία της εποχής και με μανιτάρια του είδους *Piptoporus betulinus* που απαντώνται μέχρι σήμερα και στα δάση μας και έχουν αιμοστατικές ιδιότητες. Σαφή διάκριση μεταξύ εδώδιμων και δηλητηριωδών μανιταριών έκανε πρώτος ο Διοσκουρίδης τον 1<sup>ο</sup> μ.Χ. αιώνα ο οποίος επεσήμανε πολλές από τις θεραπευτικές τους ιδιότητες. Πίστευε όμως ότι τις δηλητηριώδεις ουσίες τις απορροφούν από το περιβάλλον στο οποίο αναπτύσσονται. Η λανθασμένη αυτή εντύπωση επικράτησε μέχρι τα 1600 και χρειάστηκαν πολλά χρόνια ερευνών για να αποδειχθεί ότι μόνο ορισμένα μανιτάρια περιέχουν τις συγκεκριμένες ενώσεις που είναι προϊόντα του μεταβολισμού τους. Έτσι λοιπόν, τόσο η σύγχρονη φαρμακευτική χημεία όσο και η πρακτική ιατρική μας δίνουν πολλά παραδείγματα χρήσης μανιταριών. Είδη του γένους Γανόδερμα (*Ganoderma*), χρησιμοποιούνται σαν αφέψημα που καταπραΰνει τα νεύρα, ανοίγει την όρεξη και καταπολεμά την αϋπνία. Στην Ιαπωνία καλλιεργείται τεχνητά και διατίθεται στην εγχώρια αγορά ως φυλακτό με την ονομασία “reish”. Ο Πολύπορος ο θειαφόχρωμος (*Polyporus sulfureus*) είναι ξυλοσηπτικό μανιτάρι γνωστό στην Κρήτη ως σκαρολάχανο και χρησιμοποιείται για την θεραπεία του διαβήτη όπως και το πολύ νόστιμο είδος *Coprinus comatus*. Οι γνωστοί βωλίτες (*Boletus*) είναι μανιτάρια με υψηλή θρεπτική αξία αφού είναι πλούσια σε καροτίνη, πρωτεΐνες πάνω από 5% και περιέχουν αντικαρκινικές ουσίες πιθανόν κάποιο πεπτίδιο ή πρωτεΐνη. Στην Ιταλία είναι γνωστοί με το όνομα

«porcini» και συναντώνται σε όλα τα καλά εστιατόρια ενώ διατίθενται στην αγορά και ως αποξηραμένα.

Οι μύκητες περιλαμβάνονται στους μικροοργανισμούς, δηλαδή στους οργανισμούς που έχουν διαστάσεις μικρότερες από την διακριτική ικανότητα του γυμνού ανθρώπινου οφθαλμού (0,1 mm). Οι περισσότεροι μύκητες σχηματίζουν χαρακτηριστικές βλαστικές μορφές, τα μυκήλια. Το μυκήλιο αποτελείται από μια πολυπυρηνική μάζα κυτταροπλάσματος που περιέχεται σ'ένα σύστημα διακλαδιζομένων σωληνόμορφων νηματίων που ονομάζονται υφές. Οι σωλήνες αυτοί αποτελούν μια προστατευτική κατασκευή που είναι ανάλογη προς το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων. Το μυκήλιο προκύπτει από την βλάστηση και την ανάπτυξη ενός αναπαραγωγικού κυττάρου, του **σπορίου**. Το σπόριο των μυκήτων βλαστάνει και σχηματίζει την υφή η οποία ύστερα από διαδοχικές διακλαδώσεις μετατρέπεται σε μυκήλιο. Καθώς το μυκήλιο επεκτείνεται είναι δυνατόν το κυτταρόπλασμα να εξαφανισθεί από τις κεντρικές περιοχές παλιών υφών. Ορισμένοι μύκητες σχηματίζουν εξειδικευμένες δομές στις οποίες σχηματίζονται τα σπόρια, που ονομάζονται καρποσώματα, σποριοφόροι ή μανιτάρια και είναι μακροσκοπικά ορατά (Ζερβάκης 2011).

Ως ετερότροφοι οργανισμοί οι μακρομύκητες έχουν ανάγκη έτοιμων οργανικών ουσιών για να τραφούν. Από την άλλη μεριά τα μανιτάρια με τη σειρά τους αποτελούν τροφή για άλλους οργανισμούς (μικροοργανισμοί, νηματώδεις, έντομα, θηλαστικά). Αναλόγως του τρόπου με τον οποίο προσλαμβάνουν τις οργανικές ενώσεις που χρειάζονται για να τραφούν διακρίνουμε τρεις κατηγορίες μυκήτων. (Ζερβάκης 2011):

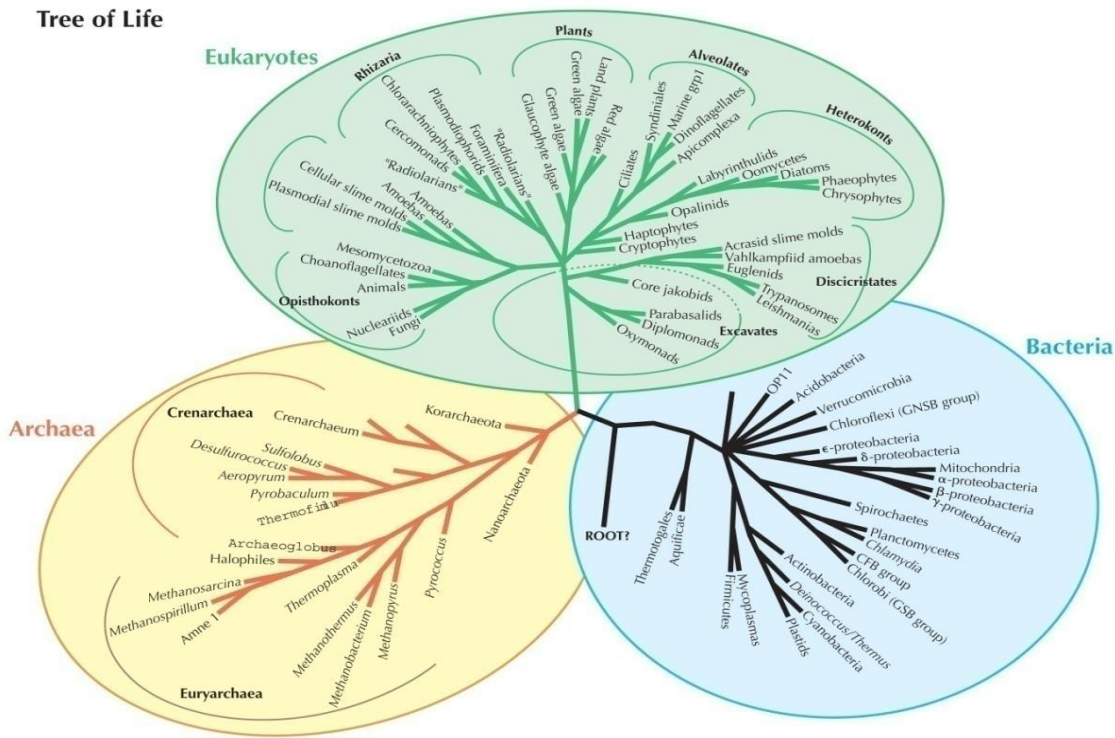
**α) Σαπροτροφικοί μύκητες.** Τρέφονται αποδομώντας τις οργανικές ενώσεις απονεκρωμένων κυττάρων άλλων οργανισμών. Πολλοί από τους μακρομύκητες είναι οι σχεδόν αποκλειστικοί αποδομητές της κυτταρίνης και της λιγνίνης οι οποίες είναι από τις δυσκολότερα αποδομούμενες, φυσικά παραγόμενες, οργανικές ενώσεις στη φύση. Κάθε χρόνο δεσμεύεται στα δάση ως φυτική βιομάζα μέσω της φωτοσύνθεσης μεγάλο ποσοστό του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Αυτή η βιομάζα περιέχει κυτταρίνη 15-45 % και λιγνίνη 15-35 %). Χάρη στη δράση των μακρομυκήτων η βιομάζα αυτή διασπάται και το CO<sub>2</sub> επιστρέφει στην ατμόσφαιρα.

**β) Βιότροφοι ή Παρασιτικοί μύκητες.** Ένα μέρος των μακρομυκήτων προσλαμβάνουν τις οργανικές ενώσεις που χρειάζονται αναπτυσσόμενοι παρασιτικά επάνω σε ζωντανούς οργανισμούς και πολλοί από αυτούς είναι παθογόνοι (προκαλούν το θάνατο του ξενιστή).

**γ) Συμβιωτικοί μύκητες.** Ένα μεγάλο μέρος των μυκήτων αναπτύσσει συμβιωτικές σχέσεις (ένδο- ή εκτομυκόρριζες) με φυτά. Σ' αυτή τη σχέση, ο μύκητας παίρνει από το φυτό τις απαραίτητες οργανικές ενώσεις ενώ εξασφαλίζει σ' αυτό μεγαλύτερη ικανότητα πρόσληψης νερού και ανόργανων στοιχείων, προσδίνοντας στα φυτά μεγαλύτερη ικανότητα εγκατάστασης και επιβίωσης.

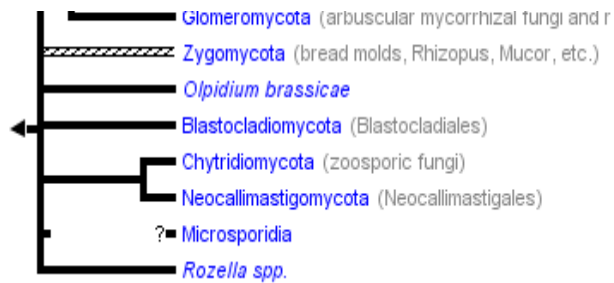
Σχεδόν όλα τα αθροίσματα των μυκήτων φαίνεται να έχουν χερσαία προέλευση, μονολότι τα σημαντικότερα από αυτά έχουν επεκταθεί και απαντώνται και σε υδάτινα ενδιαιτήματα. Το βασίλειο των μυκήτων αποτελεί ένα ποικιλόμορφο άθροισμα ετερότροφων οργανισμών που έχει ορισμένους κοινούς χαρακτήρες με τα ζώα, όπως κυτταρικές δομές αποτελούμενες από χιτίνη, γλυκογόνο ως αποθηκευτικό υλικό και μιτοχονδριακό UGA κωδικόνιο που κωδικοποιεί το αμινοξύ τρυπτοφάνη. Ο κλάδος του εξελικτικού δένδρου που συνδέει τους μύκητες με τα ζώα υποστηρίζεται συχνά από σχετικά μεγάλο αριθμό φυλογενετικών δεδομένων που περιλαμβάνει την πυρηνική μικρή υπομονάδα του ριβοσωμικού RNA γονιδίου (Bruns et al.1993, Wainwright et al. 1993), τον πρωτεϊνικό παράγοντα επιμήκυνσης EF1a (Baldauf and Palmer 1993), ολόκληρα μιτοχονδριακά γονιδιώματα (Lang et al. 2002) και αλυσίδες γονιδίων που κωδικοποιούν πρωτεΐνες (Steenkamp et al. 2006)





Εικ.3.1.1. Φυλογενετικό δένδρο που απεικονίζει τις εξελικτικές σχέσεις μεταξύ των σημαντικότερων γνωστών ομάδων οργανισμών το οποίο προέκυψε από την συνδυασμένη ανάλυση πολλών γονιδίων.  
[https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTgDG81Pl6lyU4sYc9gWpsPkXXbp\\_k2jWLPkqHYnKB29LFn7iaNq](https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTgDG81Pl6lyU4sYc9gWpsPkXXbp_k2jWLPkqHYnKB29LFn7iaNq)

Τα ταξινομικά συστήματα που μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούνταν για την κατάταξη των μυκήτων βασίζονταν σε μορφολογικά γνωρίσματα, όμως οι νέες φυλογενετικές πληροφορίες που έχουν προκύψει από την αλληλούχηση μεγάλου αριθμού γονιδίων βελτιώνουν ουσιαστικά την όσο γίνεται φυσικότερη αναπαράσταση των σχέσεων μεταξύ των εξετο οργανισμών. (Εικ. 3.1.1.) Έτσι σύμφωνα με τις πρόσφατες φυλογενετικές αναλύσεις ταξινομούνται ως εξής: (εικ 3.1.2.)



Εικ 3.1.2. Δένδρο που απεικονίζει τις φυλογενετικές – εξελικτικές σχέσεις μεταξύ των διαφόρων αθροισμάτων που συμπεριλαμβάνονται στους Μύκητες (Ευμύκητες)

### 3.1.1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΜΥΚΗΤΩΝ

Το μυκήλιο με τη βοήθεια ειδικά διαφοροποιημένων υφών σχηματίζει αναπαραγωγικά όργανα όπου παράγονται τα σπόρια. Ανάλογα με τη διαμόρφωση και το βιολογικό ρόλο τους, διακρίνονται δύο τύποι σπορίων: τα σπόρια εγγενούς αναπαραγωγής και τα σπόρια αγενούς αναπαραγωγής.

Τα σπόρια εγγενούς αναπαραγωγής σχηματίζονται αφού προηγηθεί σεξουαλική σύζευξη πυρήνων-γαμετών αντίθετου φύλου με αποτέλεσμα το σχηματισμό ζυγωτών πυρήνων, και συνεπώς μυκηλίων με νέο γονότυπο. Σ' όλο το Βασίλειο των (πραγματικών)

Μυκήτων σχηματίζονται τρία είδη τέτοιων σπορίων: ζυγοσπόρια, ασκοσπόρια, βασιδιοσπόρια (τα πρώτα από κοινοκύτταρους μύκητες και τα δύο δεύτερα από πολυκύτταρους).

Τα ασκοσπόρια και τα βασιδιοσπόρια σχηματίζονται σε εξειδικευμένα αναπαραγωγικά όργανα που ονομάζονται ασκοί και βασίδια αντίστοιχα. Τα όργανα αυτά σε κάποια είδη ασκομυκήτων και βασιδιομυκήτων σχηματίζονται απ' ευθείας από το μυκήλιο. Στα περισσότερα είδη σχηματίζονται στο εσωτερικό ή στην επιφάνεια σύνθετων καρποφοριών εγγενούς αναπαραγωγής που είναι κατασκευασμένες από ψευδοϊστό και ονομάζονται καρποσώματα (ή και σποριοφόροι) που δεν είναι άλλα από τα γνωστά στον πολύ κόσμο ως μανιτάρια (ασκοκάρπια και βασιδιοκάρπια ανάλογα αν φέρουν ασκούς ή βασίδια).

Τα σπόρια αγενούς αναπαραγωγής ονομάζονται κονίδια και σχηματίζονται αφού προηγηθεί μιτωτικός πολλαπλασιασμός πυρήνων, παράγονται δε κατά κανόνα από εξειδικευμένες προς τούτο υφές που ονομάζονται κονιδιοφόροι υφές ή απλά κονιδιοφόροι. Οι κονιδιοφόροι θεωρούνται ως απλές καρποφορίες αγενούς αναπαραγωγής οι οποίες ή σχηματίζονται από τις υφές του μυκηλίου είτε σχηματίζονται στο εσωτερικό ή την επιφάνεια σύνθετων καρποφοριών αγενούς αναπαραγωγής που είναι κατασκευασμένες από ψευδοϊστό (π.χ. πυκνίδιο, ακέρβουλο, σποριοδόχειο, σωρός κ.ά.). Κάθε κονίδιο βλαστάνοντας σχηματίζει ένα νέο μυκήλιο με τον ίδιο, θεωρητικά, γονότυπο με το μυκήλιο από το οποίο προήλθε το κονίδιο. Μερικοί μύκητες μπορεί να σχηματίζουν στη διάρκεια του βιολογικού τους κύκλου περισσότερα του ενός είδους αγενή σπόρια και αντίστοιχες καρποφορίες αγενούς αναπαραγωγής. Όμως σχηματίζει μόνο ένα είδος σπορίου εγγενούς αναπαραγωγής βάσει του οποίου ταξινομείται στο αντίστοιχο φύλο (Ζυγομύκητας, Ασκομύκητας, Βασιδιομύκητας) και μια μόνο καρποφορία εγγενούς αναπαραγωγής.

### 3.1.2. ΒΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ

Οι βασιδιομύκητες περιλαμβάνουν περί τα 30.000 είδη, αριθμός που αντιστοιχεί στο ένα τρίτο συνολικά καταγεγραμμένων ειδών μυκήτων (Kirk et al. 2001). Οι πιο γνωστοί αντιπρόσωποι τους είναι είδη που σχηματίζουν μανιτάρια (δηλ. μακροσκοπικά ορατές καρποφορίες που φέρουν εγγενείς αναπαραγωγικές κατασκευές), ενώ άλλα είδη εμφανίζουν μονοκύτταρη μορφή (ζύμες) ή μόνο αγενείς μορφές. Στην Ελλάδα έχουν μέχρι σήμερα καταγραφεί περί τα 2500 είδη μανιταριών, από τα οποία 300 περίπου ανήκουν στους ασκομύκητες και τα υπόλοιπα στους βασιδιομύκητες (Ζερβάκης 2011).

Οι βασιδιομύκητες διαδραματίζουν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στη λειτουργία του οικοσυστήματος (πρωτεύουσα σημασία στην ανακύκλωση της νεκρής οργανικής ύλης και στον κύκλο του άνθρακα) και σε μεγάλο αριθμό βιομηχανικών, ιατρικών, φαρμακευτικών, γεωργικών και άλλων εφαρμογών. Μπορούν να προσβάλουν ζώα και ανθρώπους προκαλώντας διάφορες ασθένειες, όμως υπάρχουν και άλλες κατηγορίες τους που σχηματίζουν συμβιωτικές σχέσεις (δηλ. αμοιβαίας ωφέλειας) με φυτά έντομα κ.α. (Mueller et al. 1998, Smith and Read 1997, Wheeler and Blackwell 1984).

Έχουν αξιοποιηθεί ποικιλοτρόπως από τους ανθρώπους. Για παράδειγμα τα μανιτάρια καταναλώνονται σε όλον τον κόσμο. Βέβαια, η κατανάλωση ορισμένων αυτοφυών ειδών πρέπει να αποφεύγεται εάν είναι δηλητηριώδη (Benjamin 1995) καθώς μερικά από αυτά μπορούν να προκαλέσουν και τον θάνατο. Ασφαλώς όμως είναι πάρα πολλές εκείνες οι περιπτώσεις στις οποίες οι βασιδιομύκητες αξιοποιούνται επ'ωφέλεια των ανθρώπων. Ορισμένα παραδείγματα περιλαμβάνουν την παραγωγή της ερυθράς χρωστικής ασταξανθίνης από ζύμες του γένους *Phaffia*, την παραγωγή εξωκυτταρικών ενζύμων από ξυλοσηπτικούς μύκητες, την παραγωγή δευτερογενών μεταβολιτών που χρησιμοποιούνται στη φαρμακοβιομηχανία, στον κλάδο των τροφίμων ή στη χημική βιομηχανία κτλ.

Οι βασιδιομύκητες είναι μονοκύτταροι ή πολυκύτταροι οργανισμοί, που διαθέτουν μηχανισμούς εγγενούς ή /και αγενούς αναπαραγωγής και ζούν σε χερσαία ή υδάτινα περιβάλλοντα. Η ποικιλότητα που εμφανίζουν είναι τόσο μεγάλη που είναι πολύ δύσκολο να διακριθούν συγκεκριμένα μορφολογικά γνωρίσματα που να υπάρχουν μόνο σε αυτό το άθροισμα και να παρουσιάζουν ομοιομορφία ανάμεσα σε όλα τα μέλη. Ο κύριος διαγνωστικός χαρακτήρας είναι το βασίδιο, δηλ. Ένα διαφοροποιημένο αναπαραγωγικό κύτταρο μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η μειωτική διαίρεση και σχηματίζονται τα σπόρια εγγενούς αναπαραγωγής, που ονομάζονται βασιδιοσπόρια.

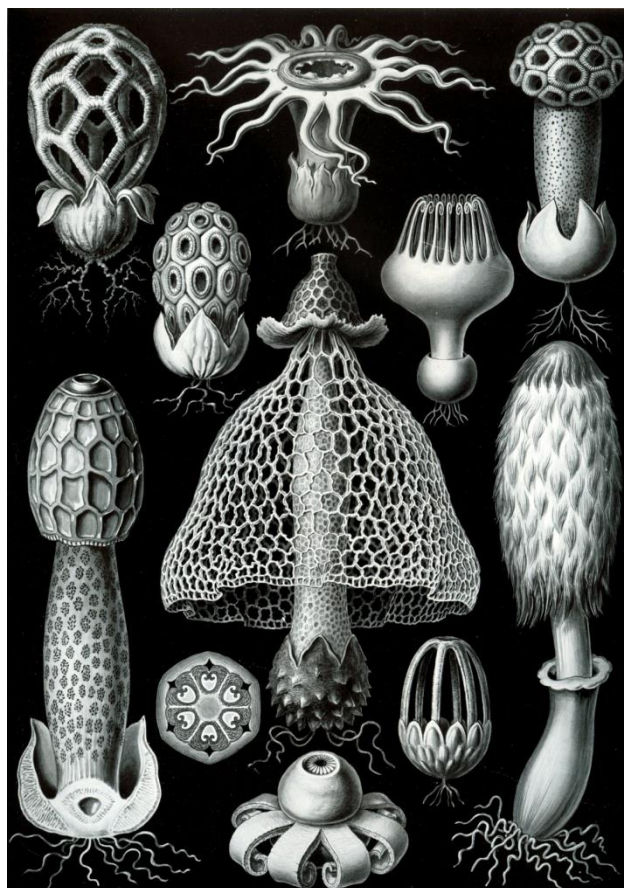
Οι μύκητες Agaricomycotina αποτελούν έναν από τους τρεις κύριους φυλογενετικούς κλαδούς των Basidiomycota (οι άλλοι δυο περιλαμβάνουν τα αθροίσματα Pucciniomycotina και Ustilaginomycotina). Το υπόφυλο Agaricomycotina περιλαμβάνει

περί τα 20.000 περιγραφέντα είδη, αριθμός που αντιστοιχεί περίπου στο 70% των γνωστών βασιδιομυκήτων. Το 98% των ειδών Agaricomycotina εντάσσεται στην κλάση Agaricomycetes που περιλαμβάνει σαρκώδη μανιτάρια με μεγάλη ποικιλομορφία στη μορφολογία τους.

Τα μέλη της Υποδιαίρεσης Agaricomycotina εμφανίζουν επίσης μεγάλο εύρος οικολογικών προτιμήσεων, προσαρμογών και στρατηγικών, οι οποίες χαρακτηρίζουν συνολικά και τους βασιδιομύκητες. Έτσι ένας μεγάλος αριθμός ειδών αναπτύσσεται **σαπροτροφικά ή βιοτροφικά ή συμβιωτικά** με πολλά είδη φυτών (μυκόρριζες, Selosse et al. 2002), εντόμων και ζώων. Επίσης αναπτύσσουν και σχέσεις ωφέλειας με φυτά.

Οι μύκητες Agaricomycotina είναι αρκετά ποικιλόμορφοι όσον αφορά τα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά. Ένα από τα σημαντικότερα διακριτικά τους γνωρίσματα είναι η μορφή των βασιδίων και ο τύπος των εγκάρσιων διαφραγμάτων που φέρουν. (McNabb 1973, Talbot 1968). Οι περισσότεροι Agaricomycotina σχηματίζουν τετράσπορα βασίδια, όμως ορισμένα είδη μπορεί να σχηματίσουν από ένα έως οκτώ σπόρια ανά βασίδιο. Ένα κοινό μορφολογικό γνώρισμα των Agaricomycotina είναι η ύπαρξη των δολίπορων σέπτων, δηλαδή εγκάρσιων διαφραγμάτων που έχουν χαρακτηριστικά διογκωμένα άκρα προς την πλευρά του κεντρικού τους ανοίγματος – πόρου. Επιπλέον, σχεδόν όλοι οι Agaricomycotina φέρουν μια ημικυκλική μεβρανώδη καλύπτρα γύρω από τον πόρο του εγκάρσιου διαφράγματος που λέγεται παρενθέσωμα, επειδή ακριβώς θυμίζουν την μορφή του συμβόλου της παρένθεσης.

Τα περισσότερα γνωστά είδη Agaricomycotina σχηματίζουν μυκήλιο και παράγουν ευμεγέθεις πολυκύτταρες καρποφορίες, τα μανιτάρια. Βέβαια σε πολλές περιπτώσεις τα βασιδιόματα που σχηματίζονται δεν έχουν την τυπική μορφή των μανιταριών που

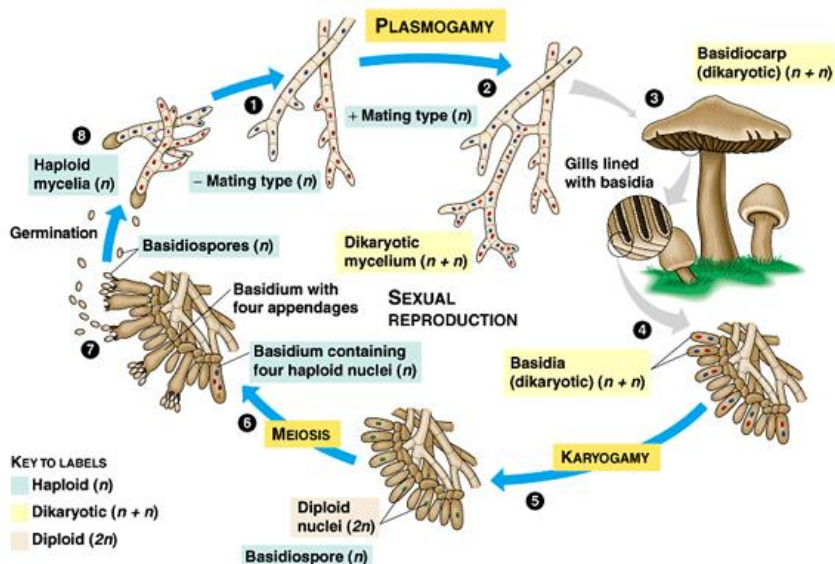


Εικ 3.1.1.1. Ποικιλία μορφών Agaricomycotina  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Basidiomycota>



γνωρίζουμε, αλλά μπορεί να περιλαμβάνουν κοραλλιόμορφες, ζελατινοειδείς, γαστεροειδείς – σφαιρικές, φαλλοειδείς, στρωματοειδείς καρποφορίες ή να έχουν και άλλες μορφές, ή ακόμα εκτός από ελάσματα στο γόνιμο τμήμα τους να φέρουν πόρους, οδοντώσεις, πτυχώσεις κλπ. (Εικ. 3.1.1.1).

### 3.1.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ

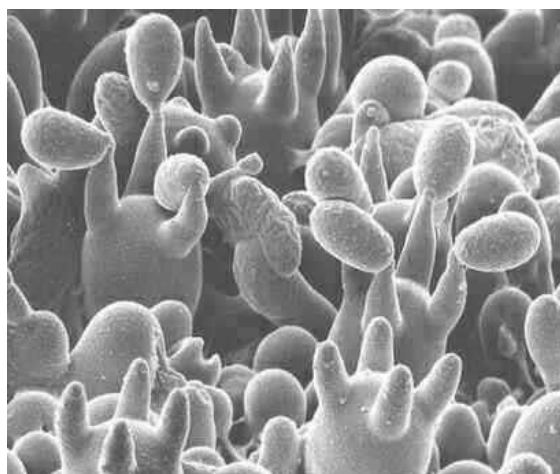


Εικ. 3.1.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ (πηγή [http://botany.natur.cuni.cz/koukol/mykologie\\_uc](http://botany.natur.cuni.cz/koukol/mykologie_uc)).

Ο βιολογικός κύκλος των βασιδιομυκήτων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφόρων ταξινομικών κατηγοριών. (Εικ. 3.1.3) Εδώ θα περιγραφεί ο βιολογικός κύκλος ενός τυπικού βασιδιομύκητα της τάξης Agaricales. Ως σημείο εκκίνησης του βιολογικού κύκλου θεωρείται το βασιδιοσπόριο το οποίο είναι μονοκύτταρο και απλοειδές ( $n$  χρωμοσώματα). Το βασιδιοσπόριο βλαστάνοντας στη φύση δίνει γένεση σε ένα μυκήλιο απλοειδές (σε κάθε “κύτταρο” των υφών υπάρχει ένας απλοειδής πυρήνας και γι’ αυτό ονομάζεται και μονοκάρυο μυκήλιο). Το μυκήλιο αυτό είναι άγονο (δεν σχηματίζει μανιτάρια), έχει περιορισμένη διάρκεια ζωής στη φύση και σύντομα εκφυλίζεται και πεθαίνει. Αν όμως έλθει σε επαφή με ένα άλλο μονοκάρυο μυκήλιο αντίθετου συζευκτικού τύπου («φύλου») του ίδιου μύκητα (τα μονοκάρυα διαφορετικού συζευκτικού τύπου δεν διαφοροποιούνται μορφολογικά) τότε αναστομώνονται οι υφές στα σημεία επαφής και πραγματοποιείται πλασμογαμία (ένωση πρωτοπλάσμάτων). Οι απλοειδείς πυρήνες αντίθετου φύλου πλησιάζουν μεταξύ τους αλλά δεν συγχωνεύονται σε ένα διπλοειδή-ζυγωτό πυρήνα. Από το σημείο αυτό και μετά αναπτύσσονται υφές οι οποίες σε κάθε “κυτταρικό” διαμέρισμα έχουν ένα ζεύγος πυρήνων αντίθετου φύλου και γι’ αυτό το μυκήλιο ονομάζεται δικάρυο.

Το δικάρυο μυκήλιο είναι αυτό που σχηματίζει μανιτάρια και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής αφού μπορεί να επεκτείνεται συνεχώς. Καθώς αυξάνεται μία δικάρυα υφή το ζεύγος των πυρήνων του ακραίου κυττάρου διαιρείται ταυτόχρονα μιτωτικά δίνοντας ένα νέο ζεύγος το οποίο προχωρεί προς το αυξανόμενο άκρο ενώ βαθμιαία δημιουργείται ένα νέο εγκάρσιο διάφραγμα πίσω τους. Σε πολλούς βασιδιομύκητες, οι δικάρυες υφές, στα σημεία των εγκάρσιων διαφραγμάτων φέρουν χαρακτηριστικά ημικυκλικά επάρματα που γεφυρώνουν τα γειτονικά “κύτταρα” και γι’ αυτό ονομάζονται κρίκοι. Οι κρίκοι σχηματίζονται ταυτόχρονα με το εγκάρσιο διάφραγμα και σχετίζονται με τη συζυγή διαίρεση του ζεύγους των πυρήνων.

Στην κατάλληλη για κάθε είδος βασιδιομύκητα εποχή, το δικάρυο μυκήλιο αρχίζει σε κάποια σημεία του να σχηματίζει από ψευδοϊστό τις καταβολές (αρχέγονα) των βασιδιοκαρπίων που έχουν μέγεθος κεφαλής καρφίτσας. Οι καταβολές αυτές μεγαλώνουν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (μερικές ημέρες) και ταυτόχρονα διαφοροποιούνται σχηματίζοντας τα διάφορα τμήματα του βασιδιοκαρπίου. Μια πλήρως αναπτυγμένη τυπική καρποφορία μύκητα της τάξης Agaricales αποτελείται από τον πύλο (καπέλο) και το στύπο (πόδι). Στο κάτω μέρος του πύλου, συνήθως υπάρχουν εγκάρσιες πτυχώσεις που ονομάζονται ελάσματα τοποθετημένες κατακόρυφα και ακτινοειδώς γύρω από το στύπο. Η επιφάνεια των ελασμάτων επενδύεται από το υμένιο (δηλαδή το γόνιμο στρώμα) το οποίο φέρει διαφοροποιημένα αναπαραγωγικά κύτταρα – γαμετάγεια, που ονομάζονται βασίδια καθώς και άγονα κύτταρα που ονομάζονται κυστίδια και βασιδιόλες. Όλα τα προαναφερθέντα είναι κάθετα τοποθετημένα στην επιφάνεια του ελάσματος. Στην υποκλάση των Agaricomycetidae (στην οποία ανήκει και η τάξη Agaricales) τα βασίδια είναι κύτταρα ροπαλοειδή ή κυλινδρικά. Ολόκληρο το βασιδιοκάρπιο (μανιτάρι) αποτελείται από δικάρυες υφές (ψευδοϊστό).



Εικόνα 3.2. βασιδιοσπόρια

Πηγή: <http://archive.bio.ed.ac.uk/jdeacon/microbes/basidio.htm>

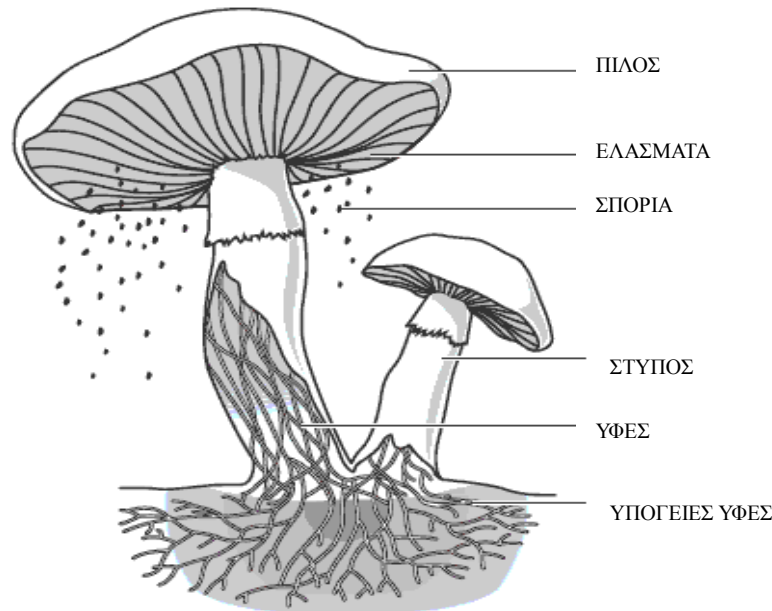
Μέσα στο βασίδιο οι δύο πυρήνες αντίθετου φύλου ενώνονται σε ένα διπλοειδή (ζυγωτό) πυρήνα σε μια διαδικασία που ονομάζεται καρυογαμία. Ακολουθεί αμέσως μείωση του πυρήνα (ύστερα από διπλασιασμό των χρωματιδίων του πυρήνα) που καταλήγει στη δημιουργία 4 νέων απλοειδών πυρήνων (n χρωμοσώματα ο καθένας), ανά δύο αντίθετου φύλου. Ταυτόχρονα στην κορυφή του βασιδίου σχηματίζονται 4 προεξοχές, τα στηρίγματα. Κάθε ένας από τους πυρήνες μετακινείται στην άκρη ενός στηρίγματος το οποίο (άκρο) με χαλάρωση του κυτταρικού τοιχώματος και με την εισροή πρωτοπλάσματος βαθμιαία διογκώνεται.

Τελικά με το σχηματισμό ενός εγκαρσίου διαφράγματος αποκόπτεται στην άκρη κάθε στηρίγματος ένα απλοειδές κύτταρο που σχηματίζει το βασιδιοσπόριο. Κάθε βασίδιο παράγει συνήθως 4 βασιδιοσπόρια (Εικ. 3.2) απλοειδή και ανά δύο αντίθετου φύλου.

Όταν ωριμάσουν τα βασιδιοσπόρια εκτινάσσονται από τα στηρίγματά τους, διασπείρονται, και όταν βρεθούν σε κατάλληλο υπόστρωμα βλασταίνουν δίνοντας μονοκάρυα απλοειδή μυκήλια. Σε πολλά είδη μανιταριών μεταξύ των βασιδίων υπάρχουν χαρακτηριστικά άγονα στοιχεία τα οποία ονομάζονται κυστίδια και των οποίων τα χαρακτηριστικά είναι πολύ χρήσιμα στην ταξινόμηση.

### 3.1.4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΡΠΟΦΟΡΙΩΝ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΩΝ

Η μορφολογία των καρποφοριών των μακρομυκήτων παρουσιάζει πολύ μεγάλη ποικιλία. Η πλέον οικεία στον πολύ κόσμο είναι αυτή του σαρκώδους μανιταριού που σχηματίζουν οι βασιδιομύκητες που αποτελείται από τον **πίλο** και το **στύπο**. (Εικ. 3.3.)



ΕΙΚΟΝΑ 3.3. ΒΑΣΙΚΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΚΑΡΠΟΣΩΜΑΤΟΣ ΜΥΚΗΤΩΝ  
Πηγή: <http://www.education.com/reference/article/examining-fungus/>

Στην κάτω επιφάνεια υπάρχει ο υμενοφόρος, δηλαδή το μέρος όπου σχηματίζεται το υμένιο (γόνιμο στρώμα). Ο υμενοφόρος μπορεί να έχει τη μορφή ελασμάτων ή οδοντοειδών προεξοχών (των οποίων την επιφάνεια καλύπτει το υμένιο), ή να έχει τη μορφή σωληνίσκων (των οποίων την κοίλη επιφάνεια καλύπτει το υμένιο). Το αρχικό στάδιο (καταβολή) ορισμένων μανιταριών περιβάλλεται από δύο μεμβράνες (αποτελούμενες από ψευδοϊστό): Η εξωτερική ονομάζεται καθολικός πέπλος και περιβάλλει ολόκληρη την καρποφορία. Η εσωτερική περιβάλλει μόνο τον πίλο και ονομάζεται μερικός πέπλος. Χαρακτηριστική τέτοια περίπτωση είναι τα μανιτάρια του γένους *Amanita*. Όταν το μανιτάρι εκπτυχθεί πλήρως αυτές οι δύο μεμβράνες σχίζονται και αφήνουν υπολείμματα. Ο καθολικός πέπλος στη μεν επιφάνεια του πύλου αφήνει τμήματα σαν μπαλώματα, λέπια ή σκάρες, στην περίμετρο σαν ράκη ή ξέφτια και στη βάση ένα είδος σάκου ή μήτρας (volva) ή απλώς ξέφτια. Ο μερικός πέπλος αφήνει ξέφτια στην περίμετρο του πύλου και ένα δακτύλιο, άλλοτε ανθεκτικό και άλλοτε πρόσκαιρο, γύρω από το στύπο. Τα μανιτάρια στα οποία ο υμενοφόρος περιβάλλεται από πέπλο, έστω και σε αρχικό στάδιο ονομάζονται (ψευδο-, ημι-) αγγειοκαρπικά. Σε άλλα μανιτάρια δεν υπάρχει ή είναι εντελώς υποτυπώδης κάποιος πέπλος και συνεπώς ο υμενοφόρος είναι εξ αρχής ελεύθερος στον αέρα. Τα μανιτάρια αυτά ονομάζονται γυμνοκαρπικά. Πραγματικά αγγειοκαρπικά είναι εκείνα τα μανιτάρια στα οποία τα βασίδια ή οι ασκοί σχηματίζονται μέσα σε εντελώς κλειστά καρποσώματα.

Κατά το σχηματισμό των καρποφοριών, σε μερικά μανιτάρια οι υφές που σχηματίζουν τον ψευδοϊστό μπορεί να διαφοροποιούνται. Διακρίνουμε τρεις τύπους υφών στα διάφορα είδη μανιταριών: τις αναπαραγωγικές, τις σκελετικές και τις συνδετικές υφές.

Οι αναπαραγωγικές υφές είναι λεπτότοιχες, διακλαδιζόμενες, συνήθως υαλώδεις, με σέπτα και με ή χωρίς κρίκους (ανάλογα με το είδος του μύκητα) και είναι αυτές που παράγουν βασίδια. Μανιτάρια που ο ψευδοϊστός τους αποτελείται αποκλειστικά από τέτοιες υφές είναι σαρκώδη και λέμε ότι έχουν μονομιτικό σύστημα υφών. Οι σκελετικές υφές είναι

μακριές, παχύτοιχες, μη διακλαδιζόμενες, χωρίς σέπτα και κρίκους, συχνά σκουρόχρωμες, άγονες και ο βασικός τους ρόλος είναι η μηχανική στήριξη της καρποφορίας. Μανιτάρια που ο ψευδοϊστός τους αποτελείται από σκελετικές και αναπαραγωγικές υφές έχουν πιο συνεκτική, σκληρή-ελαστική υφή και λέμε ότι έχουν διμιτικό σύστημα υφών. Τέλος οι συνδετικές υφές είναι επίσης παχύτοιχες, διακλαδιζόμενες, σχετικά μικρού μήκους, χωρίς σέπτα και κρίκους.

Οι υφές αυτές συνδέουν μεταξύ τους τις σκελετικές υφές και προσδίδουν πολύ σκληρή υφή στην καρποφορία. Μανιτάρια που ο ψευδοϊστός τους αποτελείται και από τα τρία είδη υφών λέμε ότι έχουν τριμιτικό σύστημα υφών (σ' αυτά οι αναπαραγωγικές υφές περιορίζονται σε μια στρώση κάτω από το υμένιο το οποίο παράγουν).

### **3.1.5. ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΜΑΝΙΤΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Οι σύγχρονες διαιτητικές τάσεις στα πλαίσια της παγκοσμιοποιημένης διατροφικής κουλτούρας οδηγούν στην κατανάλωση προϊόντων υψηλής θρεπτικής αλλά και γαστρονομικής αξίας. Μεταξύ των τροφίμων αυτών συγκαταλέγονται οι εδώδιμοι μακρομύκητες (αυτοφυείς ή καλλιιεργούμενοι), των οποίων η διατροφική αποδοχή την τελευταία δεκαετία αυξάνεται ραγδαία.

Τα καρποσώματα των μακρομυκήτων θεωρούνται ιδανική πηγή αφομοιώσιμων πρωτεϊνών, αποτελούν τροφή χαμηλής περιεκτικότητας σε κορεσμένα λίπη και νάτριο, μειωμένης θερμιδικής αξίας, εφόσον τα 100gr αποδίδουν περίπου 22 θερμίδες, καθώς και ικανοποιητική πηγή βιταμινών του συμπλέγματος Β, C και D, σιδήρου, ψευδαργύρου, φωσφόρου, καλίου, χαλκού, μαγνησίου και σεληνίου (Racz, et al., 1996, Mendil et al., 2004, Ουζούνη και συνεργάτες, 2005).

Σύμφωνα με τους Kurzman (1997) και Manzi et al. (2001), τα φρέσκα μανιτάρια περιέχουν 82-95% νερό, ποσοστό που επηρεάζει άμεσα την συγκέντρωση των υπόλοιπων θρεπτικών συστατικών, άρα και τη διατροφική τους αξία. Οι διαφορές αυτές στο περιεχόμενο νερό οφείλονται πιθανότατα στις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία – σχετική υγρασία) στις οποίες αναπτύσσονται τα μανιτάρια, στο υπόστρωμα ανάπτυξης, στο είδος του μακρομύκητα, αλλά και στο στάδιο ωριμότητας του. Αντίστοιχα, η περιεχόμενη στα δείγματα τέφρα, αποτελείται κυρίως από οξείδια του καλίου (K) και του φωσφόρου (P), τα οποία αντιπροσωπεύουν και το 60% της σύστασης της (Matilla et al. 2001).

Τα μανιτάρια περιέχουν όλες τις αντιπροσωπευτικές ομάδες λιπαρών συστατικών που απαντώνται στα τρόφιμα, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, στερόλες, εστέρες των στερολών και φωσφολιπίδια (Crisan and Sands 1978). Μεταξύ των στερολών, τα βασικότερα είδη εμφανίζουν υψηλά ποσοστά περιεχόμενης εργοστερόλης, η οποία θεωρείται πρόδρομος της βιταμίνης D2 (εργοκαλσιφερόλη, Mattila et al., 2002). Μελετώντας ένα σημαντικό ποσοστό των Ελληνικών αυτοφυών εδώδιμων ειδών ως προς τη βασική τους σύσταση, παρατηρήθηκε μειωμένο ποσοστό περιεχόμενου λίπους ανά είδος, γεγονός που καταδεικνύει ότι μπορούν να καταταχθούν στα τρόφιμα εκείνα που συμβάλλουν στη μείωση του σωματικού βάρους σε μια δίαιτα χαμηλών απαιτήσεων σε λιπαρά. (Ουζούνη 2005)

Ακόμη, τα μανιτάρια θεωρούνται ικανοποιητική πηγή πρωτεϊνών, συγκριτικά με τα κοινά λαχανοκομικά είδη. Έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν ιδανική τροφή ως προς όλα σχεδόν τα περιεχόμενα βασικά αμινοξέα, ενώ περιέχουν ταυτόχρονα υψηλότερα ποσοστά θρεονίνης, τυροσίνης και αργινίνης σε σχέση με την πατάτα, το καρότο και το κουνουπίδι (Mattila et al. 2002).

Τη βασική χημική σύσταση ολοκληρώνει η κατηγορία των υδατανθράκων, στους οποίους απαντώνται η χιτίνη και οι β-γλυκάνες, που αποτελούν τους βασικούς τύπους φυτικών ινών στους μακρο- και μικρομύκητες. Η χιτίνη είναι υπαράγωγο της N-



ακετυλγλυκοζαμίνης, έχει δομή ανάλογη της κυτταρίνης και αποτελεί συστατικό των οστρακόδερμων και του εξωσκελετού των εντόμων. Δυνητικά θεωρείται προβιοτικό, επιδρώντας στη μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης στον ορό του αίματος.

Αντίστοιχα, οι β-γλυκάνες είναι πολυμερή της γλυκόζης, ενωμένα με β-1,3 και β-1,6 γλυκοζιδικούς δεσμούς, που φαίνεται σε *in vitro* πειράματα να έχουν επιδείξει ευθεία κυτταροτοξική δράση εναντίον των καρκινικών κυττάρων, ενώ σε *in vivo* μελέτες σε πειραματόζωα, αντικαρκινική δράση μέσω ενίσχυσης του ανοσοποιητικού συστήματος (Smith et al. 2002).

Ωστόσο, δεν πρέπει να παραγνωρίζεται και η περιεκτικότητα σε μέταλλα των εδώδιμων μανιταριών. Τα μεταλλικά στοιχεία, απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον ή ως ιόντα διαλυμένα στο εδαφικό νερό είτε ως οξείδια στο κρυσταλλικό πλέγμα πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών του εδάφους (Demirbas 2001), ενώ το περιεχόμενό τους στα διάφορα είδη μακρομυκήτων, εξαρτάται αντίστοιχα από το γένος και το είδος του καρποσώματος, το στάδιο ανάπτυξης του μυκηλίου, την φυσιολογία του είδους, την περιοχή συλλογής και την απόσταση από πιθανές πηγές ρύπανσης (Kalač et al. 1991, Turkekul et al. 2004).

Από τα σημαντικότερα μεταλλικά στοιχεία που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην πρωτεϊνοσύνθεση είναι ο ψευδάργυρος (Zn) και το μαγνήσιο (Mg). Έχει αποδειχθεί πειραματικά, ότι τα ιόντα του Mg σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ ορισμένων επιμέρους τμημάτων των ριβοσωμάτων, συμβάλλοντας στη συγκόλληση τους, άρα και στη λειτουργικότητά τους. Είναι επίσης όμως γνωστό ότι τα ριβοσώματα είναι οι θέσεις εντός του κυττάρου στις οποίες λαμβάνει χώρα η πρωτεϊνοσύνθεση.

Η παρουσία του Mg ενεργοποιεί ακόμη τις πολυμεράσες του RNA στους πυρήνες των κυττάρων συμβάλλοντας στη βιοσύνθεση του. Το RNA, παίζει καθοριστικό ρόλο στην πρωτεϊνοσύνθεση μέσω της συμβολής του στη μεταφορά και την αποκωδικοποίηση των γενετικών πληροφοριών που περιέχονται στα χρωματοσώματα. Επομένως, η ανεπάρκεια Mg οδηγεί στην μείωση των ρυθμών σύνθεσης RNA, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται και η πρωτεϊνοσύνθεση.

Η απορρόφηση μεταλλικών στοιχείων ποικίλει ανάλογα του μυκητιακού είδους και η περιεκτικότητά τους είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι στα φυτά. Η ηλικία και το μέγεθος της καρποφορίας είναι ήσσονος σημασίας. Όπως δείχνουν τα αποτελέσματα από πολυάριθμες έρευνες, το περιεχόμενο πολλών ιχνοστοιχείων, ιδίως του καδμίου και του υδραργύρου, αυξάνεται στα μανιτάρια που συλλέχθηκαν από μολυσμένες περιοχές, σε σύγκριση με εκείνα από αμόλυντες περιοχές. Ωστόσο, η σχέση μεταξύ της επιμόλυνσης υποστρώματος με ένα ιχνοστοιχείο και το περιεχόμενό του σε ένα μανιτάρι δεν μπορεί να χαρακτηρίσει ένα είδος μανιταριού ως αξιόπιστο βιοδείκτη (Kalac & Svoboda 2000). Πλέον γίνεται διερεύνηση μετάλλων – μυκήτων και γεωχημικών αντιδράσεων (Gadd 2007). Η ικανότητα να συσσωρεύουν ένα στοιχείο από το υπόστρωμα εκφράζεται με το συνλεστί βιοσυσσωρεύσης (BCF), που εκφράζει την αναλογία του στοιχείου που περιέχεται στο σώμα της καρποφορίας σε σχέση με το περιεχόμενό του υποκειμένου υποστρώματος (ξηρά ουσία). Στις περισσότερες περιπτώσεις έγινε ανάλυση σε στρώμα εδάφους βάθους 10 cm όσον αφορά στη συγκέντρωση ιχνοστοιχείων. Αυτό το στρώμα του υποστρώματος περιέχει κυρίως οργανικά υπολείμματα. Ωστόσο, μυκήλιο ορισμένων ειδών μανιταριών, π.χ. *Suillus luteus*, συνδέεται με βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες. (Rosling et al. 2003; Tedersoo et al. 2003). Διάφορες έρευνες έγιναν για να εξακριβωθεί η επίπτωση στα μανιτάρια από την μόλυνση του περιβάλλοντος. Σε δείγματα καρποφοριών του μύκητα *Lactarius sanguifluus* που συλλέχθηκαν πλησίον δρόμων (Γαλλία), παρουσιάστηκε αύξηση σε συγκέντρωση καδμίου, μόλυβδου, μαγγανίου και κοβαλτίου σε σχέση με δείγματα από δάσος (Cuny et al. 2001), Ωστόσο, για ψευδάργυρο, χαλκό, νικέλιο και σίδηρο τέτοιες διαφορές δεν παρατηρήθηκαν. (Isiloglu et al. 2001) Σημαντικά αυξημένη περιεκτικότητα σε κάδμιο, μόλυβδο και υδράργυρο προσδιορίστηκε στα *Agaricus maleolens* και *Agaricus arvensis* που

συλλέχθηκαν από αστικές περιοχές (Svoboda & Kalac 2003).

Ακολουθούν Πίνακες στους οποίους περιέχονται οι συγκεντρώσεις μετάλλων σε διάφορα είδη μανιταριών από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές.

Πίνακας 3.1. Περιεκτικότητα σε Cu από διάφορες πηγές (mg /kg DM)

Είδος	<25	25–50	50–75	75–100	100–125	125–150	150–200	>200	Βιβλιογραφία
<i>Agaricus arvensis</i>		x							Tuzen et al. (2007)
<i>A. bisporus</i>		x	x	x	x				Alonso et al. (2003), Isildak et al. (2004, 2007)
<i>A. macrosporus</i>						x	x	x	Alonso et al. (2003)
<i>A. silvicola</i>					x	x	x		Alonso et al. (2003)
<i>Amanita rubescens</i>		x	x						Demirbas (2001), Vetter (2005a)
<i>A. strobiliformis</i>		x	x						Vetter (2005a)
<i>Armillaria mellea</i>	x	x							Isildak et al. (2004), Ouzouni et al. (2009)
<i>Boletus appendiculatus</i>	x								Turkecul et al. (2004)
<i>B. edulis</i>	x	x	x						Alonso et al. (2003), Tuzen et al. (2007), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>B. pinophilus</i>	x	x	x						Alonso et al. (2003)
<i>B. reticulatus</i>	x	x						x	Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Calvatia utriformis</i>	x	x				x	x		Alonso et al. (2003), Turkecul et al. (2004)
<i>Cantharellus cibarius</i>		x	x						Alonso et al. (2003), Ouzouni et al. (2007, 2009)
<i>Hygrophorus eburneus</i>	x								Ouzuni et al. (2007)
<i>Hydnum repandum</i>	x								Demirbas_ (2001)
<i>Laccaria laccata</i>				x	x				Alonso et al. (2003), Turkecul et al. (2004), Isildak et al. (2004, 2007), Ouzuni et al. (2009)
<i>Lepista nuda</i>	x	x	x	x	x				Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Lycoperdon perlatum</i>					x	x	x		Alonso et al. (2003), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Macrolepiota procera</i>							x	x	Chrastny´ (2008)
<i>Marasmius oreades</i>			x	x	x				Alonso et al. (2003), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	x	x							Alonso et al. (2003), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Russula cyanoxantha</i>	x	x							Alonso et al. (2003), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Suillus granulatus</i>		x							Tuzen et al. (2007)
<i>Tricholoma terreum</i>		x							Demirbas (2001), Isildak et al. (2007), Tuzen et al. (2007)
<i>Xerocomus badius</i>		x							Alonso et al. (2003), Isildak et al. (2004, 2007), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>X. chrysenteron</i>		x	x						Chrastny´ (2008)
<i>X. subtomentosus</i>	x	x	x						Alonso et al. (2003), Svoboda and Chrastny´ (2008)
<i>Volvopluteus gloiocephalus</i>		o							Kokkoris V. (2013)

Είδος	Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα καρποσώματα	Βιβλιογραφία
<i>Agaricus bisporus</i>	<b>Cu(107)</b> , Pb(2,1), Zn(57,2), Mn(25,9), Fe(290), Cr(6,5) <b>Ni(7,9)</b>	Isildak et al(2004)
	Pb(0,28), Cu(5,22), Mn(22,3) Zn(17,8), Fe(126)	Demirbas(2001)
	Pb(0,28), Fe(31,3)	Sesli & Tuzen(1999)
	Pb(0,46), Fe(15,8), Cu(6,61) Mn(2,27), Zn (9,32)	Tuzen et al. (1998)
<i>Armillaria mellea</i>	Pb(1,28), Cu(21,1), Mn(26,8) <b>Zn(76,8)</b>	Demirbas (2001)
	Pb(1,6), Cu (31)	Kalac et al. (1991)
<i>Boletus edulis</i>	Pb(0,96), Fe(31,1), Cu(4,7) Mn(2,9), Zn(26,2)	Tuzen et al. (1998)
	Cu(66,4), Pb(3,03)	Kalac et al(1996)
<i>Calvatia excipuliformis</i>	<b>Fe(924)</b> , Cu(25), Mn(28) Zn(58), Pb(1,5)	Turkekul et al. (2004)
<i>Lepiota rhacodes</i>	<b>Pb(66)</b>	Kalac et al. (1991)
<i>Lepista nuda</i>	Cu(68,4), Pb(3,5), Zn(47,6) <b>Mn(49,3)</b> , Fe(321), Cr(10,4) Ni(4,2)	Isildak et al. (2004)
	Fe(568), Cu(20), Mn(16) Zn(45), Pb(1,4)	Turkekul et al. (2004)
	Cu(231), Pb(15,3)	Kalac et al. (1996)
<i>Paxillus involutus</i>	Pb(1,6) Cu(57)	Kalac et al. (2004) Kalac et al. (1991)
	Pb(7)	Mitra(1994)
<i>Pleurotus sajor-caju</i>	Pb(3,24), Cu(13,6), Mn(6,27) Zn(29,8), Fe(86,1)	Demirbas (2001)
	Pb(0,11), Fe(48,6), Cu(5) Mn(10,3), Zn(19,3)	Tuzen et al. (1998)
	Zn(0,8), Pb(0)	Lasota et al(1990)
<i>Russula delica</i>	Cu(73), Zn(57), Mn(9,6) Fe(244), Ni(3,2), Pb(2,7)	Yilmaz et al(2003)
	Pb(3,1), Cu(13,6), Mn(6,6) Zn(32,6), Fe(74,8)	Demirbas(2001)
	Pb(4,8), Fe(54,5), Cu(10,8) Mn(12,1), Zn(19,3)	Tuzen et al (1998)

Με έντονα γράμματα επισημαίνονται οι μέγιστες τιμές που βρέθηκαν για κάθε μέταλλο από τις πηγές που αναφέρονται

Πίνακας 3.3. Περιεκτικότητα σε Pb από διάφορες πηγές (mg /kg DM)

Είδος	<1	1-2	2-5	5-10	Βιβλιογραφία
<i>Agaricus bisporus</i>	x	x			Isildak et al. (2004, 2007), Garcia et al. (2009)
<i>A. campestris</i>			x		Garcia et al. (2009)
<i>Amanita rubescens</i>	x				Rudawska and Leski (2005a, 2005b), Garcia et al. (2009)
<i>Armillaria mellea</i>	x	x			Isildak et al. (2004), Ouzuni et al. (2009)
<i>Boletus appendiculatus</i>			x		Turkekul et al. (2004)
<i>B. edulis</i>	x				Garcia et al. (2009)
<i>B. reticulatus</i>	x				Garcia et al. (2009)
<i>Calvatia utriformis</i>		x	x		Turkekul et al. (2004), Garcia et al. (2009)
<i>Cantharellus cibarius</i>	x				Ouzuni et al. (2007, 2009), Garcia et al. (2009)
<i>Coprinus comatus</i>			x		Garcia et al. (2009)
<i>Hygrophorus eburneus</i>		x			Ouzuni et al. (2007)
<i>Hydnum repandum</i>	x				Ouzuni et al. (2007), Garcia et al. (2009)
<i>Lactarius deliciosus</i>	x		x	x	Rudawska and Leski (2005a, 2005b), Garcia et al. (2009)
<i>Leccinum scabrum</i>	x	x			Rudawska and Leski (2005a, 2005b), Garcia et al. (2009)
<i>Lepista nuda</i>		x	x		Turkekul et al. (2004), Isildak et al. (2004, 2007), Ouzuni et al. (2009)
<i>Macrolepiota procera</i>		x			Garcia et al. (2009)
<i>Marasmius oreades</i>		x			Isildak et al. (2004), Garcia et al. (2009)
<i>Suillus luteus</i>		x			Rudawska and Leski (2005a, 2005b)
<i>Tricholoma equestre</i>	x				Garcia et al. (2009)
<i>T. portentosum</i>	x				Garcia et al. (2009)
<i>T. terreum</i>			x		Isildak et al. (2007)
<i>Xerocomus badius</i>	x	x	x		Isildak et al. (2004, 2007), Rudawska and Leski (2005a, 2005b), Garcia et al. (2009)
<i>Xerocomus chrysenteron</i>	x	x			Ouzuni et al. (2007), Rudawska and Leski (2005a, 2005b), Garcia et al. (2009)
<i>Volvopluteus gloiocephalus</i>				o	Kokkoris V. (2013)

### 3.1.6. *Psathyrella candolleana* (Fr.) Maire

Διαδεδομένο και ευρέως γνωστό μανιτάρι. Το είδος *Psathyrella candolleana* θεωρείται ως αντιπροσωπευτικό του γένους *Psathyrella*. Ο πύλος αυτού του μακρομύκητα είναι χρώματος μελί-καφέ όταν είναι νεαρό αλλά το χρώμα εξασθενεί καθώς το μανιτάρι αναπτύσσεται ειδικά αν βρίσκεται σε ηλιόλουστη θέση. Το αποτύπωμα σπορίων είναι σκούρο καφέ όπως και τα ώριμα ελάσματα. Οι νεαροί πύλοι συνήθως φέρουν υπολείμματα πέπλου. Ο στύπος είναι πολύ εύθραυστος, και γενικά ολόκληρο το μανιτάρι είναι πολύ ευαίσθητο στους χειρισμούς. Η *P. candolleana* είναι σαπροτροφικό είδος και συχνά αναπτύσσεται κοντά σε νεκρά φυτικά υπολείμματα τόσο σε δασικές όσο και σε αστικές περιοχές.

Η χρήση του μικροσκοπίου είναι απαραίτητη για να διαχωριστεί η *P. candolleana* από άλλα είδη που μοιάζουν μακροσκοπικά. Η *P. candolleana* έχει σπόρια μεγέθους 6.5-9.5 x 4-5 μm, με σακκοειδή-ροπαλοειδή έως υποκυλινδρικά χειλοκυστίδια. Δεν σχηματίζει πλευροκυστίδια.

Συνήθως εμφανίζεται την άνοιξη ή νωρίς το καλοκαίρι, αλλά σε θερμά κλίματα εμφανίζεται όλο το χρόνο (όπως και στην Ελλάδα).

	<p>Πύλος: 3-11 cm σφαιρικός ή κωνικός όταν είναι νεαρός, σχεδόν επίπεδος όταν ωριμάσει. Χρώμα μελί- καφεκίτρινο όταν είναι νεαρός και όσο αναπτύσσεται ξεθωριάζει σε σχεδόν λευκό (κρεμώδες) Στις άωρες καρποφορίες διακρίνεται υπόλειμμα πέπλου, ενώ στις ώριμες η περιφέρεια σχίζεται ακτινωτά.</p>
	<p>Ελάσματα: Πυκνά, εφάπτονται στο στύπο ή είναι σχεδόν ελεύθερα. Λευκά όταν είναι νεαρά σταδιακά γίνονται σκούρα καφέ καθώς ωριμάζουν.</p>
	<p>Στύπος: 4-13 cm μήκος; 3-8 mm πάχος ισοκυλινδρικός, εύθραυστος, λευκός, κοίλος με μεταξένια υφή, χωρίς δαχτυλίδι αλλά κάποιες φορές με υπόλειμμα πέπλου.</p>
<p><b>Taxonomy</b></p> <p>Phylum: <i>Basidiomycota</i>            Class: <i>Agaricomycetes</i>            Order: <i>Agaricales</i>            Family: <i>Psathyrellaceae</i></p>	<p>Σπόρια: 6.5-9.5 x 4-5 μm</p> <p>Γεύση: Ήπια</p> <p>Σαπροτροφικό</p>

### 3.1.7. *Coprinus comatus* (O.F. Müll.) Pers.

Είναι από τα πιο εύκολα αναγνωρίσιμα μανιτάρια εξαιτίας των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών του (δομή και σχήμα) αλλά και εξ' αιτίας της μελανώδους μορφής των ώριμων ελασμάτων του.

Μελέτες του DNA τις τελευταίες δεκαετίες ξεκαθάρισαν την κοντινή σχέση του *Coprinus comatus* με τα είδη *Agaricus* και *Lepiota*, και την περιορισμένη συγγένεια με άλλα μανιτάρια που τα ελάσματα τους γίνονται μαύρα και μελανώδη, όπως τα *Coprinopsis atramentaria* ή *Coprinellus micaceus*. Το γένος *Coprinus*, που παλαιότερα εμπεριείχε όλα αυτά τα είδη τώρα συμπεριλαμβάνει μόνο το *Coprinus comatus* και μερικά παρόμοια μανιτάρια. Και φαίνεται πως η παρουσία δακτυλιδιού στο στύπο και η ινώδης μορφή της δομής του κούφιου στύπου είναι πιο κατάλληλα χαρακτηριστικά προς αναγνώριση του γένους *Coprinus*.

Οικολογία: Σαπροτροφικό και μεγαλώνει σε γραμμές, μεμονωμένα ή σε κυκλική διάταξη (δακτυλίους) σε γρασίδι, ροκανίδια ή και στο έδαφος.

Η σάρκα του είναι λευκή.

	<p>Πίλος: 3-15 cm, λευκός, οβάλ- κυλινδρικό που αργότερα γίνεται κωδωνοειδής, με υπόλευκο, κρεμώδες έως ανοικτό μπλε-τεφρό χρώμα. Ωριμάζει πολύ γρήγορα και αποσυντίθεται παράγοντας ένα μελανώδες έκκριμα που προέρχεται από το γόνιμο στρώμα του.</p>
	<p>Ελάσματα: Ελεύθερα από τον στύπο, πολύ πυκνά, λευκά που γίνονται ροζ και τελικά μαύρα.</p>
	<p>Στύπος: 5-20 cm μήκος, 1-2 cm πάχος, λευκός που αποχωρίζεται εύκολα από τον πίλο, κοίλος με ινώδη δομή.</p>
<p><b>Taxonomy</b></p> <p>Phylum: <i>Basidiomycota</i>            Class: <i>Agaricomycetes</i>            Order: <i>Agaricales</i>            Family: <i>Agaricaceae</i></p>	<p>Σπόρια: 9-13 x 7-9 μ ελλειπτικά και λεία.</p> <p>Γεύση: Ευχάριστη και ήπια</p> <p>Σαπροτροφικό, σε πλούσια σε θρεπτικά συστατικά εδάφη.</p>



## ΜΕΡΟΣ 2ο : ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

### 4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι (1) η μελέτη των επιπέδων συγκέντρωσης τόσο των ολικών όσο και των διαθέσιμων μορφών των παρακάτω μετάλλων : Χαλκού (Cu), Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), σε εδάφη που συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Αθήνας όπου αναπτύχθηκαν και παρήγαγαν μανιτάρια οι εδώδιμοι μύκητες των ειδών *Coprinus comatus* και *Psathyrella candolleana* (2) ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων μετάλλων στα καρποσώματα των μυκήτων (3) η διερεύνηση πιθανής συσχέτισης των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων τόσο μεταξύ των συγκεντρώσεων τους στο έδαφος και στα καρποσώματα όσο και με τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά κάθε θέσης συλλογής και τέλος (4) η τυχόν επιπτώσεις των μανιταριών αυτών στην κατανάλωση (αφού πρόκειται για εδώδιμα είδη μανιταριών).

Οι θέσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία παρουσιάζουν ενδιαφέρον διότι αφορούν αστικές περιοχές και διαφοροποιούνται από εκείνες που δέχονται υψηλή επιβάρυνση (π.χ. νησίδες κεντρικών δρόμων) σε άλλες που είναι λιγότερο εκτεθειμένες στην ρύπανση ( π.χ. πάρκα).



## ΜΕΡΟΣ 3ο : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

### 5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

#### 5.1 ΘΕΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η περιοχή μελέτης είναι η ευρύτερη αστική περιοχή της Αθήνας και οι θέσεις δειγματοληψίας είναι τα σημεία εκείνα στα οποία εντοπίστηκαν μανιτάρια των ειδών *Coprinus comatus* και *Psathyrella candolleana* κατά την περίοδο Οκτώβριος – Δεκέμβριος 2012 και Οκτώβριος – Δεκεμβριος 2013. Τα σημεία αυτά βρίσκονταν σε παρτέρια πλησίον δρόμων και σε πάρκα.

Οι περιοχές που συλλέχθηκαν μανιτάρια είναι: Λεωφόρος Αθηνών, Ιερά Οδός (Αιγάλεω), Ιερά Οδός (Βοτανικός), Γ.Π.Α., Τ.Ε.Ι. Αθηνών, Πάρκο «Μπαρουτάδικο» (Αιγάλεω), Ταύρος, Λεωφόρος Πειραιώς, Λεωφόρος Συγγρού, Κεραμεικός, Ζάππειο, Μοναστηράκι και Λεωφόρος Ποσειδώνος (Εικόνα 5.1 και 5.2).



Εικόνα 5.1. Χάρτης της Αττικής με σημειωμένες τις θέσεις δειγματοληψίας μανιταριών του είδους *Coprinus comatus*

Πίνακας 5.1. Περιοχές δειγματοληψίας μανιταριών του είδους *Coprinus comatus*

<i>Coprinus comatus</i>	A/A	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ ΘΕΣΗ ΣΥΛΛΟΓΗΣ
	1	GK3011/01	ΤΑΥΡΟΣ	B: 37°59'21.09"B E: 23°40'46.42"A
	2	BK1312/01	ΛΕΩΦ. ΣΥΓΓΡΟΥ	B: 37°57'49.49"B E: 23°43'34.60"A
	3	BK1912/01 - 02	ΙΕΡΑ ΟΔΟΣ, ΑΙΓΑΛΕΩ	B: 37°59'36.72"B E: 23°40'36.60"A
	4	BK0412/01	ΚΕΡΑΜΕΙΚΟΣ	B: 37°58'37.82"B E: 23°42'54.11"A
	5	BK2711/03	ΛΕΩΦ. ΑΘΗΝΩΝ 1	B: 38°0'40.14"B E: 23°38'39.20"A
	6	BK2711/04	ΛΕΩΦ. ΑΘΗΝΩΝ 2	B: 38°0'40.14"B E: 23°38'39.20"A
	7	BK2711/08	ΛΕΩΦ. ΑΘΗΝΩΝ 3	B: 38°0'40.14"B E: 23°38'39.20"A
	8	BK0811/01	ΠΕΙΡΑΙΩΣ 1	B: 37°58'37.82"B E: 23°42'54.11"A
	9	BK0811/02	ΠΕΙΡΑΙΩΣ 2	B: 37°58'37.82"B E: 23°42'54.11"A

Με μαύρο χρώμα εμφανίζονται οι συλλογές του 2012 και με μπλέ χρώμα του 2013

Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν εννέα μεμονωμένα καρποσώματα του είδους *Coprinus comatus*. Ένα από την περιοχή του Ταύρου, ένα από την περιοχή της Λεωφ. Συγγρού (Στο μετρό Συγγρού – Φιξ), ένα από την περιοχή του Αιγάλεω (πάρκο Μπαρουτάδικο), ένα από τον Κεραμεικό (σταθμός Μετρό) τρία από το Χαϊδάρι (διασάθρωση Λεφ. Αθηνών και Ιεράς Οδού), και τέλος δύο από την Οδό Πειραιώς στο ύψος του Κεραμεικού.

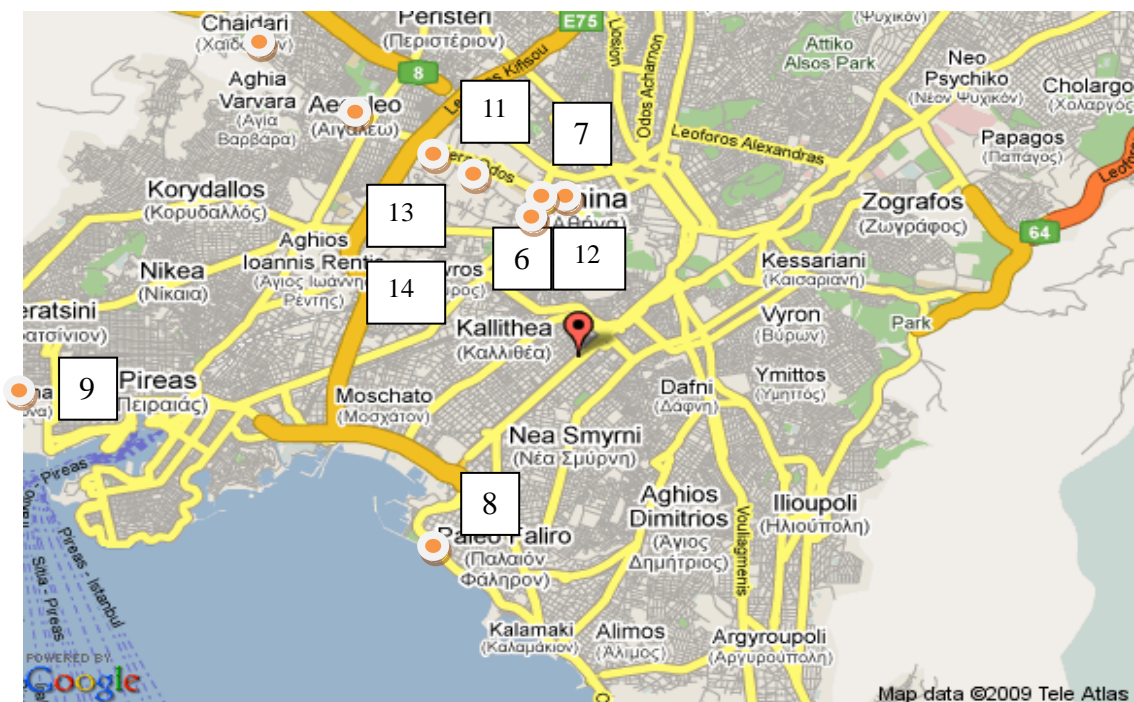
Επιπλέον συλλέχθηκαν 14 συστάδες καρποσωμάτων του είδους *Psathyrella condolleana*. Τρεις από το Αιγάλεω (δυο στο πάρκο Μπαρουτάδικο και μια από την Πλατεία Ειρήνης), δυο από τα Τ.Ε.Ι. Αθηνών, μια από το Χαϊδάρι, δυο από το Θησείο, μια από την Λεωφ. Σχιστού, μια από την Λεωφ. Ποσειδώνος, μια από το Ζάππειο και τρεις από την Ιερά Οδό (Βοτανικός και Γ.Π.Α.).

Για κάθε καρπόσωμα έγινε συλλογή τριών επιφανειακών (περιμετρικά της καρποφορίας) εδαφικών δειγμάτων σε βάθος 0 – 15 cm τα οποία ανά τρία αναμείχθηκαν σε ένα επιφανειακό δείγμα ανά μανιτάρι (αφού πρώτα γινόταν καθαρισμός από ξερά φύλλα και από οποιοδήποτε φυτικό υπόλειμμα) περιφερειακά της καρποφορίας και τριών υπόεπιφανειακών εδαφικών δειγμάτων σε βάθος 15 – 30 cm. (τα οποία ανά τρία αναμείχθηκαν σε ένα υποεπιφανειακό δείγμα ανά μανιτάρι).

Πίνακας 5.1. Περιοχές δειγματοληψίας μανιταριών του είδους *Psathyrella candolleana*.

<i>Psathyrella candolleana</i>	A/A	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ ΘΕΣΗ ΣΥΛΛΟΓΗΣ
	1	BK2011/03	ΠΛΑΤΕΙΑ ΕΙΡΗΝΗΣ	B: 37°59'21.09"B E: 23°40'46.42"A
	2	BK2011/06	ΑΙΓΑΛΕΩ	B: 37°59'21.09"B E: 23°40'46.42"A

	3		Τ.Ε.Ι. ΑΘΗΝΑΣ	B: 38°0'16.13"B E: 23°40'32.05"A
		BK2511/03		
	4	BK2511/04-05	ΧΑΙΔΑΡΙ	B: 38°0'16.13"B E: 23°40'32.05"A
	5	BK2511/04-05	Τ.Ε.Ι.ΑΘΗΝΑΣ	B: 38°0'16.13"B E: 23°40'32.05"A
	6	BK0312/04	ΘΗΣΕΙΟ/ ΜΟΝΑΣΤΗΡΑΚΙ	B: 37°58'38.23"B E: 23°43'14.17"A
	7	BK1312/09	ΖΑΠΠΕΙΟ	B: 37°58'9.41"B E: 23°44'11.22"A
	8		ΛΕΩΦΟΡΟΣ ΠΟΣΕΙΔΩΝΟΣ	B: 37°55'41.90"B E: 23°41'9.68"A
		BK0712/05		
	9	BK2012/01	ΛΕΩΦΟΡΟΣ ΣΧΙΣΤΟΥ	B: 37°57'52.34"B E: 23°36'48.99"A
	10	Psath. Aigal.	ΠΑΡΚΟ ΜΠΑΡΟΥΤΑΔΙΚΟ	B: 37°59'36.72"B E: 23°40'36.60"A
	11		Γ.Π.Α.	B: 37°59'1.01"B E: 23°42'18.16"A
		Psath. ΓΠΑ.		
	12	BK0811/03	ΘΗΣΕΙΟ	B: 37°58'38.23"B E: 23°43'14.17"A
	13	BK1112/01 A	ΙΕΡΑ ΟΔΟΣ ΒΟΤΑΝΙΚΟΣ 1	B: 37°59'14.31"N E: 23°41'44.53"E
14	BK1112/01 B	ΙΕΡΑ ΟΔΟΣ ΒΟΤΑΝΙΚΟΣ 2	B: 37°59'14.31"N E: 23°41'44.53"E	



Εικόνα 5.2. Χάρτης της Αττικής με σημειωμένες τις θέσεις δειγματοληψίας μανιταριών του είδους *Psathyrella candolleana*





Τα μέσα-υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δειγματοληψίες ήταν: 1) πλαστικό εργαλείο εσκαφής (μικρό φτυάρι) ώστε να μην υπάρχουν μεταλλικές επιμολύνσεις στο εδαφικό δείγμα, 2) χειρουργικά γάντια, 3) λεκάνη πλαστική για τη συλλογή και ανάμειξη των σύνθετων δειγμάτων 4) διαφανείς πλαστικές σακούλες για την αποθήκευση των εδαφικών δειγμάτων και σακούλες από κηρόχαρτο για την αποθήκευση και μεταφορά των μανιταριών.

## 5.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα εδαφικά δείγματα αφέθηκαν για ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου, ακολούθησε κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 2mm. Στην διαδικασία αυτή έγινε προσπάθεια σπασίματος των συσσωματωμάτων του εδάφους σε μέγεθος μικρότερο ή ίσο με 2mm καθώς και απομάκρυνση τεμαχιδίων μεγαλύτερου μεγέθους από 2mm.

Τα καρποσώματα αρχικά μελετήθηκαν με μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέταση και στη συνέχεια εξετάστηκαν με τη βοήθεια ειδικών κλειδών ταξινόμησης ώστε να καταστεί εφικτή η ταυτοποίησή τους. Μετά από καταγραφή των χαρακτηριστικών τους (βάρος, μέγεθος κτλ) καθαρίστηκαν από έδαφος ή άλλα υπολείματα που μπορεί να βρίσκονταν προσκολλημένα πάνω σε αυτά. Στη συνέχεια ακολούθησε λυοφιλίωση σε συσκευή freeze drier και τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν πριν την ανάλυσή τους.

## 5.3.ΕΛΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

### 5.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΒΟΥΓΓΙΟΥΚΟΥ

Κατά τη μέθοδο αυτή το εδαφικό δείγμα, γνωστού ξηρού βάρους, διασπείρεται σε μια στήλη ύδατος και η πυκνότητα του αιωρήματος μετράται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επειδή τα περισσότερο χονδρόκοκα εδαφικά υλικά καθιζάνουν ταχύτερα, από τα λεπτόκοκα υλικά (νόμος του Stokes), επιλέγονται χρόνοι μετρήσεως της πυκνότητας τέτοιοι ώστε να έχουν καθιζήσει, πρώτα η άμμος και έπειτα η ιλύς, ενώ η άργιλος συνεχίζει να βρίσκεται στο αιώρημα του διαλύματος. Έπειτα υπολογίζεται η εκατοστιαία αναλογία της άμμου, ιλύος και αργίλου στο έδαφος. Στη μέθοδο αυτή

χρησιμοποιείται ένα πυκνόμετρο – υδρόμετρο Βουγιούκου – για την μέτρηση της πυκνότητας του αιωρήματος εδάφους – ύδατος. Η πυκνότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση των αιωρούμενων εδαφικών στερεών στο έδαφος μέτρησης. Η ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών υλικών και συνεπώς ο χρόνος μέτρησης καθορίζεται από την εξίσωση Stokes:

$$V = 2r^2 \frac{(D - d)g}{9\eta}$$

Όπου:

V= η ταχύτητα καταβύθισης των εδαφικών υλικών (cm/sec)

D = η πυκνότητα των εδαφικών υλικών (2,65 g/cm<sup>3</sup>)

d = η πυκνότητα του υγρού (0,998 g/cm<sup>3</sup>)

g = η επιτάχυνση της βαρύτητας (980 cm/sec<sup>2</sup>)

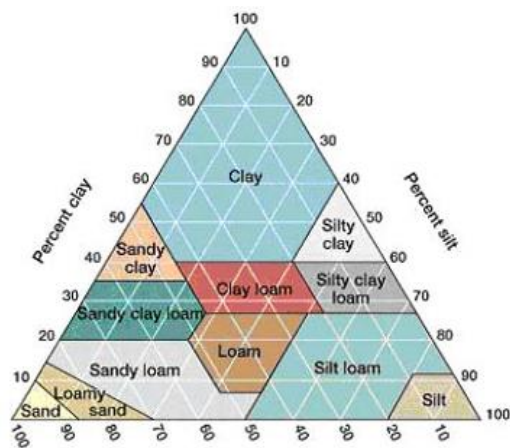
r = η ακτίνα των εδαφικών τεμαχιδίων (cm)

n = το απόλυτο ιξώδες του υγρού (poises)

Η μέθοδος του υδρόμετρου Βουγιούκου εφαρμόζεται σε

εδαφικά υλικά που έχουν ισοδύναμη διάμετρο μικρότερη από 0,2 mm και μεγαλύτερη από 0,0002 mm (0,2mm>2r>0,0002mm). Οι εδαφικοί κόκκοι που είναι μεγαλύτεροι 0,2 mm καθιζάνουν με μεγαλύτερη ταχύτητα και προκαλούν ανατάραξη του αιωρήματος. Εδαφικοί κόκκοι μικρότεροι από 0,0002mm δεν μετρούνται λόγω της κινήσεως του BROWN.

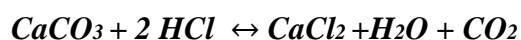
Ως μέσο διασποράς χρησιμοποιείται ένα εμπορικό προϊόν τύπου Calgon, ένα εμπορικό σκεύασμα πολυμεταφωσφορικού νατρίου (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> + NaHCO<sub>3</sub>, με σκοπό την αποδέσμευση όλων των κόκκων που αποτελούν συσσωματώματα του εδάφους – δευτερογενή τεμαχίδια – και τη τέλεια διασπορά σε ομοιόμορφο μέσο, ως πρωτογενή εδαφικά τεμαχίδια (σταθερό αιώρημα). Για το σκοπό αυτό γίνεται επίσης ανατάραξη με την βοήθεια μηχανικών αναταρακτών. Ακολουθεί αναγωγή των μετρήσεων στη θερμοκρασία των 20°C και η εύρεση των μηχανικών κλασμάτων του εδάφους. Τα ποσοστά των μηχανικών κλασμάτων του εδάφους στη συνέχεια (με τη βοήθεια του τριγώνου των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης του εδάφους) μας δίνουν τον τελικό χαρακτηρισμό του εδαφικού δείγματος (Εικ. 5.1.)



Εικόνα 5.1. τρίγωνο των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης του εδάφους

### 5.3.2. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ – ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ CaCO<sub>3</sub>

Για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου CaCO<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Bernard, με την οποία προσδιορίζονται οι μορφές ανθρακικών ενώσεων του εδάφους, κυρίως ενώσεις με Ca και Mg και εκφράζονται σε w/w, δηλ. (CaCO<sub>3</sub>)/g/100g εδάφους. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέτρηση του όγκου του CO<sub>2</sub> που εκλύεται κατά τις αντιδράσεις που προκαλούνται μεταξύ διαλύματος HCl 1:1 (HCl:νερό) και των διαφόρων μορφών ανθρακικών ενώσεων στο έδαφος (εδαφικό δείγμα), όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ισοδύναμο CaCO<sub>3</sub> στο έδαφος υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{Ισοδύναμο CaCO}_3 = k * (V/G)$$

Όπου:

V = εκλυόμενος όγκος CO<sub>2</sub> (ml)

G = η μάζα του εδαφικού μείγματος (g)

K = ο συντελεστής μετατροπής 1ml CO<sub>2</sub> σε g CaCO<sub>3</sub> που έχει την τιμή:

0,44 σε θερμοκρασία 0°C και πίεση 760 mm Hg

0,42 σε θερμοκρασία 15°C και πίεση 760 mm Hg

0,41 σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 760 mm Hg

0,40 σε θερμοκρασία 30°C και πίεση 760 mm Hg

### 5.3.3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας έγινε με τη μέθοδο WALKEY – BLACK η οποία βασίζεται στον προσδιορισμό του ποσού του οργανικού άνθρακα που οξειδώνεται από ένα ισχυρό οξειδωτικό, το οποίο στην συγκεκριμένη μέθοδο είναι το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (κανονικότητας N=1N).

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο φάσεις, κατά την πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε η οξείδωση του άνθρακα της οργανικής ουσίας, του εδαφικού δείγματος, από το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (κανονικότητας N=1N) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και στη δεύτερη, ακολούθησε η τιτλοδότηση της περίσσειας του K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (κανονικότητας N=1N) με δισθενή θειικό σίδηρο FeSO<sub>4</sub> (N=0,5N). Το τελικό ποσοστό της οργανικής ουσίας, που περιέχει το εδαφικό δείγμα, προκύπτει από τη σχέση:

$$C\% = (T - T') N * (0,39 * 1,72/B) = (T - T') N * (0,67/B)$$

Όπου:

C% = Ολική οργανική ουσία, εκφρασμένη επί τοις εκατό (%)

T' = Τα καταναλωθέντα ml του διαλύματος του FeSO<sub>4</sub> κατά την τιτλοδότηση εδαφικού δείγματος

T = Τα ml αυτού στον μάρτυρα (χωρίς έδαφος)

N = η κανονικότητα του διαλύματος του FeSO<sub>4</sub>

B = η μάζα του εδαφικού δείγματος (g).

### 5.3.4. ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – pH

Το pH προσδιορίστηκε σε αιώρημα εδάφους – ύδατος 1:1 με την χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου CYBERSCAN 500, μετά από χρόνο εξισορρόπησης μιας ώρας. Πρίν την εκτέλεση των μετρήσεων το όργανο ρυθμίστηκε με την βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων γνωστού pH.

### 5.3.5. ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ

Για τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων κατιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξικού αμμωνίου CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (N=1N), και pH=7 (Page et al. 1982). Σε 5g εδαφικού δείγματος προστέθηκαν 33ml διαλύματος οξικού αμμωνίου. Ακολούθησε μηχανική ανατάραξη για 5 λεπτά, φυγοκέντρηση για 3 λεπτά στις 3500 rpm και διήθηση. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές και το διάλυμα συμπληρώθηκε με οξικό αμμώνιο μέχρι τα 100 ml. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ανταλλάξιμων κατιόντων έγινε για τα κατιόντα του καλίου και του νατρίου με φλογοφωτόμετρο τύπου CORNING flame photometer 410. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε meq/100g ξηρού εδάφους.

### 5.3.6. ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ

Για τον προσδιορισμό των ολικών μορφών των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος με aqua regia (Gasparatos & Haidouti 2001), κατά την οποία τοποθετήθηκε 0,5g εδαφικού δείγματος σε πυρίμαχη κωνική φιάλη των 100 ml και στη συνέχεια προστέθηκαν σε αυτά 15 ml aqua regia. Η κωνική φιάλη, καλυμμένη με ύαλο ωρολογίου, τοποθετήθηκε σε θερμή πλάκα (hot plate) στους 90°C για διάστημα τουλάχιστον 10 ωρών, έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η πέψη του εδαφικού δείγματος. Μετά την ψύξη τους, σε θερμοκρασία δωματίου, ακολούθησε διήθηση. Με σκληρό ηθμό και στη συνέχεια συμπληρώθηκε ο όγκος σε φιάλες των 25 ml. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian AA 300.

### 5.3.7. ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των διαθέσιμων ποσοτήτων των βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι η εκχύλιση με DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid). Το εκχυλιστικό διάλυμα DTPA με το οποίο παραλαμβάνονται μικροθρεπτικά στοιχεία μετάλλων από τις ευκίνητες πηγές τους στο έδαφος περιέχει: Διάλυμα DTPA 0,005M, διάλυμα CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (calcium chloride) 0,01M και TEA (triethanolamine) 0,1M. Στο εκχυλιστικό διάλυμα αυτό το pH ρυθμίζεται στο 7,3.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την εκχύλιση διαθέσιμων μικροθρεπτικών κατιόντων Fe, Mn, Cu, και Zn. Από έναν αριθμό μέσων συμπλοκοποίησης των μετάλλων αυτών το DTPA επιλέχθηκε γιατί προσφέρει τον πιο ευνοϊκό συνδυασμό συντελεστών σταθερότητας για την ταυτόχρονη συμπλοκοποίηση τους. Για τον ίδιο λόγο η μέθοδος είναι εξίσου κατάλληλη για τα μέταλλα Ni, Cd, και Pb. Πρόκειται για μέθοδο μη δαπανηρή αναπαράξιμη και εύκολα εφαρμόσιμη σε διεργασίες ρουτίνας.

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι το DTPA εκχυλίζει μακροθρεπτικά στοιχεία μετάλλων από τις ευμετάβλητες αποθήκες του εδάφους. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι αυτές είναι οι βιοδιαθέσιμες μορφές των μετάλλων.

Ζυγίστηκαν 10 g δείγματος και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια 50ml. Στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 20 ml DTPA. Τα φιαλίδια πωματίστηκαν καλά και ανακινήθηκαν με ταχύτητα 140 στροφές το λεπτό για 2 ώρες ακριβώς. Κατόπιν έγινε διήθηση διαμέσου σκληρού ηθμού. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαθέσιμων μορφών των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian AA 300.

### 5.3.8. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΜΑΝΙΤΑΡΙΑ

Για την εκτέλεση του προσδιορισμού των ολικών ποσοτήτων των διαφόρων θρεπτικών στοιχείων είναι αναγκαία η μετατροπή αυτών σε μορφή ενός ανόργανου άλατος. Αυτό επιτυγχάνεται με την καύση της λειοτριβημένης οργανικής ουσίας.

1g από κάθε λειοτριβημένο δείγμα τοποθετήθηκε σε κάψες πορσελάνης και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 550°C για 8 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της καύσης το δείγμα μετατράπηκε σε λευκόχρη τέφρα. Αφού κρύωσε η τέφρα έγινε προσθήκη 5ml πυκνού HNO<sub>3</sub> ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml και προσθήκη απιονισμένου νερού για την αραιώση του οξέος και συμπλήρωση του όγκου. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian AA 300.

### 5.3.9. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



Οι στατιστική ανάλυση έγινε με το πρόγραμμα στατιστικής SPSS.

## ΜΕΡΟΣ 4ο : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΑ *COPRINUS COMATUS*

#### 6.1.1 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΦΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μηχανικής ανάλυσης των εδαφικών δειγμάτων (κοκκομετρική σύσταση) των διαφόρων περιοχών από τις οποίες έγινε δειγματοληψία.

Πίνακας 6.1.1. Κοκκομετρική υφή των εδαφών που αναλύθηκαν κατά την εξέταση δειγμάτων του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus*.

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
	ΑΜΜΟΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ	ΙΛΥΣ	ΤΥΠΟΣ ΕΛΑΦΟΥΣ
GK3011/01 E	51%	18%	31%	sandy loam
GK3011/01 M	50%	20%	30%	sandy loam
BK1312/01 E	37.70%	32%	30.30%	clay loam
BK1312/01 M	34.70%	34%	31.30%	clay loam
BK1912/01 - 02 E	46%	25%	29%	sandy clay loam
BK1912/01 - 02 M	43.70%	26.30%	30%	clay loam
BK0412/01 E	49%	24%	27%	sandy clay loam
BK0412/01 M	48%	26%	26%	sandy clay loam
BK2711/03 E	47.70%	20.60%	32%	sandy clay loam
BK2711/03 M	44.20%	25.80%	30%	sandy clay loam
BK2711/04 E	39.40%	26.60%	34%	clay loam
BK2711/04 M	37.10%	24.90%	38%	loam
BK2711/08 E	49.10%	21.90%	29%	loam
BK2711/08 M	37.10%	30.90%	32%	clay loam
BK0811/01	32.8%	31.2%	36%	clay loam
BK0811/01	38.8%	31.2%	30%	clay loam
BK0811/02	38.2%	31.8%	30%	clay loam
BK0811/02	34.8%	31.2%	34%	clay loam

Από τα μελετηθέντα δείγματα εδαφών δύο χαρακτηρίζονται αμμοπηλώδη (sandy loam), δύο πηλώδη (loam) εννέα αργιλοπηλώδη (clay loam) και πέντε αμμώδη αργιλοπηλώδη (sandy clay loam). Ο χαρακτηρισμός της κάθε κλάσης των εδαφικών δειγμάτων έγινε από το διάγραμμα (τρίγωνο) των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης του εδάφους. Συνολικά τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως καλά αποστραγγιζόμενα, έχουν καλό αερισμό, είναι εφοδιασμένα με θρεπτικά συστατικά και γενικά έχουν καλές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες.

### 6.1.2. ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

Στον παρακάτω Πίνακα παρατίθενται οι τιμές του ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου στα εδαφικά δείγματα. Η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε ήταν 47,64% και ελάχιστη τιμή 21,32%. Από το σύνολο των δειγμάτων τα 13 χαρακτηρίζονται ως μάργα και τα πέντε ως ασβεστώδη. Ασβεστούχα χαρακτηρίζονται τα εδάφη που περιέχουν ισοδύναμο ανθρακικό ασβέστιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο επηρεάζει καθοριστικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών κυρίως δε τις σχέσεις εδάφους νερού και την δυνατότητα πρόσληψης θρεπτικών στοιχείων. Περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο κάτω του 10% συνήθως δεν επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες των εδαφών.

**Πίνακας 6.1.2.** Περιεκτικότητα σε ισοδύναμο ανθρακικό ασβέστιο (w/w, CaCO<sub>3</sub>%) των εδαφών που αναλύθηκαν κατά την εξέταση δειγμάτων του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus*.

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΤΥΠΟΣ
	CaCO <sub>3</sub> %	ΕΛΑΦΟΥΣ
GK3011/01 E	21.32	Μάργα
GK3011/01 M	22.55	Μάργα
BK1312/01 E	24.6	Μάργα
BK1312/01 M	22.55	Μάργα
BK1912/01 - 02 E	21.525	Μάργα
BK1912/01 - 02 M	21.525	Μάργα
BK0412/01 E	25.215	Μάργα
BK0412/01 M	31.57	Μάργα
BK2711/03 E	43.05	Ασβεστώδες
BK2711/03 M	41	Ασβεστώδες
BK2711/04 E	34.85	Μάργα
BK2711/04 M	41	Ασβεστώδες
BK2711/08 E	42.64	Ασβεστώδες
BK2711/08 M	47.56	Ασβεστώδες
BK0811/01	22.14	Μάργα
BK0811/01	22.96	Μάργα
BK0811/02	26.24	Μάργα
BK0811/02	25.83	Μάργα

Στα μελετηθέντα εδαφικά δείγματα διαπιστώνεται ότι οι τιμές του ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου υπερβαίνουν το 10%. Το γεγονός αυτό προσδίδει κάποια κοινά χαρακτηριστικά στα εδαφικά δείγματα τα οποία είναι: (α) πιθανός σχηματισμός κρούστας στη επιφάνεια του εδάφους, (β) μειωμένη διαθεσιμότητα φωσφόρου, (γ) πιθανά προβλήματα σχετικά με την διαθεσιμότητα των Mg και K λόγω της ύπαρξης μεγάλων ποσοτήτων ασβεστίου, (δ) μειωμένη διαθεσιμότητα ιχνοστοιχείων και (ε) προβλήματα σχετικά με την διαθέσιμη υγρασία των εδαφών λόγω μικρής ικανότητας συγκράτησης.

### 6.1.3. ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ο βαθμός οξύτητας ή αλκαλικότητας του εδάφους, εκφράζεται ως εδαφικό pH, είναι μια σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει μεγάλο εύρος χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους. Από τη διακύμανση των τιμών του pH εξαρτώνται η διαθεσιμότητα θρεπτικών ή τοξικών στοιχείων του εδάφους, η δραστηριότητα των διαφόρων εδαφικών μικροοργανισμών και η κινητικότητα πολλών ρύπων του εδάφους επηρεάζοντας την βιοχημική τους διάσπαση, τη σταθερότητα και την προσρόφηση τους από τα κolloειδή του εδάφους. Επίσης θεωρείται ότι επηρεάζει τις διεργασίες εδαφογένεσης και επιδρά στη φυσιολογία των φυτών.

Πίνακας 6.1.3 Τιμές pH των εδαφικών δειγμάτων σε αιώρημα εδάφους – νερού 1:1

ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
		<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>
GK3011/01 E	7.89	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
GK3011/01 M	7.68	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1312/01 E	8.02	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1312/01 M	8.24	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1912/01 - 02 E	7.78	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1912/01 - 02 M	7.76	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0412/01 E	8.01	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0412/01 M	8.07	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2711/03 E	7.73	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2711/03 M	7.82	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2711/04 E	7.63	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2711/04 M	7.72	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2711/08 E	7.38	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK2711/08 M	7.64	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0811/01	7.52	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0811/01	7.92	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0811/02	7.85	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0811/02	7.99	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα το εδαφικό pH είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καθορισμού της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων, καθώς επηρεάζει τους μηχανισμούς προσρόφησης από τα κolloειδή και τις μορφές των στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα.

Από τα δείγματα, 10 χαρακτηρίζονται ως ελαφρά αλκαλικά, 7 μέτρια αλκαλικά και 1 ως ουδέτερο (Πίνακας 6.1.3). Η μέγιστη τιμή pH που σημειώθηκε ήταν 8,24 και η ελάχιστη 7,38. Οι σχετικά υψηλές τιμές στο pH οδηγούν σε μειωμένη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.

### 6.1.4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

Η οργανική ουσία αποτελεί πηγή θρεπτικών στοιχείων (αζώτου, φωσφόρου, καλίου κτλ.) και πολλές ιδιότητες που αφορούν τα εδάφη, όπως η συγκράτηση του νερού, η προσρόφηση υπό

ανταλλάξιμη μορφή κατιόντων, η δημιουργία και διατήρηση της καλής δομής του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του σε οργανική ουσία.

Πίνακας 6.1.4. Περιεκτικότητα εδαφών σε οργανική ουσία (w/w, C%).

ΔΕΙΓΜΑ			ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
	ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ C (%)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)	
GK3011/01 E	3.16	6.31	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
GK3011/01 M	2.73	5.46	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1312/01 E	1.21	2.41	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1312/01 M	0.62	1.24	ΑΝΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1912/01 - 02 E	0.41	0.81	ΑΝΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1912/01 - 02 M	0.64	1.28	ΑΝΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0412/01 E	2.11	4.21	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0412/01 M	0.80	1.59	ΜΕΤΡΙΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/03 E	4.91	9.82	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/03 M	3.59	7.17	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/04 E	4.79	9.59	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/04 M	2.84	5.69	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/08 E	2.57	5.14	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2711/08 M	2.57	5.14	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/01	2.49	4.99	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/01	2.49	4.99	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/02	1.98	3.97	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/02	0.93	1.87	ΜΕΤΡΙΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ

Στα δείγματα παρατηρούνται διακυμάνσεις στη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία με μέγιστη τιμή 9,828% και ελάχιστη 1,248%. Από τα 18 δείγματα τα 15 χαρακτηρίζονται ως επαρκώς εφοδιασμένα και μόνο 3 ως ανεπαρκώς εφοδιασμένα. (Πίνακας 6.1.4). Είναι πιθανό να σχηματίζονται οργανομεταλλικά σύμπλοκα λιγότερο σταθερά, με αποτέλεσμα η δυναμική και η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό σύστημα να είναι αυξημένη.

## 6.5.ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού του φωσφόρου και των ανταλλάξιμων κατιόντων, καλίου και νατρίου στα εδάφη και στα μανιτάρια

Πίνακας 6.1.5. Περιεκτικότητα εδαφών σε φώσφορο ppm

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ P	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
	ppm	
GK3011/01 E	51.89	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
GK3011/01 M	63.40	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1312/01 E	13.54	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ

BK1312/01 M	6.68	ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1912/01 - 02 E	6.85	ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1912/01 - 02 M	5.46	ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0412/01 E	51.30	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0412/01 M	20.38	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/03 E	13.22	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/03 M	7.57	ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/04 E	10.20	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/04 M	21.83	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/08 E	7.68	ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2711/08 M	23.78	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/01	38.22	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/01	22.17	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/02	50.90	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/02	35.41	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ

13 από τα εδάφη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο και χαρακτηρίζονται ως εδάφη «χωρίς πιθανή ανταπόκριση» ενώ 5 «πιθανή ανταπόκριση» Η υψηλότερη τιμή είναι 63,402 ppm και η ελάχιστη τιμή είναι 5,468 ppm.(Πίνακας 6.1.5). Επίσης εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες και σε K και σε Na με μέγιστη τιμή καλίου 431,683 ppm και ελάχιστη 64,752 και μέγιστη και ελαχιστη τιμή νατρίου 347,2 και 47,2 ppm αντίστοιχα. (Πίνακας 6.1.6).

Πίνακας 6.1.6. Περιεκτικότητα σε K, Na(ppm).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΕΛΙΚΑ	
	K ppm	Na ppm
GK3011/01 E	124.15	47.20
GK3011/01 M	84.55	47.20
BK1312/01 E	431.68	267.20
BK1312/01 M	174.25	79.20
BK1912/01 - 02 E	431.68	118.81
BK1912/01 - 02 M	213.86	59.40
BK0412/01 E	392.07	198.02
BK0412/01 M	183.56	347.20
BK2711/03 E	213.86	79.20
BK2711/03 M	194.05	79.20
BK2711/04 E	332.67	99.01
BK2711/04 M	163.76	87.20
BK2711/08 E	154.45	79.20
BK2711/08 M	64.75	67.20
BK0811/01	316	80
BK0811/01	188	92
BK0811/02	420	92
BK0811/02	224	84

## 6.1.6. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται βασικά στοιχεία των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα εδάφη και στα μανιτάρια. Γίνεται σύγκριση των τιμών για πιθανή συσχέτιση προσρόφησης βαρέων μετάλλων από τα μανιτάρια.

Πίνακας 6.1.7. Περιεκτικότητα εδαφών σε βαρέα μέταλλα (ppm)

Sample	Cu	Pb	Mn	Zn	Fe	Ni	Cr
GK3011/01	70.15	11.35	12.10	53.6	251.4	13.25	0
BK1312/01	46.4	0	21.10	49.45	467.95	14.65	3.9
BK1912/01 – 02	31.75	3.05	7	40.25	166.8	12.25	0
BK0412/01	69.85	0	6.50	44.65	92.95	11.4	0
BK2711/03	41.45	6.60	6.80	57.6	156.05	12.7	0
BK2711/04	46.55	6.70	3.75	63	95.8	12.15	0
BK2711/08	52.3	7.65	7.50	65	142.2	13.15	0
BK0811/01	62.4	7.89	24.48	84.24	790.8	15.6	0
BK0811/02	90.56	7.50	12.48	71.76	315.2	14.4	0

## 6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΒΑΣΙΔΙΟΜΥΚΗΤΑ

### *PSATHYRELLA CANDOLEANA*

#### 6.2.1 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μηχανικής ανάλυσης των εδαφικών δειγμάτων (κοκκομετρική σύσταση), των διαφόρων περιοχών που έγινε δειγματοληψία

Πίνακας 6.2.1 Κοκκομετρική υφή των εδαφών

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
	ΑΜΜΟΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ	ΙΛΥΣ	ΤΥΠΟΣ ΕΛΑΦΟΥΣ
BK2011/03 E	60%	17%	23%	sandy loam
BK2011/03 M	43.60%	35.40%	21%	clay loam
BK2011/06 E	40.50%	37.50%	22%	clay loam
BK2011/06 M	32.20%	48.80%	19%	clay
BK2511/03 E	44.60%	25.40%	30%	loam
BK2511/03 M	31.60%	23.40%	45%	loam
BK2511/04-05 E	36.60%	26.40%	37%	loam
BK2511/04-05 M	34.30%	34.70%	31%	clay loam
BK0312/04 E	50.30%	19.70%	30%	loam
BK0312/04 M	44.30%	21.70%	34%	loam
BK1312/09 E	65.70%	12.30%	22%	sandy loam
BK1312/09 M	58.70%	16.30%	25%	sandy loam
BK0712/05 E	25.90%	51.10%	23%	clay
BK0712/05 M	29.90%	53.10%	17%	clay
BK2012/01 E	50.90%	19.10%	30%	loam
BK2012/01 M	50.90%	20.10%	29%	loam
Psath. Aigal. E	46%	22%	32%	loam

Psath. Aigal. M	40.30%	27.70%	32%	clay loam
Psath. ΓΠΑ. E	57.70%	15.30%	27%	sandy loam
Psath. ΓΠΑ. M	56.30%	15.70%	28%	sandy loam
BK0811/03 E	46.80%	25.20%	28%	loam
BK0811/03 M	46.80%	24.20%	29%	loam
BK1112/01 E	44.20%	17.80%	38%	loam
BK1112/01 M	48.20%	21.80%	30%	loam

Από τα μελετηθέντα δείγματα 5 χαρακτηρίζονται αμμοπηλώδη (sandy loam) 12 πηλώδη (loam) 4 αργιλοπηλώδη (clay loam) και 3 αργιλώδη (clay) (Πίνακας 6.2.1). Ο χαρακτηρισμός της κάθε κλάσης των εδαφικών δειγμάτων έγινε από το διάγραμμα (τρίγωνο) των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης του εδάφους. Συνολικά τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως καλά αποστραγγιζόμενα, έχουν καλό αερισμό, είναι εφοδιασμένα με θρεπτικά συστατικά και γενικά έχουν καλές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες.

### 6.2.2. ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

Στον παρακάτω Πίνακα παρατίθενται οι τιμές του ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου στα εδαφικά δείγματα. Παρατηρείται ότι έχουμε μέγιστη τιμή 33,36% και ελάχιστη τιμή 3,28%. Τα 15 εκ των δειγμάτων χαρακτηρίζονται ως μάργα, 4 ως μαργώδη και 5 ως επαρκώς εφοδιασμένα (Πίνακας 6.2.2).

Ασβεστούχα χαρακτηρίζονται τα εδάφη που περιέχουν ισοδύναμο ανθρακικό ασβέστιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο επηρεάζει καθοριστικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών κυρίως δε τις σχέσεις εδάφους νερού και την δυνατότητα πρόσληψης θρεπτικών στοιχείων. Περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο κάτω του 10% συνήθως δεν επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες των εδαφών.

Πίνακας 6.2.2. Περιεκτικότητα των εδαφικών δειγμάτων σε ισοδύναμο ανθρακικό ασβέστιο (w/w –CaCo3%).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΤΥΠΟΣ
	%	ΕΔΑΦΟΥΣ
BK2011/03 E	12.71	Μαργώδες
BK2011/03 M	7.38	Επαρκώς Εφοδιασμένο
BK2011/06 E	4.10	Επαρκώς Εφοδιασμένο
BK2011/06 M	7.38	Επαρκώς Εφοδιασμένο
BK2511/03 E	26.65	Μάργα
BK2511/03 M	29.73	Μάργα
BK2511/04-05 E	27.47	Μάργα
BK2511/04-05 M	29.11	Μάργα
BK0312/04 E	22.35	Μάργα
BK0312/04 M	21.32	Μάργα
BK1312/09 E	39.36	Μάργα
BK1312/09 M	36.90	Μάργα
BK0712/05 E	4.92	Επαρκώς Εφοδιασμένο
BK0712/05 M	3.28	Επαρκώς Εφοδιασμένο
BK2012/01 E	19.89	Μαργώδες
BK2012/01 M	22.76	Μάργα
Psath. Aigal. E	19.27	Μαργώδες
Psath. Aigal. M	19.27	Μαργώδες



Psath. ΓΠΑ. Ε	38.13	Μάργα
Psath. ΓΠΑ. Μ	32.39	Μάργα
BK0811/03 Ε	33.62	Μάργα
BK0811/03 Μ	39.36	Μάργα
BK1112/01 Ε	38.54	Μάργα
BK1112/01 Μ	34.44	Μάργα

Στα μελετηθέντα εδαφικά δείγματα διαπιστώνεται ότι οι τιμές του ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου υπερβαίνουν το 10%. Το γεγονός αυτό προσδίδει κάποια κοινά χαρακτηριστικά στα εδαφικά δείγματα τα οποία είναι: (α) πιθανός σχηματισμός κρούστας στη επιφάνεια του εδάφους, (β) μειωμένη διαθεσιμότητα φωσφόρου, (γ) πιθανά προβλήματα σχετικά με την διαθεσιμότητα των Mg και K λόγω της ύπαρξης μεγάλων ποσοτήτων ασβεστίου, (δ) μειωμένη διαθεσιμότητα ιχνοστοιχείων και (ε) προβλήματα σχετικά με την διαθέσιμη υγρασία των εδαφών λόγω μικρής ικανότητας συγκράτησης.

### 6.2.3. ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Πίνακας 6.2.3 Τιμές pH των εδαφικών δειγμάτων σε αιώρημα εδάφους – νερού 1:1

ΔΕΙΓΜΑ	PH	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		
BK2011/03 Ε	7.38	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK2011/03 Μ	7.86	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2011/06 Ε	7.72	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2011/06 Μ	7.74	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2511/03 Ε	7.15	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK2511/03 Μ	7.78	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2511/04-05 Ε	7.39	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK2511/04-05 Μ	7.72	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0312/04 Ε	7.55	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0312/04 Μ	7.78	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1312/09 Ε	7.38	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK1312/09 Μ	7.39	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK0712/05 Ε	8.18	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0712/05 Μ	8.03	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2012/01 Ε	7.89	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK2012/01 Μ	8.06	ΜΕΤΡΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
Psath. Aigal. Ε	7.54	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
Psath. Aigal. Μ	7.67	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
Psath. ΓΠΑ. Ε	7.85	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
Psath. ΓΠΑ. Μ	7.86	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK0811/03 Ε	7.11	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK0811/03 Μ	7.31	ΟΥΔΕΤΕΡΟ
BK1112/01 Ε	7.75	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ
BK1112/01 Μ	7.55	ΕΛΑΦΡΑ ΑΛΚΑΛΙΚΟ

Από τα δείγματα, 14 χαρακτηρίζονται ως ελαφρά αλκαλικά, 3 μέτρια αλκαλικά και 7 ως ουδέτερα. Μέγιστη τιμή pH 8,18 και ελάχιστη 7,11. Οι σχετικά υψηλές τιμές στο pH οδηγούν σε μειωμένη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. (Πίνακας 6.2.3).

#### 6.2.4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

Στα δείγματα παρατηρούνται διακημάνσεις στη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία με μέγιστη τιμή 17,628% και ελάχιστη 1,638%. Από τα 24 δείγματα τα 23 χαρακτηρίζονται ως επαρκώς εφοδιασμένα και μόνο 1 ως ανεπαρκώς εφοδιασμένο (Πίνακας 6.2.4).. Είναι πιθανό να σχηματίζονται οργανομεταλλικά σύμπλοκα λιγότερο σταθερά, με αποτέλεσμα η δυναμική και η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό σύστημα να είναι αυξημένη.

Πίνακας 6.2.4. Περιεκτικότητα εδαφών σε οργανική ουσία (w/w – C%)

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ		ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
	ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ C(%)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)	
BK2011/03 E	5.07	10.14	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2011/03 M	2.92	5.85	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2011/06 E	2.73	5.46	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2011/06 M	1.67	3.35	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2511/03 E	4.60	9.20	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2511/03 M	2.73	5.46	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2511/04-05 E	4.13	8.26	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2511/04-05 M	1.87	3.74	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0312/04 E	2.18	4.36	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0312/04 M	2.02	4.05	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1312/09 E	5.46	10.9	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1312/09 M	4.83	9.67	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0712/05 E	1.63	3.27	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0712/05 M	1.56	3.12	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2012/01 E	3.66	7.33	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK2012/01 M	0.81	1.63	ΜΕΤΡΙΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
Psath. Aigal. E	3.90	7.80	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
Psath. Aigal. M	3.35	6.70	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
Psath. ΓΠΑ. E	8.81	17.62	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
Psath. ΓΠΑ. M	4.99	9.98	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/03 E	2.57	5.14	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK0811/03 M	2.02	4.05	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1112/01 E	3.78	7.56	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ
BK1112/01 M	2.84	5.69	ΕΠΑΡΚΩΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΕΝΟ

### 6.2.5.ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΞΙΜΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού του φωσφόρου και των ανταλλάξιμων κατιόντων, καλίου και νατρίου στα εδάφη και στα μανιτάρια.

Πίνακας 6.2.5. Περιεκτικότητα εδαφών σε φώσφορο (ppm).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
	ppm	
BK2011/03 E	211.70	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2011/03 M	19.57	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2011/06 E	30.49	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2011/06 M	28.42	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2511/03 E	67.88	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2511/03 M	54.89	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2511/04-05 E	75.61	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2511/04-05 M	44.96	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0312/04 E	84.43	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0312/04 M	76.79	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1312/09 E	77.93	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1312/09 M	95.44	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0712/05 E	39.24	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0712/05 M	31.94	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2012/01 E	74.47	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK2012/01 M	36.46	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
Psath. Aigal. E	80.19	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
Psath. Aigal. M	95.93	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
Psath. ΓΠΑ. E	42.11	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
Psath. ΓΠΑ. M	93.09	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/03 E	161.50	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK0811/03 M	148.67	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1112/01 E	60.49	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ
BK1112/01 M	180.37	ΟΧΙ ΠΙΘΑΝΗ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗ

Όλα τα εδάφη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο και χαρακτηρίζονται ως εδάφη «χωρίς πιθανή ανταπόκριση». Η υψηλότερη τιμή είναι 211,701 ppm και η ελάχιστη τιμή είναι 19,557 ppm.( Πίνακας 6.2.5). Επίσης εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες και σε K και σε Na με μέγιστη τιμή καλίου 1164,3 ppm και ελάχιστη 194,059 και μέγιστη και ελάχιστη τιμή νατρίου 847,2 και 72 ppm αντίστοιχα (Πίνακας 6.2.6).

Πίνακας 6.2.6. Περιεκτικότητα σε K, Na(ppm).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΕΛΙΚΑ	
	K ppm	Na ppm
BK2011/03 E	629.70	277.22
BK2011/03 M	401.38	267.20
BK2011/06 E	332.67	158.41
BK2011/06 M	183.56	127.20

BK2511/03 E	1164.35	435.64
BK2511/03 M	748.51	316.83
BK2511/04-05 E	392.08	297.03
BK2511/04-05 M	213.86	198.02
BK0312/04 E	460.79	247.20
BK0312/04 M	421.18	187.20
BK1312/09 E	550.49	277.22
BK1312/09 M	609.90	277.22
BK0712/05 E	1164.35	574.25
BK0712/05 M	1134.05	847.20
BK2012/01 E	372.27	178.21
BK2012/01 M	194.05	138.61
Psath. Aigal. E	1025.74	376.23
Psath. Aigal. M	896.43	367.20
Psath. ΓΠΑ. E	748.51	356.43
Psath. ΓΠΑ. M	698.41	327.20
BK0811/03 E	644.00	188.00
BK0811/03 M	480.00	164.00
BK1112/01 E	628.00	76.00
BK1112/01 M	384.00	72.00

### 6.3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται βασικά στοιχεία των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα εδάφη και στα μανιτάρια. Όπως επίσης και οι ενδεικτικές τιμές επιβάρυνσης βάσει του Ολανδικού συστήματος αξιολόγησης ρύπανσης του εδάφους. (Πιν. 6.6).

Γίνεται σύγκριση των τιμών για πιθανή συσχέτιση προσρόφησης βαρέων μετάλλων από τα μανιτάρια, καθώς και έλεγχος της κατάστασης των εδαφών.

Πίνακας 6.3. Ενδεικτικές τιμές της επιβάρυνσης του εδάφους από βαρέα μέταλλα, βάσει του Ολανδικού συστήματος αξιολόγησης ρύπανσης του εδάφους και του ελληνικού ινστιτούτου ανάπτυξης χαλκού σε mg/kg (A\*: Τιμές αναφοράς (mg/kg), B\*: Όρια αντοχής (mg/kg)).

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	A*	B*	Γ*
Ni	35	50	100 (για pH >7)
Pb	85	150	530
Cu	36	100	190

Γ\*: Τιμές που επιβάλλουν την λήψη μέτρων (mg/kg)

**Οι συσχετίσεις που δεν φέρουν (\*) στις τιμές του r<sup>2</sup> δεν είναι σημαντικές. Η σημαντικότητα αυξάνει με το πλήθος των (\*)**

\* = η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 5%

\*\*= η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 1%

Πίνακας 6.2.7. Περιεκτικότητα εδαφών σε βαρέα μέταλλα (ppm)

Sample	Cu	Pb	Mn	Zn	Fe	Ni	Cr
BK2011/03	52.20	7.60	10.5	69.4	323.85	13.25	0
BK2011/06	47.50	16.81	11.25	99.45	405.45	14.35	0
BK2511/03	90.35	0	21.60	155.27	492.95	14.65	4
BK2511/04	51.35	7.5	9.20	150.60	164.55	13.90	0
BK2511/05	49.95	7.41	8.50	88.10	134.30	11.60	0
BK0312/04	42.55	8.63	14.25	106.90	382.05	150	0
BK1312/09	40.25	0	10.05	89.90	263.90	12.90	0
BK0712/05	37.80	0	15.10	77.40	446.25	15.55	2.20
BK2012/01	54.60	0	8.30	101.75	168.30	11.65	0
Psath. Aigal.	27.35	0	25.40	70.40	697.97	16.05	3.25
Psath. ΓΠΑ.	48.55	0	6.65	85.85	117.55	12.60	0
BK0811/03	16.08	7.57	33.04	45.92	712.80	18.88	0
BK1112/01 A	36.96	8.09	8.48	68.56	311.20	16.56	0
BK1112/01 A	57.60	8.06	6.96	82.96	79.60	14.48	0
BK1112/01 B	36.48	8.78	9.76	82.00	324.00	17.84	0

### 6.3.1. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ

Ο υπολογισμός των συνολικών ποσοτήτων των μετάλλων στα μανιτάρια έγινε με βάση μια μερίδα τροφής (300 γραμμαρίων νωπού βάρους) που αντιστοιχεί σε 30 γραμμάρια ξηρού βάρους άρα οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που προκύπτουν μετά από αναγωγή σε μg/30g ξηρού βάρους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.1. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης κάθε μετάλλου.

Η συγκέντρωση μολύβδου στα μανιτάρια του μύκητα *Psathyrella candolleana* ξεπερνά κατά σχεδόν 100 μg την επιτρεπόμενη λήψη ενώ και για τα καρποσώματα του *Coprinus comatus* είναι πολύ κοντά στο όριο της επιτρεπόμενης ημερήσιας λήψης. Ο χαλκός που μετρήθηκε στα καρποσώματα δεν επηρεάζει την ισορροπία της διατροφής αφού η μέγιστη συγκέντρωση που εντοπίστηκε είναι 2,72 mg/kg και για τα δυο είδη μυκήτων και η επιτρεπόμενη ημερήσια λήψη έχει όριο τα 5mg/kg. Αλλά και οι απαιτήσεις είναι 1,5 έως 4mg/kg κάτι που χαρακτηρίζει τα μανιτάρια ως τροφή πλούσια σε Cu. Ενώ το νικέλιο είναι αρκετά αυξημένο και εκτός των ορίων επιτρεπόμενης πρόσληψης για την *Psathyrella candolleana* και σχεδόν στο όριο των 0,5 mg/day για το *Coprinus comatus* και λαμβάνοντας υπόψιν ότι η απορρόφηση του νικελίου αυξάνεται με το νερό έως 27% (Sunderman2004) και τα μανιτάρια αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από νερό (80 – 90%) καθίσταται ακατάλληλη η κατανάλωσή τους. Όσο για Zn, Cr, Fe, Mn τα μανιτάρια μπορούν να καλύψουν την μέση ανάγκη του ανθρώπου σε απαιτήσεις του εκάστοτε μετάλλου.

Πίνακας 6.3.1. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα μανιτάρια με βάση τις μέγιστες τιμές που μετρήθηκαν (έγινε αναγωγή των μέγιστων συγκεντρώσεων των μετρηθέντων μετάλλων σε mg/30gr και για τους δυο βασιδιομύκητες).

	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Fe	Mn
<i>Coprinus comatus</i> (mg/kg)	90,56	15,60	11,35	84,24	3,90	790,80	24,48
<i>Psathyrella candolleana</i> (mg/kg)	90,53	18,88	16,81	155,27	3,25	967,97	33,04
Συγκέντρωση σε 30 γραμμάρια ξηρό βάρος (mg/30gr) ( <i>Coprinus comatus</i> )	2,72	<b>0,47</b>	0,34	2,53	0,12	23,72	0,74
Συγκέντρωση σε 30 γραμμάρια ξηρό βάρος (mg/30gr) ( <i>Psathyrella candolleana</i> )	2,72	<b>0,57</b>	<b>0,51</b>	4,66	0,10	29,04	0,99

Με κόκκινο χρώμα επισημαίνονται οι τιμές που ξεπερνούν τις επιτρεπόμενες λήψεις και με μπλέ αυτές που βρίσκονται κοντά στο όριο.



## 6.4 *Coprinus comatus* ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 6.4.1. ΝΙΚΕΛΙΟ

Στον Πίνακα 6.4.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου τόσο στα επιφανειακά αλλά και στα υποεπιφανειακά εδαφικά δείγματα όσο και στα μανιτάρια. Επίσης υπάρχει ο διαχωρισμός ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων για τα εδαφικά δείγματα. Έτσι εμφανίζονται οι τιμές:

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Ni (ppm).

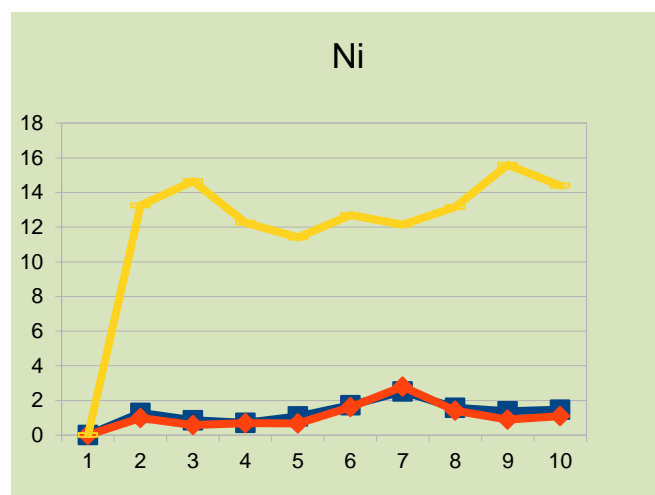
(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Ni στα μανιτάρια (ppm).

Πίνακας 6.4.1 Τιμές μετρηθέντος νικελίου (Ni) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Δείγμα	Ni				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	88.17	1.27	89.82	0.99	13.25
BK1312/01	93.18	0.85	99.85	0.58	14.65
BK1912/01 - 02	87.82	0.70	91.58	0.69	12.25
BK0412/01	75.08	1.08	85.88	0.67	11.40
BK2711/03	92.88	1.73	107.08	1.61	12.70
BK2711/04	122.22	2.52	110.20	2.79	12.15
BK2711/08	83.18	1.57	80.05	1.41	13.15
BK0811/01	93.45	1.37	97.35	0.88	15.60
BK0811/02	109.50	1.46	95.90	1.10	14.40
<b>Average</b>	<b>93.94</b>	<b>1.39</b>	<b>95.30</b>	<b>1.19</b>	<b>13.28</b>
<b>Correlation Ni MUS</b>	<b>0.178</b>	<b>0.156</b>	<b>0.111</b>	<b>0.296</b>	



**Κιτρινη Γραμμη:** Μανιτάρια

**Μπλε Γραμμη:** SSP

**Κόκκινη Γραμμη:** MSP

Γράφημα 6.4.1 Συγκεντρώσεις νικελίου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση νικελίου στα μανιτάρια.

Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης νικελίου στα επιφανειακά εδάφη είναι 122,220 mg/kg και η ελάχιστη 75,080 mg/kg. Στα υποεπιφανειακά αντίστοιχα 110,200 mg/kg και 80,050 mg/kg, αρκετά υψηλές τιμές που δείχνουν επιβαρυσμένα εδάφη ( πάνω από όριο αντοχής έως τιμές ανάγκης λήψης μέτρων) Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις δεν έχουν μεγάλες διαφορές

στα επιφανειακά σε σχέση με τα υποεπιφανειακά δείγματα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε δείγματα από την περιοχή της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί) και ακολουθούν τα δείγματα από το Κεραμεικό. Στην περίπτωση του νικελίου δεν παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ των διαθέσιμων συγκεντρώσεων νικελίου τόσο στο επιφανειακό ( $r^2=0,156$ ) όσο και στο υποεπιφανειακό έδαφος ( $r^2=0,296$ ). Οι συγκεντρώσεις στα μανιτάρια εμφανίζουν μια πιο σταθερή ποσοτική δομή με ελάχιστη συγκέντρωση 11,4 mg/kg, μέγιστη 15,6mg/kg.

#### 6.4.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Στον πίνακα 6.4.2. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις μολύβδου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Pb (ppm).

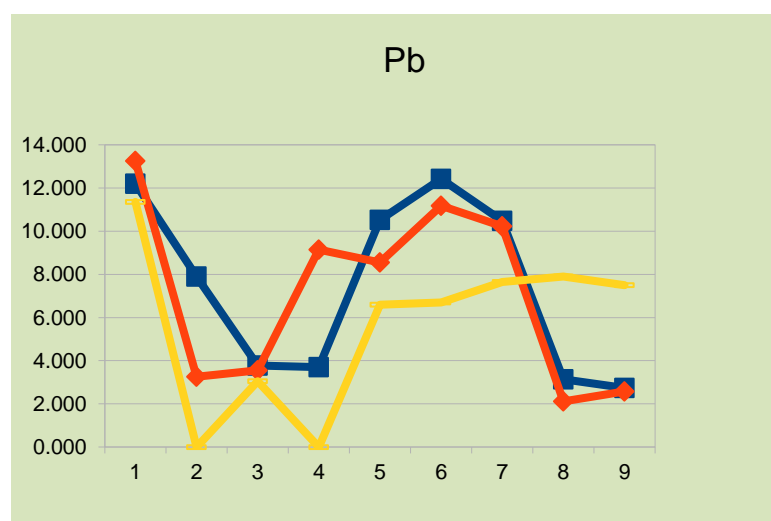
(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Pb στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.4.2 Τιμές μετρηθέντος μολύβδου (Pb) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Pb				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	81.20	12.20	73.25	13.25	11.35
BK1312/01	72.05	7.90	36.40	3.25	0.00
BK1912/01 - 02	37.47	3.77	55.37	3.55	3.05
BK0412/01	44.00	3.70	104.67	9.15	0.00
BK2711/03	100.95	10.52	83.15	8.55	6.60
BK2711/04	117.57	12.42	77.65	11.17	6.70
BK2711/08	83.10	10.47	72.20	10.22	7.65
BK0811/01	71.85	3.13	78.90	2.11	7.89
BK0811/02	76.50	2.73	72.50	2.57	7.50
<b>Average</b>	<b>76.078</b>	<b>7.430</b>	<b>72.678</b>	<b>7.093</b>	<b>5.639</b>
<b>Correlation Pb MUS</b>	<b>0.531</b>	<b>0.406</b>	<b>0.174</b>	<b>0.360</b>	



**Κιτρινη Γραμμη:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμη:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμη:** MSP

Γράφημα 6.4.2 Συγκεντρώσεις μολύβδου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση μολύβδου στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή μολύβδου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 76,078 mg/kg με ελάχιστη τιμή 37,475 mg/kg και μέγιστη 117,575 mg/kg. Βάση του Πίνακα 6.7 παρατηρείται ότι οι τιμές του μολύβδου είναι πάνω από τις τιμές αναφοράς και μερικές πάνω από τα όρια ανοχής κάτι που σημαίνει ότι τα εδάφη είναι ρυπασμένα. Επίσης οι τιμές του μολύβδου στα επιφανειακά εδάφη είναι πολύ υψηλότερες από ότι στα υποεπιφανειακά κάτι που σημαίνει ότι η πηγή ρύπανσης είναι ατμοσφαιρικής προέλευσης. Ξανά η υψηλότερες συγκεντρώσεις προκύπτουν από τα δείγματα της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί). Επίσης παρατηρείται μέτρια συσχέτιση  $r^2=0,406$  των συγκεντρώσεων του μολύβδου στα μανιτάρια και στο έδαφος με τις διαθέσιμες μορφές του μολύβδου και . Η συγκέντρωση μολύβδου στα μανιτάρια έχει ελάχιστο τη μηδενική συγκέντρωση και  $r^2=0,531$  με τον ολικό Pb στο επιφανειακό έδαφος. Με βάση τις τιμές των Πινάκων 3.3 και 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Pb σε σχέση με πολλά άλλα είδη (από την υπάρχουσα βιβλιογραφία).

### 6.4.3. ΧΑΛΚΟΣ

Στον πίνακα 6.4.3. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις χαλκού (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Cu (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Cu (ppm).

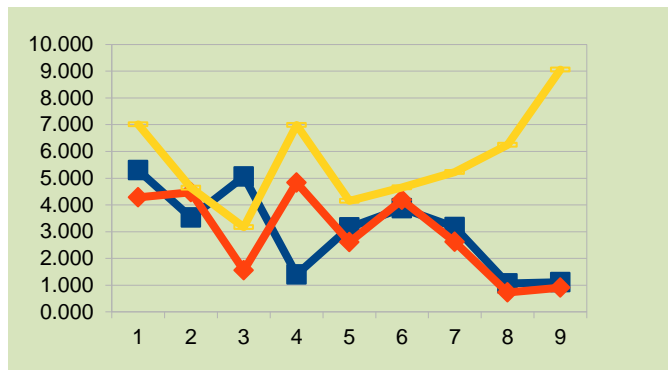
(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Cu (ppm).

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Cu (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Cu στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.4.3. Τιμές μετρηθέντος χαλκού (Cu) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Cu				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	35.20	5.30	33.35	4.28	70.15
BK1312/01	38.40	3.52	35.87	4.46	46.40
BK1912/01 - 02	31.70	5.06	31.15	1.55	31.75
BK0412/01	28.05	1.40	50.42	4.83	69.85
BK2711/03	33.62	3.15	32.65	2.60	41.45
BK2711/04	50.25	3.87	40.75	4.18	46.55
BK2711/08	28.65	3.17	24.77	2.62	52.30
BK0811/01	23.25	1.067	23.90	0.732	62.40
BK0811/02	26.80	1.11	22.85	0.907	90.56
<b>Average</b>	<b>32.880</b>	<b>3.075</b>	<b>32.859</b>	<b>2.910</b>	<b>56.823</b>
<b>Correlation Cu MUS</b>	<b>-0.423</b>	<b>-0.579</b>	<b>-0.142</b>	<b>-0.111</b>	



**Κίτρινη Γραμμή:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμή:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμή:** MSP

Γράφημα 6.4.3 Συγκεντρώσεις χαλκού (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση χαλκού στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή χαλκού (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 32,880 mg/kg με ελάχιστη τιμή 23,250 mg/kg και μέγιστη 50,250 mg/kg. Με βάση τις τιμές Πίνακα 6.3 παρατηρείται ότι οι περισσότερες τιμές του χαλκού είναι κοντά στις τιμές αναφοράς και μερικές πάνω και από τα όρια ανοχής σε επίπεδα που επιβάλλουν λήψη μέτρων (επιβαρυσμένα εδάφη). Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι επίσης πολύ υψηλές και σε κάποιες περιπτώσεις υψηλότερες από τις επιφανειακές, κάτι που σημαίνει ότι η ρύπανση από χαλκό είναι σοβαρή και έχει επίδραση σε όλο το έδαφος (επιφανειακό και υποεπιφανειακό). Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε ξανά στην περιοχή της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί). Η συγκέντρωση χαλκού στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 31,75 mg/kg και μέγιστη την τιμή 90,56 mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.2 παρατηρούμε ότι ο εδωδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει μέσες τιμές συγκεντρώσεων Cu. Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα επιφανειακά εδάφη είναι ( $r^2=-4,23$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι ( $r^2=-0,579$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι ( $r^2=-0,142$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι ( $r^2=-0,111$ ).

#### 6.4.4. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Στον πίνακα 6.4.4. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Zn (ppm).

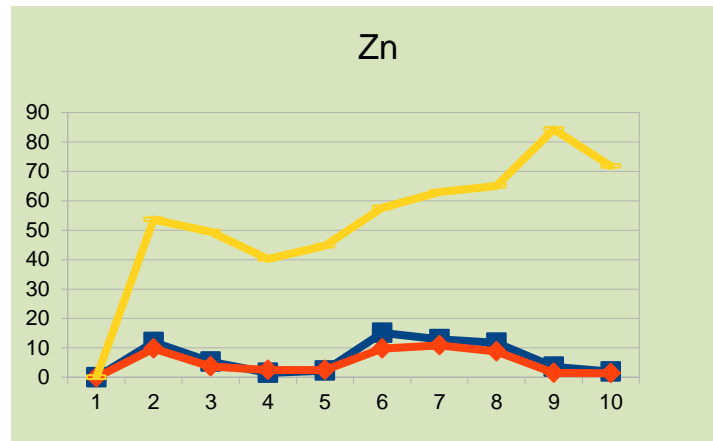
(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Zn στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.4.4. Τιμές μετρηθέντος ψευδαργύρου (Zn) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Zn				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	112.00	11.97	109.50	9.82	53.60
BK1312/01	114.75	5.33	111.75	3.70	49.45
BK1912/01 - 02	78.00	1.55	87.25	2.49	40.25
BK0412/01	76.75	2.24	96.50	2.49	44.65
BK2711/03	172.00	15.12	148.00	9.75	57.60

BK2711/04	148.50	12.97	115.30	10.90	63.00
BK2711/08	111.75	11.75	89.75	8.82	65.00
BK0811/01	135.00	3.52	138.12	1.52	84.24
BK0811/02	114.37	1.91	131.87	1.41	71.76
<b>Average</b>	<b>118.125</b>	<b>7.377</b>	<b>114.228</b>	<b>5.660</b>	<b>58.839</b>
<b>Correlation Zn MUS</b>	<b>0.529</b>	<b>0.080</b>	<b>0.609</b>	<b>-0.053</b>	



**Κίτρινη Γραμμή:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμή:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμή:** MSP

Γράφημα 6.4.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση ψευδαργύρου στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή ψευδαργύρου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 118,125 mg/kg με ελάχιστη τιμή 76,750 mg/kg και μέγιστη 172,00 mg/kg. Η μέση τιμή ολικού ψευδαργύρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 114,228 mg/kg με μέγιστη τιμή 148,00mg/kg και ελάχιστη 87,250mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε ξανά στην περιοχή της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί). Η συγκέντρωση ψευδαργύρου στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 40,250 mg/kg και μέγιστη την τιμή 84,240mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδωδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Zn και μάλιστα ξεπερνά την μέγιστη καταγεγραμμένη κατά την βιβλιογραφία 76,8mg/kg. Βλέπουμε υψηλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του ίδιου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=0,529$ ) ενώ καθόλου συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=0,080$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι επίσης υψηλή ( $r^2=0,609$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι αμελητέα ( $r^2=-0,053$ ).

#### 6.4.5. ΣΙΔΗΡΟΣ

Στον Πίνακα 6.4.5. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις σιδήρου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

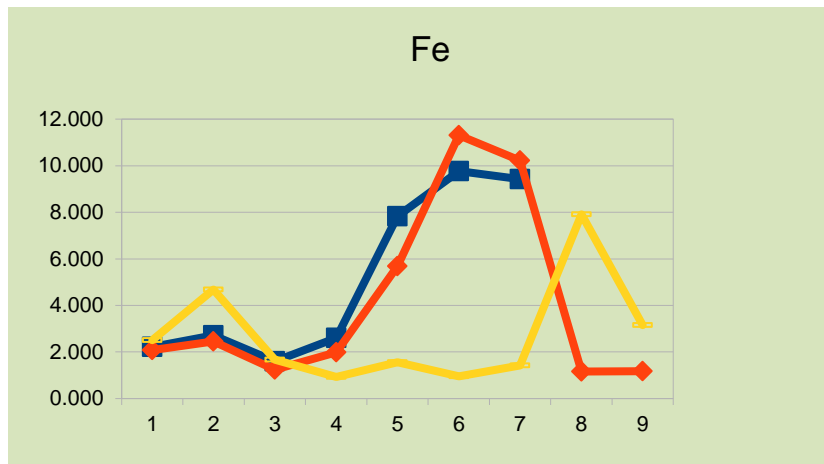
(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Fe στα μανιτάρια. (ppm).



**Κίτρινη Γραμμή:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμή:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμή:** MSP

Γράφημα 6.4.5 Συγκεντρώσεις σιδήρου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση σιδήρου στα μανιτάρια.

Πίνακας 6.4.5. Τιμές μετρηθέντος σιδήρου (Fe) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

Sample	Fe				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	21757.5	2.22	20435	2.07	251.40
BK1312/01	20832.5	2.72	22175	2.45	467.95
BK1912/01 - 02	24125	1.60	20532.5	1.24	166.80
BK0412/01	19075	2.61	21802.5	1.98	92.95
BK2711/03	16040	7.82	18575	5.67	156.05
BK2711/04	18737.5	9.76	19925	11.31	95.80
BK2711/08	15757.5	9.42	15195	10.22	142.20
BK0811/01	16250	0.73	17125	1.16	790.80
BK0811/02	19125	0.93	16312.5	1.16	315.20
<b>Average</b>	<b>19077.78</b>	<b>4.204</b>	<b>19119.72</b>	<b>4.144</b>	<b>275.461</b>
<b>Correlation Fe MUS</b>	<b>-0.168</b>	<b>-0.551</b>	<b>-0.175</b>	<b>-0.480</b>	

Η μέση τιμή σιδήρου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 19077,778 mg/kg με ελάχιστη τιμή 15757,500 mg/kg και μέγιστη 24125,00 mg/kg. Η μέση τιμή ολικού σιδήρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 19119,722 mg/kg με μέγιστη τιμή 22175,0 mg/kg και ελάχιστη 15195,00 mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε στην περιοχή της Ιεράς Οδού στο ύψος του Αιγάλεω. Η συγκέντρωση σιδήρου στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 92,950 mg/kg και μέγιστη την τιμή 790,80 mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Fe. Βλέπουμε αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του σιδήρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του σιδήρου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=-0,168$ ) και υψηλή αρνητική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=-0,551$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι μάλλον αμελητέα ( $r^2=-0,175$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι αρνητική και σχετικά υψηλή ( $r^2=-0,480$ ).

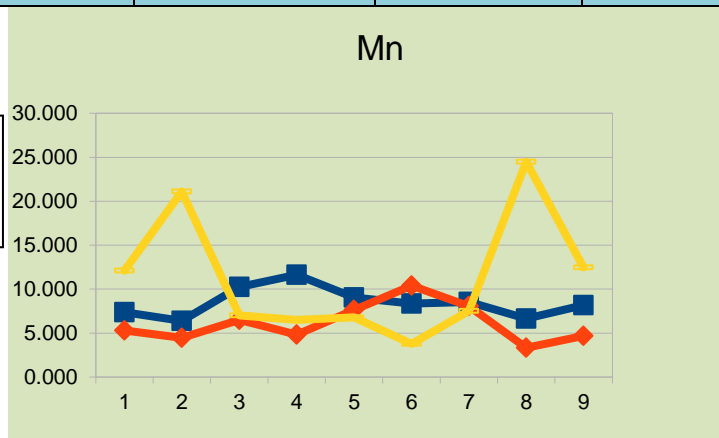


## 6.4.6. ΜΑΓΓΑΝΙΟ

Πίνακας 6.4.6 Τιμές μετρηθέντος μαγγανίου (Mn) στα εδάφη και σταμανιτάρια

Sample	Mn				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
GK3011/01	442.25	7.36	430.00	5.31	12.10
BK1312/01	488.25	6.39	502.00	4.44	21.10
BK1912/01 - 02	512.25	10.26	474.75	6.49	7.00
BK0412/01	669.00	11.62	705.50	4.80	6.50
BK2711/03	404.75	9.06	434.75	7.62	6.80
BK2711/04	391.75	8.37	388.00	10.41	3.75
BK2711/08	348.75	8.55	327.50	8.05	7.50
BK0811/01	477.50	6.64	528.75	3.31	24.48
BK0811/02	799.37	8.19	518.12	4.69	12.48
<b>Average</b>	<b>503.764</b>	<b>8.494</b>	<b>478.820</b>	<b>6.127</b>	<b>11.301</b>
<b>Correlation Mn MUS</b>	<b>0.104</b>	<b>-0.741</b>	<b>0.210</b>	<b>-0.770</b>	

Κιτρινη Γραμμη: Μανιτάρια  
Μπλε Γραμμή: SSP  
Κόκκινη Γραμμή: MSP



Γράφημα 6.4.6 Συγκεντρώσεις μαγγανίου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση μαγγανίου σταμανιτάρια.

Η μέση τιμή μαγγανίου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 503,764 mg/kg με ελάχιστη τιμή 348,750 mg/kg και μέγιστη 799,375 mg/kg. Η μέση τιμή ολικού μαγγανίου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 478,820 mg/kg με μέγιστη τιμή 705,500 mg/kg και ελάχιστη 327,500 mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε στην περιοχή της Ιεράς Οδού στο ύψος του Βοτανικού. Η συγκέντρωση μαγγανίου σταμανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 3,750 mg/kg και μέγιστη την τιμή 24,480 mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει μέσες τιμές συγκεντρώσεων Mn. Βλέπουμε μικρή συσχέτιση των συγκεντρώσεων του μαγγανίου σταμανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του μαγγανίου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=0,104$ ) και υψηλή αρνητική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι ( $r^2=-0,741$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού σταμανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι χαμηλή ( $r^2=0,210$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι υψηλή αρνητική ( $r^2=-0,770$ ).

### 6.4.7. ΧΡΩΜΙΟ

Με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης δεν προσδιορίστηκε μετρήσιμη συγκέντρωση Cr στα μανιτάρια και σε διαθέσιμη μορφή στα εδάφη. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του είναι χαμηλότερη των 2ppm που είναι και το κατώτερο όριο εντοπισμού του οργάνου.

Πίνακας 6.4.7 Τιμές μετρηθέντος χρωμίου (Cr) στα εδάφη και στα μανιτάρια (ppm)

Sample	MUS	SS T	MS T
GK3011/01	0	42.88	43.00
BK1312/01	3.9	56.20	69.45
BK1912/01 - 02	0	51.00	60.80
BK0412/01	0	42.98	50.45
BK2711/03	0	60.68	67.98
BK2711/04	0	81.70	68.03
BK2711/08	0	50.35	49.00
BK0811/01	0	43.68	45.00
BK0811/02	0	45.96	59.36

Η υψηλότερη τιμή στα εδάφη (ολική συγκέντρωση) είναι 81,70 ppm και εντοπίστηκε στην περιοχή της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί).

## 6.5 *Psathyrella candoleana* ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 6.5.1. ΝΙΚΕΛΙΟ

Στον πίνακα 6.5.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου τόσο στα επιφανειακά αλλά και στα υποεπιφανειακά εδαφικά δείγματα όσο και στα μανιτάρια. Επίσης υπάρχει ο διαχωρισμός ολικών και διαθέσιμων συγκεντρώσεων για τα εδαφικά δείγματα. Έτσι εμφανίζονται οι τιμές:

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Ni (ppm).

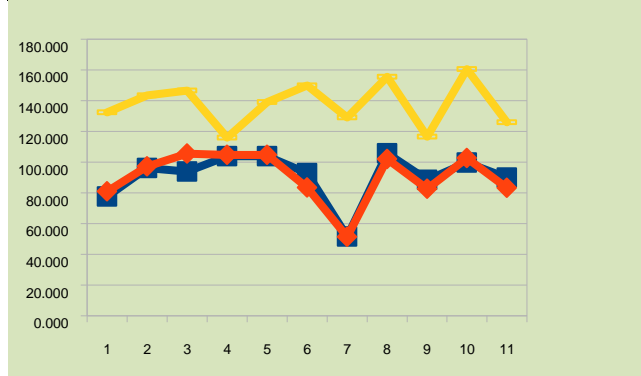
(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Ni (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Ni στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.5.1 Τιμές μετρηθέντος νικελίου (Ni) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Ni				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	77.55	1.81	80.98	1.61	13.25
BK2011/06	96.15	1.60	97.20	1.28	14.35
BK2511/03	93.93	1.67	<b>105.66</b>	1.73	14.65
BK2511/05	103.88	2.23	104.70	1.95	11.6
BK2511/04	103.88	2.23	104.70	1.95	13.9
BK0312/04	92.80	1.28	83.45	0.84	15
BK1312/09	<b>51.63</b>	1.14	<b>51.42</b>	0.98	12.9
BK0712/05	105.67	1.17	102.03	1.14	15.55
BK2012/01	88.42	1.12	82.55	0.83	11.65

Psath-Αιγάλεω	99.80	0.94	102.58	0.84	16.05
Psath- Γ.Π.Α	89.90	1.08	83.23	0.81	12.6
BK0811/03	<b>113.40</b>	1.19	78.05	1.02	18.88
BK1112/01 A	78.30	1.32	92.70	1.38	15.52
BK1112/01 B	78.30	1.32	92.70	1.38	17.84
<b>Average</b>	<b>90.97</b>	<b>1.43</b>	<b>90.13</b>	<b>1.27</b>	
<b>Correlation Ni MUS</b>	<b>0.265</b>	<b>-0.338</b>	<b>0.108</b>	<b>-0.156</b>	



**Κίτρινη Γραμμή:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμή:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμή:** MSP

Γράφημα 6.5.1. Συγκεντρώσεις νικελίου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση νικελίου στα μανιτάρια.

Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης νικελίου στα επιφανειακά εδάφη είναι 90.972 mg/kg και η ελάχιστη 21.630 mg/kg. Στα υποεπιφανειακά αντίστοιχα 90.139 mg/kg και 51.425 mg/kg, αρκετά υψηλές τιμές που δείχνουν επιβαρυσμένα εδάφη ( πάνω από όριο αντοχής έως τιμές ανάγκης λήψης μέτρων). Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις δεν έχουν μεγάλες διαφορές στα επιφανειακά σε σχέση με τα υποεπιφανειακά δείγματα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε δείγματα από την περιοχή του Θησείου και ακολουθούν τα δείγματα από το Τ.Ε.Ι. Αθήνας (Χαϊδάρι-Αιγάλεω) Στην περίπτωση του νικελίου δεν παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ των διαθέσιμων συγκεντρώσεων νικελίου τόσο στο επιφανειακό ( $r^2=-0,338$ ) όσο και στο υποεπιφανειακό έδαφος ( $r^2=-0,156$ ). Οι συγκεντρώσεις στα μανιτάρια εμφανίζουν μια πιο σταθερή ποσοτική δομή με ελάχιστη συγκέντρωση 11,6 mg/kg, μέγιστη 18,88mg/kg.

## 6.5.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Στον πίνακα 6.5.2. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις μολύβδου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm).

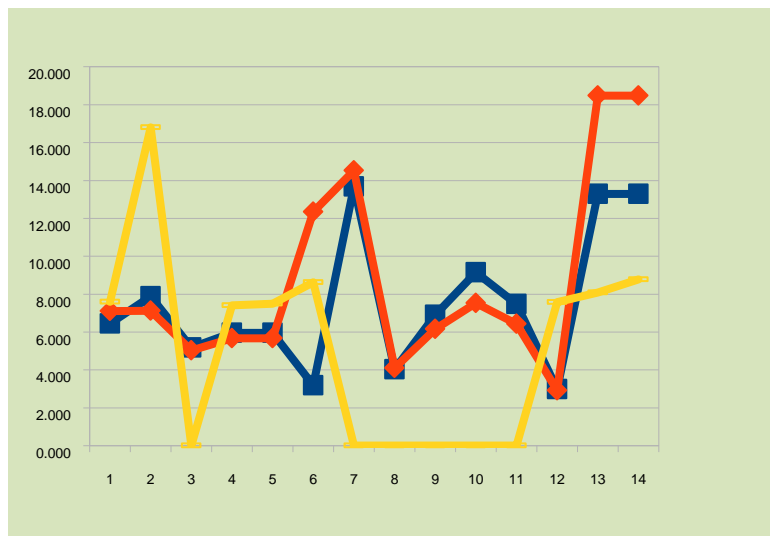
(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Pb (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Pb στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.5.2 Τιμές μετρηθέντος μολύβδου (Pb) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Pb				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	59.22	6.45	61.95	7.10	7.6
BK2011/06	72.47	7.87	68.52	7.12	16.81
BK2511/03	59.67	5.17	61.90	5.02	0
BK2511/05	59.80	5.95	54.90	5.67	7.41
BK2511/04	59.80	5.95	54.90	5.67	7.5

BK0312/04	57.17	3.17	102.17	12.35	8.63
BK1312/09	158.30	13.67	183.80	14.52	0
BK0712/05	46.92	4.02	42.85	4.10	0
BK2012/01	73.85	6.90	49.72	6.15	0
Psath-Αιγαλεω	79.52	9.15	80.97	7.52	0
Psath- Γ.Π.Α	98.90	7.47	64.67	6.42	0
BK0811/03	110.65	2.98	95.75	2.91	7.57
BK1112/01 A	164.60	13.28	193.75	18.47	8.08
BK1112/01 B	164.60	13.28	193.75	18.47	8.78
<b>Average</b>	<b>90,393</b>	<b>7.525</b>	<b>93,544</b>	<b>8.681</b>	
<b>Correlation Pb MUS</b>	<b>0.043</b>	<b>-0.003</b>	<b>0.146</b>	<b>0.202</b>	



**Κιτρινη Γραμμη:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμη:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμη:** MSP

Γράφημα 6.5.2. Συγκεντρώσεις μολύβδου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση μολύβδου στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή μολύβδου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 90,339 mg/kg με ελάχιστη τιμή 57,175 mg/kg και μέγιστη 164,600 mg/kg. Με βάση τον Πίνακα 6.7 παρατηρείται ότι οι τιμές του μολύβδου είναι πάνω από τις τιμές αναφοράς και μερικές πάνω από τα όρια ανοχής κάτι που σημαίνει ότι τα εδάφη είναι ρυπασμένα. Επίσης οι τιμές του μολύβδου στα επιφανειακά εδάφη είναι πολύ υψηλότερες από ότι στα υποεπιφανειακά κάτι που σημαίνει ότι η πηγή ρύπανσης είναι ατμοσφαιρικής προέλευσης.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προκύπτουν από τα δείγματα της Ιεράς Οδού (ύψος Βοτανικός). Δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη συσχέτιση των συγκεντρώσεων του μολύβδου στα μανιτάρια και στο έδαφος με τις διαθέσιμες μορφές του μολύβδου και τις ολικές. Με βάση τις τιμές των Πινάκων 3.3 και 3.4 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Psathyrella candolleana* εμφανίζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Pb σε σχέση με πολλά άλλα είδη (από την υπάρχουσα βιβλιογραφία). Οι συντελεστές συσχέτισης που μετρήθηκαν είναι +++++

### 6.5.3. ΧΑΛΚΟΣ

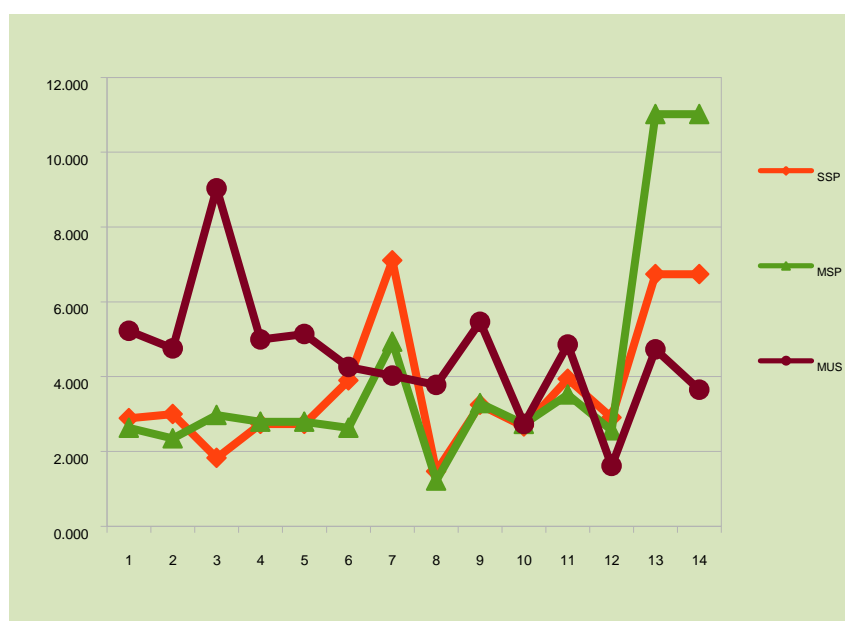
Στον Πίνακα 6.5.3. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις χαλκού (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Cu (ppm).

- (SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Cu (ppm).  
 (MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Cu (ppm).  
 (MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Cu (ppm).  
 (MUS) Συγκέντρωση Cu στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.5.3 Τιμές μετρηθέντος χαλκού (Cu) (ppm) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

Sample	Cu				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	32.70	2.89	30.47	2.63	52.2
BK2011/06	35.55	2.99	32.87	2.34	47.5
BK2511/03	34.67	1.82	32.02	2.97	90.35
BK2511/05	33.27	2.72	30.62	2.78	49.95
BK2511/04	33.27	2.72	30.62	2.78	51.35
BK0312/04	40.77	3.89	33.50	2.62	42.55
BK1312/09	63.07	7.10	49.57	4.93	40.25
BK0712/05	29.15	1.46	27.57	1.21	37.8
BK2012/01	48.17	3.24	31.50	3.29	54.6
Psath-Αιγαλεω	31.37	2.66	33.22	2.73	27.35
Psath- Γ.Π.Α	46.35	3.93	37.75	3.52	48.55
BK0811/03	44.65	2.90	35.10	2.56	16.08
BK1112/01 A	68.85	6.74	75.95	11.01	47.28
BK1112/01 B	68.85	6.74	75.95	11.01	36.48
<b>Average</b>	<b>43.623</b>	<b>3.704</b>	<b>39.768</b>	<b>4.0315</b>	
<b>Correlation Cu MUS</b>	<b>-0.173</b>	<b>-0.216</b>	<b>-0.156</b>	<b>-0.067</b>	



Γράφημα 6.5.3 Συγκεντρώσεις χαλκού (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση χαλκού στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή χαλκού (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 43.623 mg/kg με ελάχιστη τιμή 16,08 mg/kg και μέγιστη 68,850mg/kg. Με βάση τις τιμές Πίνακα 6.3 παρατηρείται ότι οι περισσότερες τιμές του χαλκού είναι κοντά στις τιμές αναφοράς και μερικές πάνω και από τα όρια ανοχής σε επίπεδα που επιβάλλουν λήψη μέτρων (επιβαρυμένα εδάφη) . Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι επίσης πολύ υψηλές και σε κάποιες περιπτώσεις υψηλότερες από τις επιφανειακές, κάτι που σημαίνει ότι η ρύπανση από χαλκό είναι σοβαρή και έχει επίδραση σε όλο το έδαφος (επιφανειακό και υποεπιφανειακό). Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε ξανά στην περιοχή της Ιεράς Οδού (Βοτανικός). Η συγκέντρωση χαλκού στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 31,75 mg/kg και μέγιστη την τιμή 90,35mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.2 παρατηρούμε ότι ο εδάδιμος μύκητας *Psathyrella candolleana* εμφανίζει μέσες τιμές συγκεντρώσεων Cu 43 mg/kg. Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα επιφανειακά εδάφη είναι χαμηλή ( $r^2=-0,173$ ) όπως επίσης είναι και με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=-0,216$ ). Οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού και με τις διαθέσιμες μορφές του στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι επίσης χαμηλές ( $r^2=-0,156$  και  $r^2=-0,067$ ).

#### 6.5.4. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Στον πίνακα 6.5.4. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Zn (ppm).

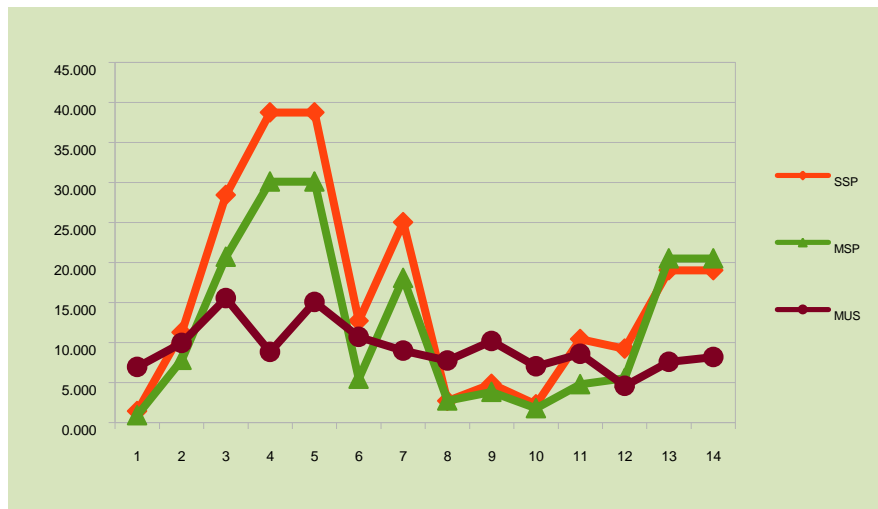
(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Zn (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Zn στα μανιτάρια. (ppm).

Πίνακας 6.5.4 Τιμές μετρηθέντος ψευδαργύρου (Zn) στα εδάφη και στα μανιτάρια

Sample	Zn				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	139.80	1.44	110.25	0.89	69.4
BK2011/06	313.80	11.27	139.75	7.82	99.45
BK2511/03	289.50	28.40	196.25	20.70	155.271
BK2511/05	323.25	38.72	260.25	30.08	88.1
BK2511/04	323.25	38.72	260.25	30.08	150.6
BK0312/04	168.75	12.70	151.75	5.46	106.9
BK1312/09	234.25	25.00	185.00	18.05	89.9
BK0712/05	104.75	2.72	100.00	2.73	77.4
BK2012/01	145.75	4.83	96.00	3.80	101.75
Psath-Αιγαλεω	84.75	2.26	83.50	1.78	70.4
Psath- Γ.Π.Α	141.25	10.45	113.50	4.80	85.85
BK0811/03	278.75	9.22	166.25	5.52	45.92
BK1112/01 A	313.75	19.00	325.62	20.50	75.76
BK1112/01 B	313.75	19.00	325.62	20.50	82
<b>Average</b>	<b>226.811</b>	<b>15.981</b>	<b>179.571</b>	<b>12.339</b>	
<b>Correlation Zn MUS</b>	<b>0.309</b>	<b>0.590</b>	<b>0.184</b>	<b>0.500</b>	





Γράφημα 6.5.4 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση ψευδαργύρου στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή ψευδαργύρου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 226.811 mg/kg με ελάχιστη τιμή 84,750 mg/kg και μέγιστη 323,25mg/kg. Η μέση τιμή ολικού ψευδαργύρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 179.571mg/kg με μέγιστη τιμή 325.625 mg/kg και ελάχιστη 83,50 mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε στη περιοχή του Τ.Ε.Ι. Αθηνών (Χαιδάρι - Αιγάλεω). Η συγκέντρωση ψευδαργύρου στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 45,92 mg/kg και μέγιστη την τιμή 155,271mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Zn και μάλιστα ξεπερνά τη μέγιστη καταγεγραμμένη κατά την βιβλιογραφία 76,8mg/kg. Βλέπουμε συσχέτιση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του ίδιου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=0,309$ ), ενώ υψηλή συσχέτιση παρατηρείται με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=0,590$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι χαμηλή ( $r^2=0,184$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι επίσης υψηλή αρνητική ( $r^2=-0,500$ ).

### 6.5.5. ΣΙΔΗΡΟΣ

Στον πίνακα 6.5.5. παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις σιδήρου (ολικού και διαθέσιμου) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

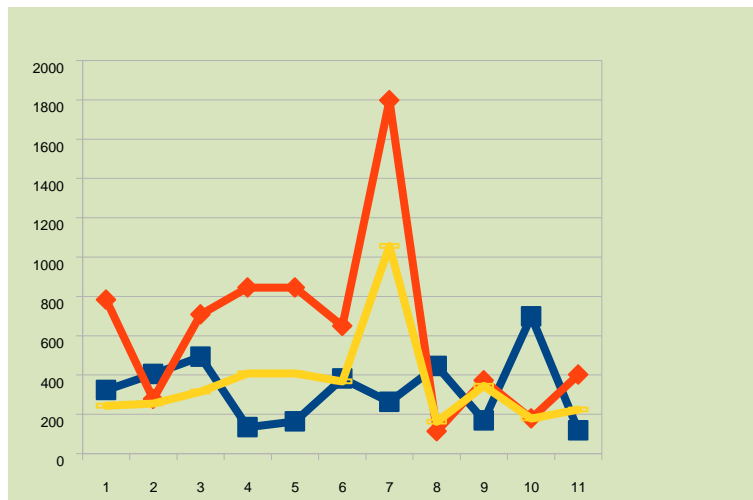
(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις Fe (ppm).

(MUS) Συγκέντρωση Fe στα μανιτάρια. (ppm).



**Κίτρινη Γραμμή:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμή:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμή:** MSP

Γράφημα 6.5.5. Συγκεντρώσεις σιδήρου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση σιδήρου στα μανιτάρια.

Πίνακας 6.5.5. Μέγιστη μετρηθέντος σιδήρου (Fe) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

Sample	Fe				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	21437.5	7.82	24900	2.42	323.85
BK2011/06	33962.5	2.77	28950	2.54	405.45
BK2511/03	17247.5	7.08	21020	3.14	492.95
BK2511/05	20372.5	8.44	21002.5	4.07	134.3
BK2511/04	20372.5	8.44	21002.5	4.07	164.55
BK0312/04	17307.5	6.49	21200	3.67	382.05
BK1312/09	19430.0	17.97	15805	10.56	263.9
BK0712/05	36237.5	1.12	35262.5	1.62	446.25
BK2012/01	20390.0	3.71	20605	3.44	168.3
Psath-Ατγαλεω	20012.5	1.78	19747.5	1.79	697.972
Psath- Γ.Π.Α	21517.5	4.01	19507.5	2.24	117.55
BK0811/03	17312.5	2.26	15125	2.08	712.8
BK1112/01 A	14000.0	3.54	15812.5	4.79	195.4
BK1112/01 B	14000.0	3.54	15812.5	4.79	324
<b>Average</b>	<b>20971.429</b>	<b>5.64514286</b>	<b>21125.179</b>	<b>3.66</b>	
<b>Correlation Fe MUS</b>	<b>0.091</b>	<b>-0.372</b>	<b>0.069</b>	<b>-0.375</b>	

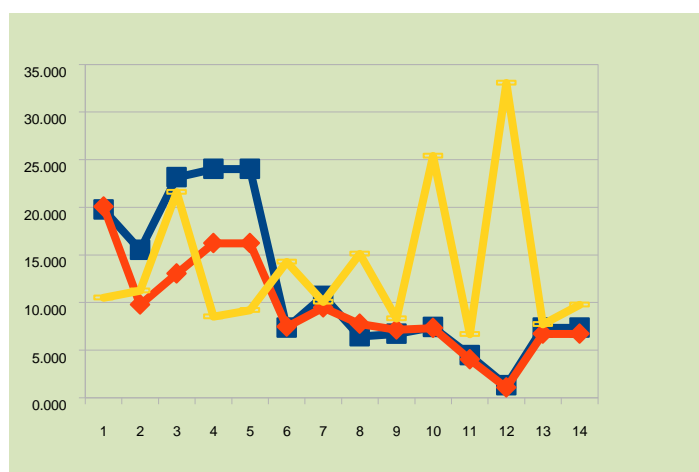
Η μέση τιμή σιδήρου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 20971,43 mg/kg με ελάχιστη τιμή 17247,50 mg/kg και μέγιστη 36237,50 mg/kg. Η μέση τιμή ολικού σιδήρου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 21125,179 mg/kg με μέγιστη τιμή 3522,5 mg/kg και ελάχιστη 15125,00 mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε στην περιοχή της Παραλιακής Λεωφόρου (Φαληρο). Η συγκέντρωση σιδήρου στα μανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 117,55 mg/kg και μέγιστη 712,80 mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδωδιμος μύκητας *Psathyrella candolleana* εμφανίζει υψηλές τιμές

συγκεντρώσεων Fe. Βλέπουμε χαμηλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων του σιδήρου στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του σιδήρου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=0,091$ ) και αρνητική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=-0,372$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στα μανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι αμελητέα ( $r^2=0,069$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι σχετικά χαμηλή και αρνητική ( $r^2=-0,375$ ).

### 6.5.6. ΜΑΓΓΑΝΙΟ

Πίνακας 6.5.6. Τιμές μετρηθέντος μαγγανίου (Mn) στα εδάφη και στα μανιτάρια.

Sample	Mn				
	SST	SSP	MST	MSP	MUS
BK2011/03	461.25	19.72	645.25	20.05	10.5
BK2011/06	691.00	15.50	666.75	9.76	11.25
BK2511/03	454.75	23.12	526.75	13.02	21.6
BK2511/05	524.25	24.02	512.50	16.20	8.5
BK2511/04	524.25	24.02	512.50	16.20	9.2
BK0312/04	377.75	7.35	380.50	7.42	14.25
BK1312/09	391.50	10.67	399.75	9.43	10.05
BK0712/05	541.00	6.420	553.00	7.73	15.1
BK2012/01	472.75	6.69	447.75	7.13	8.3
Psath-Αιγάλεω	504.50	7.40	472.75	7.30	25.4
Psath- Γ.Π.Α	407.25	4.44	422.25	3.99	6.65
BK0811/03	380.62	1.26	425.00	1.04	33.04
BK1112/01 A	385.00	7.34	421.87	6.69	7.72
BK1112/01 B	385.00	7.34	421.87	6.69	9.76
<b>Average</b>	<b>464.349</b>	<b>11.810</b>	<b>486.321</b>	<b>9.478</b>	
<b>Correlation Mn MUS</b>	<b>-0.099</b>	<b>-0.253</b>	<b>-0.065</b>	<b>-0.354</b>	



**Κιτρινη Γραμμη:** Μανιτάρια  
**Μπλε Γραμμη:** SSP  
**Κόκκινη Γραμμη:** MSP

Γράφημα 6.5.6. Συγκεντρώσεις μαγγανίου (διαθέσιμου) στα επιφανειακά και μητρικά εδάφη και συγκέντρωση μαγγανίου στα μανιτάρια.

Η μέση τιμή μαγγανίου (ολικού) στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους είναι 464,349 mg/kg με ελάχιστη τιμή 377,750 mg/kg και μέγιστη 691,00 mg/kg. Η μέση τιμή ολικού μαγγανίου στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι 486,321 mg/kg με μέγιστη τιμή 666,750 mg/kg και ελάχιστη 421,875 mg/kg. Υψηλότερη συγκέντρωση έχουμε στην περιοχή του Αιγάλεω.

Η συγκέντρωση μαγγανίου σταμανιτάρια έχει ελάχιστη τιμή 6,65 mg/kg και μέγιστη την τιμή 33,04 mg/kg. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 3.3 παρατηρούμε ότι ο εδώδιμος μύκητας *Coprinus comatus* εμφανίζει μέσες τιμές συγκεντρώσεων Mn. Δεν εμφανίζεται συσχέτιση των συγκεντρώσεων του μαγγανίου σταμανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του μαγγανίου στα επιφανειακά εδάφη ( $r^2=-0,09$ ) ενώ παρατηρείται και αρνητική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των επιφανειακών δειγμάτων εδάφους ( $r^2=-0,253$ ). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του χαλκού σταμανιτάρια με την ολική συγκέντρωση του χαλκού στα υποεπιφανειακά εδάφη είναι αμελητέα ( $r^2=0,065$ ) ενώ με τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων μορφών των υποεπιφανειακών δειγμάτων εδάφους είναι αρνητική ( $r^2=-0,354$ ).

### 6.5.7. ΧΡΩΜΙΟ

Με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης δεν βρέθηκε συγκέντρωση Cr σταμανιτάρια και σε διαθέσιμη μορφή στα εδάφη. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του είναι κάτω των 2ppm που είναι και το κατώτερο όριο εντοπισμού του οργάνου.

Sample	Cr		
	SST	MST	MUS
BK2011/03	60.350	64.275	0
BK2011/06	151.800	85.000	0
BK2511/03	68.250	68.575	4
BK2511/05	61.125	69.950	0
BK2511/04	61.125	69.950	0
BK0312/04	45.375	48.250	0
BK1312/09	34.725	39.950	0
BK0712/05	88.450	88.525	2.2
BK2012/01	62.150	54.000	0
Psath-Αιγάλεω	63.900	64.275	3.25
Psath- Γ.Π.Α	63.400	58.525	0
BK0811/03	57.400	50.550	0
BK1112/01 A	64.350	73.000	0
BK1112/01 B	64.350	73.000	0
<b>Average</b>	<b>67.625</b>	<b>64.8446429</b>	

Η υψηλότερη τιμή στα εδάφη (ολική συγκέντρωση) είναι 151,800 ppm και εντοπίστηκε στην περιοχή του Αιγάλεω (Πλατεία Ειρήνης).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα εδάφη που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία χαρακτηρίζονται ως μετρίως χονδρόκοκκα ( Sandy Loam) και μέσης σύστασης ( Clay Loam)/(Loam), με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, ελαφρά μέχρι μετρίως αλκαλικά ενώ λόγω της περιεκτικότητας τους σε ισοδύναμο ανθρακικό ασβέστιο μπορούν να χαρακτηριστούν ασβεστούχα.

Η πλειοψηφία των εδαφών παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε μέταλλα και δείχνουν αρκετά επιβαρυνμένα από την ανθρώπινη δραστηριότητα στις περιοχές συλλογής. Η πιο επιβαρυνμένη περιοχή εμφανίζεται αυτή της Λεωφόρου Αθηνών (ύψος Δαφνί) και ακολουθούν τα δείγματα από τον Κεραμεικό. Στην πλειοψηφία τους τα δείγματα ανήκουν στις κατηγορίες: «οριακής ανοχής» και « αναγκαία η επιβολή μέτρων» σύμφωνα με τους κανονισμούς του Ολλανδικού Υπουργείου Περιβάλλοντος.

Τα μανιτάρια του εδώδιμου βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου, με βάση τη σχετική βιβλιογραφία (Πιν. 3.3) κατά την οποία την υψηλότερη συγκέντρωση (5 – 10 mg/kg) εμφάνιζε το είδος *Lactarius deliciosus* (Rudawska and Leski 2005a, 2005b, Garcia et al. 2009), ενώ η μέγιστη τιμή του *Coprinus comatus* στην παρούσα εργασία είναι 11,35 mg/kg. Επίσης εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις σε νικέλιο με μέγιστη συγκέντρωση για την παρούσα εργασία 15,60 mg/kg. Ο χαλκός κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα με μέγιστη συγκέντρωση για αυτή την εργασία στα 90,56 mg/kg ενώ με βάση τις σχετική βιβλιογραφία η πλειοψηφία των διαφόρων ειδών μανιταριών εμφανίζει συγκεντρώσεις 25-50 mg/kg και 50 -75 mg/kg αλλά υπάρχουν και συγκεντρώσεις χαλκού σε κάποιες καρποφορίες που υπερβαίνουν τα 200 mg/kg (Πιν. 3.1). Η μέγιστη συγκέντρωση σε Zn βρέθηκε στα 84,24 mg/kg και είναι ανώτερη της καταγεγραμμένης στη βιβλιογραφία που είναι 76,8 mg/kg για την *Armillaria mellea* (Demirbas 2001), δεν ξεπερνά όμως τα επιτρεπτά όρια λήψης σε Zn. Η μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου είναι 3,90 mg/kg, και του σιδήρου 790,80 mg/kg με μέγιστη στη βιβλιογραφία 924 mg/kg (Πίνακας 3.2) για το είδος *Calvatia excipuliformis* (Turkekul et al. 2004). Τέλος η μέγιστη ποσότητα μαγγανίου υπολογίστηκε στα 24,48 mg/kg με μέγιστη αναφερόμενη στη βιβλιογραφία τα 49,3 mg/kg (Πίνακας 3.2)

Τα καρποσώματα του εδώδιμου βασιδιομύκητα *Psathyrella candolleana* εμφανίζουν επίσης πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου και νικελίου και ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια πρόσληψης με μέγιστες τιμές μολύβδου και νικελίου αντίστοιχα 16,81 mg/kg και 18,88 mg/kg. Αν και πρόκειται για πολύ μικρότερο μανιτάρι από το *Coprinus comatus* εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων. . Ο χαλκός κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα με μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε τα 90,53 mg/kg, ενώ με βάση τη βιβλιογραφία η πλειοψηφία των διαφόρων ειδών μανιταριών εμφανίζει συγκεντρώσεις 25-50 mg/kg και 50 -75 mg/kg, αλλά υπάρχουν και συγκεντρώσεις χαλκού σε κάποια καρποσώματα που υπερβαίνει τα 200 mg/kg (Πιν. 3.1). Η μέγιστη συγκέντρωση σε Zn βρέθηκε στα 155,27 mg/kg και ξεπερνά κατά πολύ την ανώτερη καταγεγραμμένη στη βιβλιογραφία. Η μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου είναι 3,25 mg/kg, και του σιδήρου 967,97 mg/kg η οποία επίσης ξεπερνά τη μέγιστη αναφερόμενη στη βιβλιογραφία 924 mg/kg (Πίνακας 3.2) για το είδος *Calvatia excipuliformis* (Turkekul et al. 2004). Τέλος η μέγιστη ποσότητα μαγγανίου υπολογίστηκε στα 33,04 mg/kg με μέγιστη αναφερόμενη στη βιβλιογραφία τα 49,3 mg/kg (Πίνακας 3.2)

Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου καθιστούν τα εδώδιμα καρποσώματα ακατάλληλα για κατανάλωση αφού 30g ξηρού βάρους (που αντιστοιχεί σε μια μερίδα 300 γραμμαρίων) οδηγούν σε υπέρβαση της επιτρεπόμενης ημερήσιας λήψης μολύβδου. Η συγκέντρωση του νικελίου επίσης πλησιάζει στα όρια της επιτρεπόμενης

ημερήσιας δόσης. Ως προς τον χαλκό, τον ψευδάργυρο το χρώμιο, το σίδηρο και το μαγγάνιο τα μανιτάρια είναι ασφαλή προς κατανάλωση, αλλά λόγω των συγκεντρώσεων των υπολοίπων μετάλλων που μετρήθηκαν στα μανιτάρια του συγκεκριμένου εδωδίου βασιδιομύκητα που αναπτύσσονται σε μολυσμένες αστικές περιοχές είναι ακατάλληλα προς βρώση.

Από τη βιβλιογραφική έρευνα προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα που συνδέουν τα μέταλλα με τα χαρακτηριστικά των εδαφών, καθώς και τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους [οι συσχετίσεις που δεν φέρουν (\*) στις τιμές του  $r^2$  δεν είναι σημαντικές. Η σημαντικότητα αυξάνει με το πλήθος των (\*)]

\* = η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 5%

\*\*= η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 1%

#### ΧΑΛΚΟΣ (Cu)

- Είναι γνωστό πως η οργανική ύλη δεσμεύει ισχυρά τον χαλκό (Kenish 1998) και τον μετατρέπει σε λιγότερο βιοδιαθέσιμες μορφές (Kikkila 2002). Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δεν παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ οργανικής ουσίας και συγκεντρώσεων του βιοδιαθέσιμου χαλκού στο έδαφος, ( $r^2=0,218$  και  $r^2=0,419$ ). Όμως εμφανίζεται μικρή αρνητική συσχέτιση με τον χαλκό στα μανιτάρια τόσο για το *Coprinus comatus* αλλά και για την *Psathyrella candolleana* (Πίνακες 1&2 Παραρτήματος) ( $r^2= -0,165$  και  $r^2= -0,194$  αντίστοιχα).
- Επίσης έχει αναφερθεί πως η συγκέντρωση του χαλκού αυξάνει καθώς αυξάνουν τα ποσοστά της αργίλου (Kabata Pendias 2005). Βάση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας ούτε εδώ παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ αργίλου και συγκεντρώσεων χαλκού στα μανιτάρια, ( $r^2=0,204$  και  $r^2= -0,019$ ) (Πίνακες 1 & 2 του Παραρτήματος)
- Η συγκέντρωση χαλκού στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά του Cu στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2= -0,576$ ). Στη *Psathyrella candolleana* εμφανίζει επίσης αρνητική συσχέτιση αλλά με μικρότερη τιμή ( $r^2= -0,265$ )

#### ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

- Από τα στοιχεία της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου αυξάνονται σε ασβεστολιθικά και πλούσια σε οργανική ουσία εδάφη (Kabata Pendias & Pendias 1999) αφού παρουσιάζεται δέσμευση μολύβδου από την οργανική ύλη (Li & Shuman 1996) και θετική συσχέτιση με την κοκκομετρική σύσταση (Kabata Pendias & Pendias 1999). Στους Πίνακες 1 και 2 του Παραρτήματος παρουσιάζεται η υψηλή συσχέτιση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του μολύβδου με τα ποσοστά της οργανικής ουσίας στα εδάφη, ( $r^2=0,69^*$  και  $r^2=0,56^*$ ) για το *Coprinus comatus* και τη *Psathyrella candolleana* αντίστοιχα, ενώ παρατηρείται και υψηλή συσχέτιση της συγκέντρωσης του Pb στο *C. comatus* της τάξης ( $r^2=0,706^*$ ) κάτι που δεν εμφανίζεται στην *P. candolleana* στην οποία βλέπουμε αρνητική συσχέτιση ( $r^2= -0,374$ ). Επίσης παρουσιάζεται αρνητική συσχέτιση μεταξύ του Pb στο *Coprinus comatus* με τα ποσοστά της αργίλου ( $r^2= -0,824^{**}$ ) νενώ στη *Psathyrella candolleana* είναι χαμηλή ( $r^2= 0,358$ ).
- Από τη βιβλιογραφία προκύπτει συσχέτιση μεταξύ του pH και της πρόσληψης του Pb σε κάποια φυτά, δηλ. αύξηση της τιμής του pH (από τιμές χαμηλότερες του 7 σε 7) μειώνει την πρόσληψη του Pb (Adriano et al 2004). Παρατηρείται πολύ υψηλή αρνητική συσχέτιση στο *Coprinus comatus* μεταξύ του μολύβδου στα μανιτάρια και του pH ( $r^2= -0,709^*$ )



- Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι η παρουσία νικελίου μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητα του Pb έως και 50% (Chandra Sekhar 2005). Από τους Πίνακες 3 & 4 του Παραρτήματος προκύπτει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του Ni και Pb στο έδαφος (με μέγιστη την συσχέτιση  $r^2=0,629$ ). Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του Pb και Ni στα μανιτάρια, ( $r^2= 0,477$ ). Είναι πιθανό οι αυξημένες συγκεντρώσεις του ενός να περιορίζουν το άλλο στοιχείο ή να αυξάνουν την απορρόφηση του από το μύκητα. Υπάρχει υψηλή συσχέτιση μεταξύ του Pb στο *Coprinus comatus* και της συγκέντρωσης του Zn στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2= 0,506$ ) αλλά και της συγκέντρωσης του Zn στο ίδιο το μανιτάρι ( $r^2= 0,585$ ).
- Στην *Psathyrella candolleana* εμφανίζεται μικρή συσχέτιση της συγκέντρωσης του Pb στο μανιτάρι με την συγκέντρωση του Ni στο έδαφος ( $r^2= 0,432$ ).
- Η συγκέντρωση μολύβδου στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει συσχέτιση με τα ποσοστά του Pb στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2= 0,406$ ), ενώ στη *Psathyrella candolleana* δεν εμφανίζει συσχέτιση.

#### ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)

- Η κινητικότητα του νικελίου εξαρτάται από το pH (Siebielec & Chaney 2006). Παρατηρείται δραστική μείωση έκπλυσης του Ni σε  $pH>6,5$ . Όλα τα δείγματα που αφορούν την συγκεκριμένη εργασία χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς ή μέτρια αλκαλικά με  $pH>7,3$ . Αναμένεται λοιπόν μειωμένη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του Ni στα μανιτάρια. Στους Πίνακες 1 & 2 του Παραρτήματος παρατηρείται αρνητική συσχέτιση των ολικών αλλά και των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Ni με το pH ( $r^2= -0,519$  για το *Coprinus comatus* και  $r^2=-0,510$  για την *Psathyrella candolleana*).
- Από τη βιβλιογραφία επίσης προκύπτει ότι τα ποσοστά της οργανικής ουσίας και της αργίλου επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του Ni (Kabata Pendias & Pendias 1999). Από τους Πίνακες 1 & 2 του Παραρτήματος παρατηρείται ότι υπάρχει υψηλή θετική συσχέτιση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Ni με την οργανική ουσία του εδάφους με μέγιστη τη συσχέτιση των διαθέσιμων συγκεντρώσεων του Ni σε σχέση με το ποσοστό της οργανικής ουσίας στα υποεπιφανειακά δείγματα ( $r^2=0,868^{**}$ ) για το *Coprinus comatus*. Επίσης φαίνεται από τους Πίνακες 1 & 2 του Παραρτήματος η υψηλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων του Ni στα εδάφη με την ιλύ αλλά και στα μανιτάρια με τα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του Ni στα μανιτάρια *Coprinus comatus* με τα ποσοστά της άμμου στα εδάφη ( $r^2= -0,717^*$ ). Επίσης η συσχέτιση με την άργιλο είναι θετική ( $r^2=0,625$ ), ενώ τέλος υψηλή εμφανίζεται και η συσχέτιση με τα ποσοστά της ιλύος ( $r^2=0,516$ ). Για την *Psathyrella candolleana* παρατηρείται αρνητική συσχέτιση του Ni στα εδάφη με τα ποσοστά της άμμου ( $r^2= -0,571^*$ ) αλλά και πολύ υψηλή συσχέτιση ανάμεσα στα Ni στα μανιτάρια και τα ποσοστά ιλύος ( $r^2= 748^*$ ).
- Αξίζει να αναφερθεί η αρνητική συσχέτιση που εμφανίζεται ανάμεσα στη συγκέντρωση του Ni στα μανιτάρια και στο pH του εδάφους για την *Psathyrella candolleana* ( $r^2= -0,510$ ).
- Η συγκέντρωση Ni στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά του Ni στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2= -0,296$ ), ενώ στη *Psathyrella candolleana* εμφανίζει αρνητική συσχέτιση ( $r^2= -0,395$ ).

## ΜΑΓΓΑΝΙΟ

- Στον βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* η συγκέντρωση μαγγανίου στα καρποσώματα εμφανίζει αρκετές συσχετίσεις με τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά. Υπάρχει υψηλή αρνητική συσχέτιση με τα ανθρακικά άλατα ( $r^2 = -0,610$ ), θετική συσχέτιση με το pH ( $r^2 = 0,531$ ), αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά της άμμου ( $r^2 = -0,654$ ) και τέλος θετική με τα ποσοστά της αργίλλου ( $r^2 = 0,596$ ). Στον βασιδιομύκητα *Psathyrella candolleana* παρατηρούμε μόνο αρνητική συσχέτιση με τα ανθρακικά άλατα ( $r^2 = -0,437$ ).
- Το Mn στον βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει σχεδόν απόλυτη συσχέτιση με τη συγκέντρωση του Fe στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,957^{**}$ ) αλλά αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά Mn στα εδάφη ( $r^2 = -0,767^*$ ). Επίσης εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με τον Fe και τον Pb στα εδάφη ( $r^2 = -0,588$  και  $r^2 = -0,604$  αντίστοιχα) και τέλος πολύ υψηλή συσχέτιση με το Ni στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,905^{**}$ ). Στον βασιδιομύκητα *Psathyrella candolleana* η συγκέντρωση του Mn στα καρποσώματα εμφανίζει και εδώ πολύ υψηλή συσχέτιση με τον Fe ( $r^2 = 0,931^{**}$ ) και θετική συσχέτιση με το Ni στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,683^{**}$ ).
- Η συγκέντρωση Mn στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει υψηλή αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά του Mn στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2 = -0,743^*$ ), ενώ για το *Psathyrella candolleana* παρατηρείται αρνητική συσχέτιση αλλά μικρότερης σημασίας ( $r^2 = -0,372$ ).

## ΣΙΔΗΡΟΣ

- Στον βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* η συγκέντρωση σιδηρου στα μανιτάρια εμφανίζει αρκετές συσχετίσεις με τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά. Υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα ανθρακικά άλατα ( $r^2 = -0,553$ ), αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά της άμμου ( $r^2 = -0,748^*$ ) και θετική με τα ποσοστά της άμμου ( $r^2 = 0,622$ ). Για τον βασιδιομύκητα *Psathyrella candolleana* δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες συσχετίσεις.
- Επίσης στο *Coprinus comatus* η συγκέντρωση του Fe στο καρπόσωμα έχει αρνητική συσχέτιση με το σίδηρο στο έδαφος ( $r^2 = -0,551$ ), αρνητική επίσης συσχέτιση με το Pb στο έδαφος ( $r^2 = -0,642$ ), θετική με το Zn στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,600$ ) και τέλος πολύ υψηλή συσχέτιση με το Ni στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,910^{**}$ ). Στον βασιδιομύκητα *Psathyrella candolleana* η συσχέτιση του Fe στα μανιτάρια με το Ni στα ίδια είναι ( $r^2 = 0,683^{**}$ ).
- Η συγκέντρωση Fe στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά του Fe στο επιφανειακό έδαφος ( $r^2 = -0,551$ ). Στη *Psathyrella candolleana* παρατηρείται αρνητική συσχέτιση αλλά μικρότερης σημασίας ( $r^2 = -0,372$ ).

## ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

- Στο *Coprinus comatus* η συγκέντρωση του Zn στα μανιτάρια σχετίζεται αρνητικά με το επιφανειακό pH και με το ποσοστό της άμμου ( $r^2 = -0,618$  και  $r^2 = -0,611$  αντίστοιχα), ενώ σχετίζεται όμως θετικά με τα ποσοστά της ιλύος ( $r^2 = 0,702^*$ ). Στην *Psathyrella candolleana* δεν υπάρχει αξιόλογη συσχέτιση.
- Στο *Coprinus comatus* η συγκέντρωση του Zn στα μανιτάρια σχετίζεται αρνητικά με τη συγκέντρωση του Zn στα εδάφη ( $r^2 = -0,574$ ) αρνητικά με το Mn του

επιφανειακού εδάφους ( $r^2 = -0,557$ ), αλλά θετικά με τον Pb και το Ni στα μανιτάρια. Στην *Psathyrella candolleana* η συγκέντρωση του Zn στα μανιτάρια σχετίζεται θετικά με τα ποσοστά του Cu στα μανιτάρια ( $r^2 = 0,785^{**}$ ), θετικά με τον ψευδάργυρο στο έδαφος ( $r^2 = 0,593^*$ ) και θετικά με το Mn στο έδαφος ( $r^2 = 0,634^*$ ).

- Η συγκέντρωση Zn στα μανιτάρια του βασιδιομύκητα *Coprinus comatus* δεν εμφανίζει συσχέτιση με τα ποσοστά του Zn στο έδαφος ( $r^2 = -0,551$ ). Στη *Psathyrella candolleana* εμφανίζεται θετική συσχέτιση ( $r^2 = 0,593^*$ ).

## ΜΕΡΟΣ 5ο : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adriano DC (2001)** Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risk assessments. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Alloway, B.J. (1995)** Heavy metals in soils. Second edition. London: Blackie Academic & professional
- Aloupi M., Koutrotsios G., Koulousaris M., Kalogeropoulos N. (2011)** Trace metal contents in wild edible mushrooms growing on serpentine and volcanic soils on the island of Lesvos, Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78 184-194
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2002a)** Draft toxicological profile for several trace elements. U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- Almes A, Singh BR, Sveitrup TE (1995)** The impact of the nickel industry in Russia on concentrations of heavy metals in agricultural soils and grass in Sør-Varanger, Norway. *Norwegian J Agric Sci* 9:61–74
- Ασημακόπουλος, Ι. (2005).** Εργαστηριακές Ασκήσεις Των μαθημάτων Γονιμότητα εδάφους-Αναλύσεις φυτών και εδαφών- Λιπάσματα – Λιπάνσεις. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Γ.Π.Α., Αθήνα
- Ασημακόπουλος, Ι. (2003)** Σημειώσεις στο μάθημα Περιβαλλοντικής Εδαφολογίας (Ατμόσφαιρα – Έδαφος – Νερό). Γ.Π.Α. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Γ.Π.Αθήνα
- Baldock IA, Nelson PN (2000)** Soil organic matter. In: Somner ME (ed) *Handbook of soil chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp B25–B84
- Bartlett RJ (1999)** Characterizing soil redox behavior. In: Sparks DL (ed) *Soil physical chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, pp 371–397
- Bowen HTM (1979)** *Environmental chemistry of the elements*. Acad Press, London
- Brake SS, Jensen RR, Mattox JM (2004)** Effects of coal fly and amended soils on trace element uptake in plants. *Environ Geol* 45:680–689
- Brannvall M-L, Bindler R, Renberg I, Emteryrd O, Bartnicki J, Billstrom K (1999)** The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environ Sci Technol* 33:4391–4395
- Biro B, Fózy A, Kadar I, Posta K (2006)** Sensitivity of mycorrhizal fungi inside the barley rhizosphere at long-term heavy metal stress. *Intern Symp Trace Elements in the Food Chain*, Budapest, pp 276–280
- Brady, Nyle, C. Weil, Ray R.. (2008)** *The Nature Properties of Soils* 14<sup>th</sup> edition New Jersey: Pearson International Edition
- Bluhm, T.L., & Sarco, A. (1977)** The triple helical structure of lentinan, a β- (1-3)-D- glucan. *Canadian journal of Chemistry*, 55, 293-299.
- Burns RG, Dick RP (eds) (2002)** *Enzymes in the environment*. Marcel Dekker, New York
- Cawse, P.A. (1987)** Trace and major elements in the atmosphere at rural locations in Great Britain in *Pollutant Transport and Fate Ecosystems*. [ed.] P.J. Coughtrey, M.H. Martin and M.H. Unsworth. Oxford : Blackwell Scientific
- Chuang MC, Shu GY, Liu JC (1996)** Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water Air Soil Pollut* 90:543–556

- Chudzynski K., Falandysz J. (2008)** multivariate analysis of elements content of larch bolete mushroom. *Chemosphere* 73 1230-1239
- Chaney RL, Kukier U, Siebielec G (2003)** Risk assessment for soil Ni remediation of soil-Ni phytotoxicity *in situ* and by phytoextraction. In: Proc Mining Environ III. Sundbury, Laurentian Univ, Sundbury, Ontario
- Cocchi L., Luciano Vescovi, Liliane Petrini E., Petrini O. (2005).** Heavy Metals In Edible Mushrooms In Italy. *Food Chemistry* (2006) 277-284
- Crisan, E.V., & Sands, A. (1978)** Nutritional value. In S.T. Chang & W.A. Hayes (Eds). *The biology and cultivation of edible fungi*, Academic Press, New York, 727-793.
- Γασπαράτος Δ. Καβασίλη Στ. Γιαννακοπούλου Φ. (2011)** Ασκήσεις Γενικής Εδαφολογίας Γ.Π.Α. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Γ.Π. Αθήνα
- Demirbas, A. (2001)** Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. *Food Chemistry*, 75, 453-457.
- Duffus JH (2002)** “Heavy metals” – A meaningless term? *Pure Appl Chem* 74:793–807
- Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού.** <http://www.copper.org.gr/>.
- Ebbs SD, Lasat MM, Brady DJ, Cornish J, Gordon R, Kochian LV (1997)** Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil. *J Environ Qual* 26:1424–1430
- Eckel H, Roth U, Döhler H, Nicholson F, Unwin R (eds) (2005)** Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems. Final rep. EU-Concerted Action AROMIS, KTBL-Schrift, Darmstadt
- Ernst WHO (1998a)** Effects of heavy metals in plants at the cellular and organismic level. In: Schörmann G, Markert G (eds) *Ecotoxicology*. Wiley/Spektrum Acad, New York, pp 587–620
- Ernst WHO (1998b)** The origin and ecology of contaminated, stabilized and non-pristine soils. In: Vangronsveld J, Cunnungham SD (eds) *Metal-contaminated soils. In situ inactivation and phytoremediation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 17–25
- Frankel RB, Bazylnski DA (2003)** Biologically induced mineralization by bacteria. In: Dove PM, DeYoreo JJ, Weiner S (eds) *Reviews in mineralogy and geochemistry. Biomineralization*. Min Soc AmGeochem Soc, Washington DC, pp 95–114
- Garrels JW, Christ CL (1965)** *Solutions, minerals and equilibria*. Harper Row, New York
- Gaillardet J, Viers J, Dupri B (2003)** Trace elements in river waters. In: Drever JI (ed) *Surface and ground water, weathering and soils* In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Oxford 5:225–227
- Herbert RB (1997)** Partitioning of heavy metals in soils contaminated by mine drainage water, Dalarna, Sweden. *Water Air Soil Pollut* 96:39–59
- Houba VJ, Temminghof EJM, van Vark W (1999)** Soil analysis procedure extraction with 0.01 M CaCl<sub>2</sub>. Agric Univ. Wageningen
- Jensen, A. Bro-Rasmussen, F. (1992)** Environmental Contamination in Europe, reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 125, pp. 101-181.
- Kabata-Pendias A (1973)** Uptake of cobalt and copper by clover from minerals impregnated by these cations. *Roczn Glebozn* 24:273–287
- Kabata-Pendias A (1994)** Maintaining soil micronutrient status. In: Greenland DJ, Szabolcs I (eds) *Soil resilience and sustainable land use*. CAB Intern, Wallingford, pp 199–214

**Kabata-Pendias A (1995)** Biogeochemistry of lithium. Int Symp Lithium in the trophic chain soil-plant-animal-man, Warszawa, pp 9–14

**Kabata-Pendias A (1998)** Geochemistry of selenium. *J Environ Pathol Toxic Oncol* 17:173–177

**Kabata-Pendias A (2004)** Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma* 122:143–149

**Kabata-Pendias A, Brömmer GW (1991)** Ecological consequences of As, Cd, Hg and Pb enrichment in European soils. In: Hutchinson TC, Meema K, Gordon C (eds) Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. SCOPE 32, Wiley, New Delhi, pp 107–114

**Kabata-Pendias A, Dudka S (1991)** Baseline data for cadmium and lead in soils and some cereals of Poland. *Water Air Soil Pollut* 57–58:723–731

**Kabata-Pendias A, Krakowiak A (1995)** Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status. In: Wilkens R-D, Förstner U, Knöchel A (eds) Heavy metal in the environment. CEP, Edinburgh, 1, pp 398–401

**Kabata-Pendias A, Krakowiak A (1998)** Useful phytoindicator (dandelion) for trace metal pollution. 5th InternConf. Transport Fate and Effects of Silver in the Environment, Hamilton, Ontario, pp 145–149

**Kabata-Pendias A, Motowicka-Terelak T (1996)** Heavy metals and sulfur in indicator plants as a base for the land use program in Poland. Rep KBN, Warszawa (in Polish)

**Kabata-Pendias A, Pendias H (1999)** Biogeochemistry of trace elements, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish)

**Kabata-Pendias A, Pendias H (2001)** Trace elements in soils and plants, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL

**Kabata-Pendias A, Piotrowska M (1999)** Impact of Zn and Pb smelter flue-dust on Cd, Zn and Pb speciation in soil and their availability to spring barley. *Bull l'Acad Serbe Sci Arts* 119:77–82

**Kabata-Pendias A, Sadurski W (2004)** Trace elements and compounds in soil. In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) Elements and their compounds in the environment, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., pp 79–99

**Kabata-Pendias A, Terelak H (2004)** Regional variation of trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) contents of native grassland grasses in Poland. 3rd Intern Conf Heavy Metals Radionuclides and Elements-Biofills in the Environment, Semipalatinsk, Kazakhstan, 1, pp 28–33

**Kabata-Pendias A, Wiśniewski K (1985)** Excessive uptake of heavy metals by plants from contaminated soil. *Soil Sci Ann* 36:33–42

**Kabata-Pendias A, Dudka S, Chlopecka A, Gawinowska T (1992)** Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the temperate humid zone of Europe. In: Adriano DC (ed) Biogeochemistry of trace metals. Lewis Publ, Boca Raton, pp 19–60

**Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Witek T (1993)** Preliminary standards for the assessment of soil and crop pollution with heavy metals as a guideline for agricultural land use. Rep IUNG, Pulawy (in Polish)

**Καλλιάνου, X. (2007)** Σημειώσεις στο μάθημα Περιβαλλοντικής Εδαφοχημείας, Γ.Π.Α. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Γ.Π.Α., Αθήνα.

**Kaláč, P., Burda, J., & Staskova, I. (1991)** Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *The Science of the Total Environment*, 105, 109–119.

**Kasimov NS (ed) (1995)** Ecogeochemistry of urban areas. Izd Moscow University, Moscow (in Russian)



- Keller C (1997)** Some microscopic and mineral particles of biological origin and soil solution. *Eur J Soil Sci* 48:193–199
- Knox AS, Erdinger AP, Adriano DC, Kolka RK, Kaplan DI (1999)** Source and practices contributing to soil contamination. In: Adriano DC, Bollag J-M, Frenkerberger WT, Sims RC (eds) *Bioremediation of contaminated soils*. Am Soc Agron, Madison, WI, pp 53–87
- Kotlirski R (1999)** Metallogenesis of the World's Ocean against background of oceanic crust evolution. *Polish Geol Inst, Special Papers* 4:5–59
- Kovalskiy VV, Letunova SV, Aleksieyeva SA (1980)** Accumulation of nickel and other elements in the microbiota of a soil in South Ural Subregion of the biosphere. In: *Proc Nickel Symp, Friedrich-Schiller Univ. Jena*, pp 163–167
- Kurzman, R.H. (1997)** Nutrition from mushrooms, understanding and reconciling available data. *Mycoscience*, 38,247-253
- Li Z, Shuman LM (1996)** Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Sci* 161:656–666
- Lindsay, W.L. (1979)** *Chemical Equilibria in Soils*. New York, Blackburn Press
- Manzi, P., Aguzzi, A., & Pizzoferrato, L. (2001)** Nutritional value of mushrooms widely consumed in Italy. *Food Chemistry*, 73, 321-325
- Ma YB, Uren NC (1998)** Transformations of heavy metals added to soil – application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma* 84:157–168
- McLaughlin MJ (2001)** Bioavailability of metals to terrestrial plants. In: Allen HE (ed) *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems. Importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes and plants*, SETAC Press, Pensacola, FL, pp 39–68
- Mc Bride, M.B.** *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994. ISBN 0-19-507011-9
- Μουστακάς Ν.Κ. (2009)** Γενική εδαφολογία Γ.Π.Α. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Γ.Π.Α., Αθηνών
- Nriagu JO (1998)** History, production and uses of thallium. In: Nriagu JO (ed) *Thallium in the environment*. *Advances in Environmental Science and Technology*, vol 29, Wiley, New York, pp 1–14
- Offelder A, Wiessner U, Kuschik P, Wobus A, Mönch Ch, Køser H (2006)** Removal of arsenic and dynamics of sulphur compounds in a laboratory-scale constructed wetland. Meeting, phytotechnologies lessons from pilot and field scale, Lisbon, 54 p
- Ou L-T, Jing W, Thomas JE (1995)** Biological and chemical degradation of ionic ethyllead compounds in soil. *Environ Toxicol Chem* 14:545–551
- Πολυζόπουλος, Ν. (1976)** .Εδαφολογία. Θεσσαλονίκη – Αθήνα Έκδόσεις Αφοί Π.Σάκκουλα
- Pedro G (1979)** Caractrisation gnrale des processus de l'altertion hydrolytique. Base des anaden gtochimique et thermodynamique. *Science Du Sol* 2:93–105
- Rasmussen PE, Subramanian KS, Jessiman BJ (2001)** A multi-element profile of housedust in relation to external dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *Sci Total Environ* 267:125–140
- Robinson BH, Green S, Mills T (2003)** Assessment of phytoremediation as best management practice for degraded environment. In: Currie LD, Stewart R, Anderson CWN (eds) *Environmental management using soil-plant-system*. Fertilizer and Lime Research Center, Massey University, Palmerston North, Occasional Report 16:39–49

**Rule JH (1999)** Trace metal cation adsorption in soils: selective chemical extractions and biological availability. In: Dabrowski (ed) Adsorption and its applications in industry and environmental protection. Elsevier, Amsterdam, pp 319–349

**Scoullou, M. j, et al. (2001)**Mercury,Cadmium,Lead: Handbook For Sustainable Heavy Metals Policy And Regulation Dordrecht: Kluwer Academic Publishers

**Sheila, M.Ross. (1994)** Toxic Metals in Soil-Plant System. S.1.: John Wiley & Sons.

**Skinner WM, Martin RR, Naftel SJ, Macfie S, Courchesne F, Stiquin V (2005)** Multi-technique studies of the distribution of metals between the soil, rhizosphere and roots of *Populus tremuloides* growing in forest soil. ICOBTE, 8th Intern Conf Adelaide, pp 488–489

**Smith KS, Huyck HLO (1999)** An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlee GS, Logsdon JJ (eds) The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A. Processes, techniques, and health issues. Review Econ Geol 6A:29–70

**Sparks DL (1995)** Environmental soil chemistry. Acad Press, San Diego

**Steinnes E, Röhling E (2002)** Heavy metals in surface soils in Fennoscandia. Nordic Council Ministry, Copenhagen

**Svoboda L., Kalac P. (2003)** Conatamination of Two Edible Agaricus spp. Mushrooms Growing in a Town with Cadmium , Lead, Mercury. Bull.EnvIRON.Conta.,Toxicol, 71:123-130

**Svoboda L., Chrastny V. (2007)** Levens of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area. Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure Tamp, Risk Assessment, 25:1, 51-58

**Tan KH (1998)** Principles of soil chemistry. 3rd ed., Marcel Dekker, New York

**Thomas S., Becker P.,Pinza M.R, World J.Q. (1998)** Mycoremediation Of Aged Petroleum Hydrocarbon Contaminants In Soil WA-RD 464.1

**Tschenko D, Kandeler E (1997)** Ecotoxicological effects of fluorine deposits on microbial biomass and enzyme activity in grassland. Eur J Soil Sci 48:329–335

**Turnau K, Ryszka P, Jurkiewicz A, Orlawska E (2005)** Use of mycorrhizal fungi in restoration of heavy metal rich industrial wastes. Intern Workshop Current Development in Remediation of Contaminated Sites, IUNG, Pulawy, 24 p

**Wolt JD (1994)** Soil solution chemistry. Applications to environmental science and agriculture. Wiley,New York

**Wikipedia: The Free Encyclopedia.** <http://en.wikipedia.org>.

**Yamac M., Yildiz D., Sankurcu C., Celikkollu M., Halil M.Solak (2006)** Heavy Metals in some Edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey. Food Chemistry 103 (2007) 263 - 267

**Ζερβάκης Γ. Ι. (2011)** Εισαγωγή στη μυκητολογία. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Γ.Π.Α., Αθήνα.

## ΜΕΡΟΣ 6<sup>ο</sup> (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) : ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

### Πίνακες 1,2,3,4

#### **Οι συσχετίσεις που δεν φέρουν (\*) στις τιμές του $r^2$ δεν είναι σημαντικές. Η σημαντικότητα αυξάνει με το πλήθος των (\*)**

\* = η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 5%

\*\*= η συσχέτιση είναι σημαντική σε επίπεδο 1%

(SST) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις μετάλλου

(SSP) Επιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου

(MST) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – ολικές συγκεντρώσεις μετάλλου

(MSP) Υποεπιφανειακό δείγμα εδάφους – διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου

(MUS) Συγκέντρωση μετάλλου στα μανιτάρια.

Το «Ε» δίπλα από τα εδαφολογικά στοιχεία αφορά τα επιφανειακά εδάφη (0-15cm)

Το «Μ» δίπλα από τα εδαφολογικά στοιχεία αφορά τα υποεπιφανειακά εδάφη (15-30cm)

Με χρώμα τονίζονται οι μεγαλύτερες συσχετίσεις

**Πίνακας 1:** Συσχετίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια αλλά και όλων των εδαφολογικών στοιχείων μεταξύ τους. (*Coprinus comatus*)

**Πίνακας 2:** Συσχετίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια αλλά και όλων των εδαφολογικών στοιχείων μεταξύ τους. (*Psathyrella condolleana*)

**Πίνακας 3:** Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια μεταξύ τους. (*Coprinus comatus*)

**Πίνακας 4:** Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια μεταξύ τους. (*Psathyrella condolleana*)

Πίνακας 1: Συσχετίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια αλλά και όλων τ

		Ανθρακικά άλατα E	Ανθρακικά άλατα M	pH E	pH M	Οργ. Ουσία E
Ανθρακικά άλατα E	Pearson Correlation	1	.945**	-.537	-.390	.641
Ανθρακικά άλατα M	Pearson Correlation	.945**	1	-.565	-.450	.639
pH E	Pearson Correlation	-.537	-.565	1	.654	-.321
pH M	Pearson Correlation	-.390	-.450	.654	1	-.417
Οργ. Ουσία E	Pearson Correlation	.641	.639	-.321	-.417	1
Οργ. Ουσία M	Pearson Correlation	.614	.574	-.594	-.641	.875**
Άμμος E	Pearson Correlation	.281	.333	.112	-.464	.116
Άμμος M	Pearson Correlation	-.216	-.146	.323	-.270	.108
Άργιλλος E	Pearson Correlation	-.358	-.398	.102	.673*	-.403
Άργιλλος M	Pearson Correlation	.050	-.046	-.151	.575	-.432
Ιλύς E	Pearson Correlation	.031	-.026	-.457	-.170	.499
Ιλύς M	Pearson Correlation	.308	.311	-.360	-.286	.378

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

των εδαφολογικών στοιχείων μεταξύ τους. (*Corpinus comatus*)

**Correlations**

Οργ. Ουσία M	Άμμος E	Άμμος M	Άργιλλος E	Άργιλλος M	Ιλύς E	Ιλύς M	Cu MUS	Cu SSP
.614	.281	-.216	-.358	.050	.031	.308	-.307	-.011
.574	.333	-.146	-.398	-.046	-.026	.311	-.228	-.044
-.594	.112	.323	.102	-.151	-.457	-.360	.226	.068
-.641	-.464	-.270	.673*	.575	-.170	-.286	.227	-.505
.875**	.116	.108	-.403	-.432	.499	.378	-.042	.023
1	.171	.155	-.520	-.397	.591	.251	-.165	.154
.171	1	.722*	-.914**	-.632	-.636	-.418	-.125	.475
.155	.722*	1	-.757*	-.817**	-.275	-.657	-.006	.331
-.520	-.914**	-.757*	1	.779*	.269	.289	.204	-.547
-.397	-.632	-.817**	.779*	1	.027	.102	.036	-.546
.591	-.636	-.275	.269	.027	1	.440	-.099	-.096
.251	-.418	-.657	.289	.102	.440	1	-.037	.143

Cu MSP	Mn MUS	Mn SSP	Mn MSP	Fe MUS	Fe SSP	Fe MSP	Pb MUS	Pb SSP
.046	-.501	.123	.711*	-.458	.900**	.808**	.178	.552
.172	-.610	.256	.768*	-.553	.934**	.890**	.152	.544
.482	.077	.178	-.429	-.110	-.526	-.596	-.525	-.219
.153	.531	-.106	-.631	.399	-.505	-.530	-.709*	-.527
.218	-.359	-.085	.591	-.257	.685*	.624	.494	.678*
-.009	-.179	-.249	.490	-.058	.624	.570	.706*	.690*
.415	-.654	.576	.300	-.748*	.285	.164	.075	.395
.339	-.320	.493	-.091	-.341	-.173	-.287	.086	.113
-.358	.596	-.383	-.412	.622	-.407	-.292	-.355	-.593
-.374	.554	-.352	-.339	.521	-.133	-.082	-.378	-.450
-.310	.417	-.636	.073	.591	.103	.165	.489	.190
-.097	-.173	-.391	.602	-.094	.473	.603	.347	.395

Pb MSP	Zn MUS	Zn SSP	Zn MSP	Ni MUS	Ni SSP	Ni MSP
.409	.159	.723 <sup>*</sup>	.645	-.277	.617	.628
.550	.137	.675 <sup>*</sup>	.652	-.427	.684 <sup>*</sup>	.691 <sup>*</sup>
-.100	-.618	-.371	-.317	-.162	-.493	-.471
-.589	-.110	-.581	-.655	.336	-.444	-.519
.614	.323	.832 <sup>**</sup>	.776 <sup>*</sup>	-.215	.868 <sup>**</sup>	.806 <sup>**</sup>
.566	.434	.865 <sup>**</sup>	.781 <sup>*</sup>	-.020	.703 <sup>*</sup>	.643
.708 <sup>*</sup>	-.611	.379	.466	-.717 <sup>*</sup>	-.128	-.053
.517	-.503	.123	.189	-.546	-.249	-.238
-.824 <sup>**</sup>	.393	-.626	-.684 <sup>*</sup>	.624	-.115	-.170
-.734 <sup>*</sup>	.367	-.423	-.545	.625	-.218	-.277
-.122	.702 <sup>*</sup>	.295	.196	.516	.524	.450
.068	.387	.341	.387	.124	.716 <sup>*</sup>	.774 <sup>*</sup>



Πίνακας 2: Συσχετίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων σε εδάφη και μανιτάρια αλλά και όλων των

		Ανθρακικά άλατα E	Ανθρακικά άλατα M	pH E	pH M	Οργ. Ουσία E
Ανθρακικά άλατα E	Pearson Correlation	1	.954**	-.302	-.623*	.156
Ανθρακικά άλατα M	Pearson Correlation	.954**	1	-.436	-.675**	.116
pH E	Pearson Correlation	-.302	-.436	1	.575*	-.306
pH M	Pearson Correlation	-.623*	-.675**	.575*	1	-.179
Οργ. Ουσία E	Pearson Correlation	.156	.116	-.306	-.179	1
Οργ. Ουσία M	Pearson Correlation	.394	.270	-.242	-.462	.776**
Άμμος E	Pearson Correlation	.397	.293	-.286	-.234	.363
Άμμος M	Pearson Correlation	.654*	.533*	.054	-.319	.158
Αργίλλος E	Pearson Correlation	-.707**	-.616*	.363	.366	-.449
Αργίλλος M	Pearson Correlation	-.821**	-.784**	.282	.369	-.285
Ιλύς E	Pearson Correlation	.534*	.504	.007	-.576*	-.176
Ιλύς M	Pearson Correlation	.529	.525	-.061	-.618*	-.199

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Γεωφολογικών στοιχείων μεταξύ τους. (*Psathyrella condolleana*)

Correlations

Οργ. Ουσία M	Άμμος E	Άμμος M	Άργιλλος E	Άργιλλος M	Ιλύς E	Ιλύς M	SSP Cu
.394	.397	.654*	-.707**	-.821**	.534	.529	.685**
.270	.293	.533*	-.616*	-.784**	.504	.525	.549*
-.242	-.286	.054	.363	.282	.007	-.061	.082
-.462	-.234	-.319	.366	.369	-.576*	-.618*	-.554*
.776**	.363	.158	-.449	-.285	-.176	-.199	.084
1	.532	.415	-.491	-.410	.012	-.008	.419
.532	1	.803**	-.827**	-.687**	-.095	-.088	.466
.415	.803**	1	-.790**	-.796**	.271	.268	.717**
-.491	-.827**	-.790**	1	.880**	-.209	-.192	-.616*
-.410	-.687**	-.796**	.880**	1	-.282	-.282	-.567*
.012	-.095	.271	-.209	-.282	1	.991**	.586*
-.008	-.088	.268	-.192	-.282	.991**	1	.528

i

MSP Cu	MUS Cu	SSP Pb	MSP Pb	MUS Pb	SSP Zn	MSP Zn	MUS Zn	SSP Mn
.622*	-.112	.483	.500	-.189	.452	.482	-.031	-.202
.499	-.096	.343	.341	-.149	.525	.529	.046	-.154
.159	-.141	.177	.174	-.133	-.437	-.333	-.184	-.438
-.420	.476	-.402	-.398	-.261	-.306	-.337	.296	.164
.047	-.004	.410	.081	-.374	.003	.024	-.031	.175
.225	-.194	.565*	.362	-.360	-.040	-.033	-.213	-.121
.111	.030	.334	.280	-.202	-.190	-.260	-.153	-.172
.424	-.296	.504	.484	-.265	-.195	-.183	-.363	-.560*
-.440	-.019	-.465	-.487	.132	-.120	-.115	.048	.094
-.428	-.024	-.351	-.419	.358	-.119	-.097	-.013	.326
.824**	-.414	.441	.585*	.311	.018	.212	-.404	-.414
.749**	-.459	.358	.498	.311	-.005	.171	-.441	-.443

MSP Mn	MUS Mn	SSP Fe	MSP Fe	MUS Fe	SSP Ni	MSP Ni	MUS Ni
-0.311	-0.061	.352	.539*	-.272	-.118	-.020	.179
-.344	.104	.318	.491	-.154	-.061	.017	.221
-.309	-.477	-.457	-.193	-.310	-.404	-.389	-.086
.278	-.379	-.304	-.487	-.305	.072	-.021	-.510
.228	.145	.230	.151	.184	-.084	-.011	-.147
-.062	.158	.374	.397	.224	-.351	-.235	.079
-.034	-.130	.530	.453	-.147	-.310	-.388	-.312
-.437	-.220	.312	.501	-.283	-.543*	-.571*	-.086
.026	.190	-.451	-.474	.288	.136	.164	.183
.365	-.011	-.310	-.430	.163	.371	.350	-.012
-.444	.130	-.301	.096	.100	-.194	.019	.710**
-.484	.228	-.313	.060	.175	-.207	-.007	.748**

Πίνακας 3: Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε εδάφη

		Cu MUS	Cu SSP	Cu MSP	Mn MUS	Mn SSP	Mn MSP	Fe MUS
Cu MUS	Pearson Correlation	1	<b>-0.576</b>	-.111	.198	-.094	-.487	.188
Cu SSP	Pearson Correlation	<b>-0.576</b>	1	.348	-.313	-.044	.441	-.398
Cu MSP	Pearson Correlation	-.111	.348	1	-.260	.145	.234	-.445
Mn MUS	Pearson Correlation	.198	-.313	-.260	1	<b>-.743*</b>	<b>-.767*</b>	<b>.957**</b>
Mn SSP	Pearson Correlation	-.094	-.044	.145	<b>-.743*</b>	1	.237	<b>-.708*</b>
Mn MSP	Pearson Correlation	-.487	.441	.234	<b>-.767*</b>	.237	1	<b>-.695*</b>
Fe MUS	Pearson Correlation	.188	-.398	-.445	<b>.957**</b>	<b>-.708*</b>	<b>-.695*</b>	1
Fe SSP	Pearson Correlation	-.434	.234	.296	<b>-.588</b>	.099	<b>.896**</b>	<b>-.551</b>
Fe MSP	Pearson Correlation	-.354	.210	.267	<b>-.532</b>	.015	<b>.892**</b>	-.480
Pb MUS	Pearson Correlation	.298	.151	-.336	-.012	-.409	.178	.108
Pb SSP	Pearson Correlation	-.329	<b>.614</b>	<b>.541</b>	-.344	-.251	<b>.679*</b>	-.404
Pb MSP	Pearson Correlation	-.034	.445	<b>.647</b>	<b>-.604</b>	.218	<b>.579</b>	<b>-.642</b>
Zn MUS	Pearson Correlation	.412	<b>-.574</b>	<b>-.573</b>	.432	<b>-.557</b>	-.123	.600
Zn SSP	Pearson Correlation	-.308	.432	.342	-.368	-.197	<b>.686*</b>	-.365
Zn MSP	Pearson Correlation	-.315	<b>.559</b>	.443	-.498	-.098	<b>.769*</b>	<b>-.504</b>
Ni MUS	Pearson Correlation	.287	-.355	-.499	<b>.905**</b>	<b>-.845**</b>	-.591	<b>.910**</b>
Ni SSP	Pearson Correlation	.032	-.074	.078	-.395	-.116	<b>.711*</b>	-.251
Ni MSP	Pearson Correlation	-.184	.145	.131	<b>-.522</b>	-.039	<b>.860**</b>	-.390

\*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

και μονιτάρια μεταξύ τους. (*Coprinus comatus*)

**Correlations**

Fe SSP	Fe MSP	Pb MUS	Pb SSP	Pb MSP	Zn MUS	Zn SSP	Zn MSP	Ni MUS
-.434	-.354	.298	-.329	-.034	.412	-.308	-.315	.287
.234	.210	.151	.614	.445	-.574	.432	.559	-.355
.296	.267	-.336	.541	.647	-.573	.342	.443	-.499
-.588	-.532	-.012	-.344	-.604	.432	-.368	-.498	.905**
.099	.015	-.409	-.251	.218	-.557	-.197	-.098	-.845**
.896**	.892**	.178	.679*	.579	-.123	.686*	.769*	-.591
-.551	-.480	.108	-.404	-.642	.600	-.365	-.504	.910**
1	.968**	.165	.745*	.605	.038	.804**	.808**	-.425
.968**	1	.215	.713*	.578	.141	.729*	.762*	-.350
.165	.215	1	.406	.360	.585	.506	.480	.257
.745*	.713*	.406	1	.791*	-.094	.938**	.970**	-.264
.605	.578	.360	.791*	1	-.235	.743*	.840**	-.612
.038	.141	.585	-.094	-.235	1	.080	-.053	.677*
.804**	.729*	.506	.938**	.743*	.080	1	.969**	-.230
.808**	.762*	.480	.970**	.840**	-.053	.969**	1	-.380
-.425	-.350	.257	-.264	-.612	.677*	-.230	-.380	1
.730*	.777*	.477	.559	.474	.482	.661	.656	-.156
.801**	.843**	.387	.629	.496	.288	.685*	.719*	-.296

Ni SSP	Ni MSP
.032	-.184
-.074	.145
.078	.131
-.395	-.522
-.116	-.039
.711*	.860**
-.251	-.390
.730*	.801**
.777*	.843**
.477	.387
.559	.629
.474	.496
.482	.288
.661	.685*
.656	.719*
-.156	-.296
1	.960**
.960**	1



Πίνακας 4: Συσχετίσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε εδάφ

		SSP Cu	MSP Cu	MUS Cu	SSP Pb	MSP Pb	MUS Pb	SSP Zn
SSP Cu	Pearson Correlation	1	.837**	-.265	.848**	.915**	.109	.162
MSP Cu	Pearson Correlation	.837**	1	-.136	.792**	.875**	.170	.177
MUS Cu	Pearson Correlation	-.265	-.136	1	-.132	-.169	-.178	.371
SSP Pb	Pearson Correlation	.848**	.792**	-.132	1	.802**	-.016	.133
MSP Pb	Pearson Correlation	.915**	.875**	-.169	.802**	1	.196	.123
MUS Pb	Pearson Correlation	.109	.170	-.178	-.016	.196	1	.129
SSP Zn	Pearson Correlation	.162	.177	.371	.133	.123	.129	1
MSP Zn	Pearson Correlation	.279	.382	.307	.297	.270	.166	.964**
MUS Zn	Pearson Correlation	-.217	-.156	.785**	-.153	-.117	-.061	.593*
SSP Mn	Pearson Correlation	-.322	-.233	.661*	-.130	-.235	.201	.649*
MSP Mn	Pearson Correlation	-.270	-.229	.534*	-.088	-.160	.160	.410
MUS Mn	Pearson Correlation	-.382	-.306	-.298	-.405	-.390	-.122	-.259
SSP Fe	Pearson Correlation	.375	-.006	.254	.286	.228	-.149	.542*
MSP Fe	Pearson Correlation	.744**	.408	.013	.640*	.600*	-.103	.480
MUS Fe	Pearson Correlation	-.340	-.272	-.354	-.292	-.269	-.013	-.433
SSP Ni	Pearson Correlation	-.283	-.154	.436	-.226	-.227	.432	.694**
MSP Ni	Pearson Correlation	-.189	.060	.463	-.057	-.103	.327	.703**
MUS Ni	Pearson Correlation	.119	.340	-.513	.007	.194	.178	-.207

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

ση και μανιτάρια μεταξύ τους. (*Psathyrella condolleana*)

**Correlations**

MSP Zn	MUS Zn	SSP Mn	MSP Mn	MUS Mn	SSP Fe	MSP Fe	MUS Fe	SSP Ni
.279	-.217	-.322	-.270	-.382	.375	.744**	-.340	-.283
.382	-.156	-.233	-.229	-.306	-.006	.408	-.272	-.154
.307	.785**	.661*	.534*	-.298	.254	.013	-.354	.436
.297	-.153	-.130	-.088	-.405	.286	.640*	-.292	-.226
.270	-.117	-.235	-.160	-.390	.228	.600*	-.269	-.227
.166	-.061	.201	.160	-.122	-.149	-.103	-.013	.432
.964**	.593*	.649*	.410	-.259	.542*	.480	-.433	.694**
1	.503	.595*	.384	-.305	.446	.487	-.446	.660*
.503	1	.634*	.430	-.231	.306	.136	-.304	.482
.595*	.634*	1	.913**	-.264	.430	.086	-.291	.902**
.384	.430	.913**	1	-.372	.453	.086	-.330	.819**
-.305	-.231	-.264	-.372	1	-.310	-.356	.931**	-.299
.446	.306	.430	.453	-.310	1	.842**	-.372	.299
.487	.136	.086	.086	-.356	.842**	1	-.375	.001
-.446	-.304	-.291	-.330	.931**	-.372	-.375	1	-.375
.660*	.482	.902**	.819**	-.299	.299	.001	-.375	1
.739**	.445	.871**	.774**	-.211	.238	.031	-.278	.927**
-.100	-.347	-.487	-.552*	.663**	-.488	-.226	.683**	-.355

MSP Ni	MUS Ni
-.189	.119
.060	.340
.463	-.513
-.057	.007
-.103	.194
.327	.178
.703**	-.207
.739**	-.100
.445	-.347
.871**	-.487
.774**	-.552*
-.211	.663**
.238	-.488
.031	-.226
-.278	.683**
.927**	-.355
1	-.152
-.152	1