

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής**  
**Μηχανικής**  
**Π.Μ.Σ: Εδαφολογία και Διαχείριση Εδαφικών Πόρων**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή**



**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ**  
**ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ**  
**(ΓΛΥΚΟΖΗΣ) ΣΤΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ**  
**ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΝΑ ΕΛΑΦΟΣ**  
**ΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ALFISOLS**

**Ευτυχία – Ευαγγελία Γ. Πόγκα**  
**Γεωπόνος Γ.Π.Α., MSc**  
**Αθήνα, 2014**

**Επιβλέπων: κ. Οιχαλιώτης Κων/νος**

# ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής

Εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας

Π.Μ.Σ: Εδαφολογία και Διαχείριση Εδαφικών Πόρων

## Μεταπτυχιακή Μελέτη

Ευτυχία – Ευαγγελία Γ. Πόγκα

Γεωπόνος Γ.Π.Α, MSc

*Επίδραση του χρόνου και του οργανικού υποστρώματος (γλυκόζης)  
στη διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε ένα έδαφος της τάξης Alfisols*

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:** κ. Οιχαλιώτης Κωνσταντίνος

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:** κ. Οιχαλιώτης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

κ. Μάσσας Ιωάννης, Επίκουρος Καθηγητής

κ. Κοσμάς Κωνσταντίνος, Καθηγητής

**ΑΘΗΝΑ 2014**

Ευτυχία-Ευαγγελία Γ. Πόγκα

Γεωπόνος Γ.Π.Α

**Copyright ©Ευτυχία – Ευαγγελία Γ. Πόγκα**

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναγράφεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

## Ευχαριστίες

Είναι πολύ σημαντικό για εμένα να αφιερώσω λίγο χρόνο για να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους ανθρώπους, η συμβολή των οποίων ήταν καθοριστική για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Καταρχήν, θα ήθελα να εκφράσω ένα τεράστιο ευχαριστώ στον πατέρα μου και την οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον επιβλέποντα κύριο Οιχαλιώτη, αναπληρωτή καθηγητή, για την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, καθώς και την συμβολή, καθοδήγηση και υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ένα εξίσου μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στον κύριο Μάσσα, επίκουρο καθηγητή, για την πολύτιμη βοήθειά του για την επιτυχή έκβαση της όλης προσπάθειας.

Επιπλέον, είναι σημαντικό για εμένα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής μου, κύριο Κοσμά Κωνσταντίνο, καθηγητή, κύριο Μάσσα Ιωάννη, επίκουρο καθηγητή και κύριο Οιχαλιώτη Κωνσταντίνο, αναπληρωτή καθηγητή, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν και να βαθμολογήσουν την παρούσα εργασία.

Εκτός από τους προαναφερθέντες, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τους καθηγητές μου, κύριο Μουστάκα, κυρία Χαϊντούτη, κυρία Καλλιάνου και κύριο Καλύβα, οι οποίοι με έκαναν πραγματικά να αγαπήσω το αντικείμενό μας.

Επίσης, οφείλω ένα δυνατό ευχαριστώ στον κύριο Διονύση Γασπαράτο, για τη στήριξη και βοήθεια αλλά και το κλίμα συναδελφικότητας που εισέπραξα καθ' όλη την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Φυσικά, από αυτή τη σελίδα δεν θα μπορούσε να λείπει και το εργαστηριακό προσωπικό του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, η κυρία Ιωάννου και ο κύριος Δάλλας, αλλά και ο κύριος Γεροντίδης από το διοικητικό προσωπικό, που με βοήθησαν αλλά και με έκαναν να νιώσω πραγματικό μέλος του εργαστηρίου από την πρώτη στιγμή.

Εν συνεχεία, οφείλω ένα πολύ μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα κύριο Αναστόπουλο Ιωάννη για την άριστη συνεργασία και την πολύτιμη στήριξη και συμβολή του στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους μου, οι οποίοι συνέβαλαν καθοριστικά, με τη βοήθεια και τη θετική ενέργειά τους, στη δημιουργία των υπέροχων αναμνήσεών μου από αυτή την εμπειρία. Αναφέρομαι στην Μίνα Καραμεσουτή, την Πένυ Βασιλείου, την Νάνα Καβαδία, την Τίνα Γιαννακοπούλου, καθώς και τον Πέτρο Κάτση, Βασίλη Κόκκορη, Ιάσωνα Καρούσο και Μίνο Νίκα.

## Περιεχόμενα

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</b> .....    | <b>6</b>  |
| 1.1: ΓΕΝΙΚΑ .....  | 6         |
| 1.2: ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....                                  | 9         |
| 1.3: ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....                 | 10        |
| 1.4: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ .....                  | 12        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</b> .....                                 | <b>14</b> |
| 2.1: Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....   | 14        |
| 2.1.1: Γενικά .....  | 14        |
| 2.1.2: Προέλευση του μολύβδου .....                                    | 15        |
| 2.1.2.1: Γεωχημική προέλευση .....                                     | 15        |
| 2.1.2.2.: Προσθήκη μολύβδου από ατμοσφαιρική πίεση.....                | 16        |
| 2.1.2.3: Προσθήκη μολύβδου από γεωργικές δραστηριότητες.....           | 16        |
| 2.1.2.4: Προσθήκη μολύβδου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού ..... | 16        |
| 2.1.3: Χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος .....                | 17        |
| 2.2: Το ΝΙΚΕΛΙΟ .....  | 18        |
| 2.2.1: Γενικά .....  | 18        |
| 2.2.2: Βιολογικές λειτουργίες.....                                     | 19        |
| 2.2.3: Γεωχημική προέλευση του νικελίου .....                          | 20        |
| 2.2.4: Προέλευση νικελίου στα εδάφη .....                              | 21        |
| 2.2.4.1: Νικέλιο στο έδαφος και στο μητρικό υλικό .....                | 21        |
| 2.2.4.2: Λιπάσματα και φυτοφάρμακα.....                                | 22        |
| 2.2.4.3: Ατμοσφαιρική απόθεση.....                                     | 22        |
| 2.2.4.4: Ιλύς βιολογικού καθαρισμού .....                              | 22        |
| 2.2.5: Άλλες πηγές νικελίου .....                                      | 23        |
| 2.2.6: Χημική συμπεριφορά του νικελίου στο έδαφος .....                | 24        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</b> .....   | <b>26</b> |
| 3.1: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....                | 26        |
| 3.2: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....                                   | 27        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗΣ ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....        | 28        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ .....</b>                              | <b>32</b> |
| 4.1: ΓΕΝΙΚΑ .....  | 32        |
| 4.2: ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΔΟΧΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ .....  | 32        |
| 4.3: Η ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ BCR .....   | 35        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....</b>  | <b>37</b> |
| 5.1: ΈΔΑΦΟΣ .....  | 37        |
| 5.2: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ .....  | 37        |
| 5.2.1: Διαλύματα για τη μέτρηση της μικροβιακής δραστηριότητας .....                           | 37        |
| 5.2.2: Διαλύματα ρύπανσης.....   | 37        |
| 5.3: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....  | 38        |
| 5.4: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....  | 39        |
| 5.4.1: Μηχανική ανάλυση με τη μέθοδο Βουγιούκου .....  | 40        |
| 5.4.2: Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων .....  | 40        |
| 5.4.3: pH.....   | 40        |
| 5.4.4: Οργανική ουσία.....   | 40        |
| 5.4.5: Αναπνευστική δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους .....                        | 41        |
| 5.5: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗΣ – ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ BCR: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ 3 ΣΤΑΔΙΩΝ .. | 45        |
| 5.6: ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΝΟΗΣ .....  | 47        |
| 5.7: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ .....  | 48        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>   | <b>49</b> |
| 6.1: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ.....   | 50        |
| 6.2: ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ.....  | 61        |
| 6.2.1: 1 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 61        |
| 6.2.2: 2 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 63        |
| 6.2.3: 3 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 65        |
| 6.2.4: 4 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 67        |
| 6.3: ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ, ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ Pb(+Ni).....                                       | 71        |
| 6.3.1: 1 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 71        |
| 6.3.2: 2 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 74        |
| 6.3.3: 3 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 76        |
| 6.3.4: 4 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....   | 78        |
| 6.4: ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ .....   | 82        |

|  |            |
|--|------------|
| 6.4.1: 1 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 82         |
| 6.4.2: 2 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 85         |
| 6.4.3: 3 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 87         |
| 6.4.4: 4 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 89         |
| 6.5: ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ, ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ Ni(+Pb)..... | 93         |
| 6.5.1: 1ο Στάδιο τροποποιημένης BCR.....                 | 93         |
| 6.5.2: 2 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 96         |
| 6.5.3: 3 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 98         |
| 6.5.4: 4 <sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR.....     | 100        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>                     | <b>104</b> |
| <b>I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>                              | <b>107</b> |
| ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ.....  | 107        |
| ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....  | 114        |
| <b>II. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>                                | <b>115</b> |
| ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ.....                          | 115        |



## Κατάλογος Πινάκων

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Πίνακας 1:</b> Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων υπό διαφορετικές εδαφικές καταστάσεις   | <b>6</b>  |
| <b>Πίνακας 2:</b> Μόλυβδος σε εδάφη και εδαφικό διάλυμα  | <b>18</b> |
| <b>Πίνακας 3:</b> Συγκεντρώσεις Ni σε διάφορους τύπους πετρωμάτων  | <b>21</b> |
| <b>Πίνακας 4:</b> Συγκέντρωση Ni στο γαιάνθρακα και σε ιπτάμενες τέφρες  | <b>23</b> |
| <b>Πίνακας 5:</b> Εκτιμώμενες τιμές Ni στην ατμόσφαιρα, το ύδωρ και το έδαφος σε παγκόσμια βάση  | <b>24</b> |
| <b>Πίνακας 6:</b> Η διαδικασία της αρχικής και της τροποποιημένης μεθόδου BCR  | <b>35</b> |
| <b>Πίνακας 7:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή αποτελεσμάτων   | <b>41</b> |
| <b>Πίνακας 8:</b> Οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα μέτρησης της αναπνευστικής δραστηριότητας   | <b>44</b> |
| <b>Πίνακας 9:</b> Ιδιότητες του επιφανειακού εδαφικού δείγματος (0-20 cm)  | <b>49</b> |
| <b>Πίνακας 10:</b> Μέσες συγκεντρώσεις ολικών μορφών του Pb και του Ni στο έδαφος  | <b>49</b> |
| <b>Πίνακας 11:</b> Περιοριστικά και ανασταλτικά όρια του μολύβδου και του νικελίου για μικροοργανισμούς  | <b>52</b> |
| <b>Πίνακας 12:</b> Ανάλυση διασποράς (Ανοva) για το εκλυόμενο CO <sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, για την περίπτωση της μεταχείρισης M (χωρίς γλυκόζη) για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$    | <b>53</b> |
| <b>Πίνακας 13:</b> Ανάλυση διασποράς (Ανοva) για το εκλυόμενο CO <sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, για την περίπτωση της μεταχείρισης MG (με γλυκόζη) για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$      | <b>55</b> |
| <b>Πίνακας 14:</b> Συνολική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων των βαρέων μετάλλων (Pb, Ni, Pb+Ni) όπως προέκυψε μετά από στατιστική ανάλυση διασποράς σύμφωνα με το Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ) | <b>59</b> |
| <b>Πίνακας 15:</b> Ανάλυση διασποράς (Ανοva) για τη συγκέντρωση Pb στο 1 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$                   | <b>61</b> |
| <b>Πίνακας 16:</b> Ανάλυση διασποράς (Ανοva) για τη συγκέντρωση Pb στο 2 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=5\%$                     | <b>63</b> |



- Πίνακας 17:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**65**
- Πίνακας 18:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ --**67**
- Πίνακας 19:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**71**
- Πίνακας 20:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**74**
- Πίνακας 21:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**76**
- Πίνακας 22:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -**78**
- Πίνακας 23:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Ni στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**82**
- Πίνακας 24:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Ni στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**85**
- Πίνακας 25:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Ni στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**87**
- Πίνακας 26:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Ni στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ --**89**
- Πίνακας 27:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**93**
- Πίνακας 28:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**96**
- Πίνακας 29:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**99**
- Πίνακας 30:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ -----**101**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Πίνακας 31:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών-----                        | <b>116</b> |
| <b>Πίνακας 32:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών-----                           | <b>117</b> |
| <b>Πίνακας 33:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών-----                        | <b>118</b> |
| <b>Πίνακας 34:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών----- | <b>119</b> |
| <b>Πίνακας 35:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών-----    | <b>120</b> |
| <b>Πίνακας 36:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών----- | <b>121</b> |
| <b>Πίνακας 37:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών-----                        | <b>122</b> |
| <b>Πίνακας 38:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών-----                           | <b>123</b> |
| <b>Πίνακας 39:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών-----                        | <b>124</b> |
| <b>Πίνακας 40:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών----- | <b>125</b> |
| <b>Πίνακας 41:</b> Συγκεντρώσεις σε mg kg <sup>-1</sup> των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών-----    | <b>126</b> |

**Πίνακας 42:** Συγκεντρώσεις σε  $\text{mg kg}^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών-----**127**

**Πίνακας 43:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις M για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες)-----**128**

**Πίνακας 44:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις M και ολικές ποσότητες εκλυόμενου  $\text{CO}_2$ , για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες)-----**129**

**Πίνακας 45:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις MG για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες)-----**130**

**Πίνακας 46:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις MG και ολικές ποσότητες εκλυόμενου  $\text{CO}_2$ , για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες)-----**131**

**Πίνακας 47:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις B για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες)-----**132**

**Πίνακας 48:** Συγκεντρώσεις του  $\text{CO}_2$  (σε  $\text{mg}$  δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις B και ολικές ποσότητες εκλυόμενου  $\text{CO}_2$  για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες)-----**133**

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

- Διάγραμμα 1:** Αθροιστική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> (mg) στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών, στις μεταχειρίσεις BE, M-Pb, M-Ni και M-Pb+Ni-----53
- Διάγραμμα 2:** Αθροιστική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> (mg) στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών, στις μεταχειρίσεις BG, MG - Pb, MG - Ni και MG - Pb+Ni-----56
- Διάγραμμα 3:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----62
- Διάγραμμα 4:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----64
- Διάγραμμα 5:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----66
- Διάγραμμα 6:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----68
- Διάγραμμα 7:** Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων μολύβδου (Pb) των τεσσάρων κλασμάτων για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες)-----69
- Διάγραμμα 8:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----72
- Διάγραμμα 9:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----75
- Διάγραμμα 10:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----77
- Διάγραμμα 11:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----79

|  |            |
|--|------------|
| <b>Διάγραμμα 12:</b> Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) των τεσσάρων κλασμάτων για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες)----- | <b>80</b>  |
| <b>Διάγραμμα 13:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 1 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----                             | <b>83</b>  |
| <b>Διάγραμμα 14:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 2 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----                               | <b>86</b>  |
| <b>Διάγραμμα 15:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 3 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----                              | <b>88</b>  |
| <b>Διάγραμμα 16:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 4 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----                           | <b>90</b>  |
| <b>Διάγραμμα 17:</b> Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων νικελίου (Ni) των τεσσάρων κλασμάτων για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες)-----                        | <b>91</b>  |
| <b>Διάγραμμα 18:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 1 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----      | <b>94</b>  |
| <b>Διάγραμμα 19:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 2 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----        | <b>97</b>  |
| <b>Διάγραμμα 20:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 3 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----       | <b>99</b>  |
| <b>Διάγραμμα 21:</b> Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 4 <sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG)-----    | <b>101</b> |
| <b>Διάγραμμα 22:</b> Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) των τεσσάρων κλασμάτων για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες)----- | <b>103</b> |

## Κατάλογος Σχημάτων

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Σχήμα 1:</b> Ο ρόλος των οργανικών υλικών στη ρύθμιση των διαδικασιών βιολογικής προσρόφησης που περιλαμβάνουν την ακινητοποίηση, την αναγωγή, την εξαέρωση και την τροποποίηση μέσω της ριζόσφαιρας----- | <b>29</b> |
| <b>Σχήμα 2:</b> Σχηματική απεικόνιση μιας εκλεκτικής διαδοχικής εκχύλισης-----   | <b>33</b> |
| <b>Σχήμα 3:</b> Οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα κλασματώσεων-----   | <b>38</b> |
| <b>Σχήμα 4:</b> Τα ειδικά πλαστικά φιαλίδια (falcon) των 50 ml που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα κλασμάτωσης και μέτρησης της μικροβιακής δραστηριότητας-----   | <b>39</b> |
| <b>Σχήμα 5:</b> Τα ειδικά βάζα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της μικροβιακής δραστηριότητας-----   | <b>42</b> |
| <b>Σχήμα 6 :</b> Οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα μέτρησης της μικροβιακής αναπνοής-----   | <b>43</b> |
| <b>Σχήμα 7:</b> Επίδραση των βαρέων μετάλλων στη μικροβιακή ανάπτυξη-----  | <b>51</b> |

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη διερευνά την επίδραση της γλυκόζης (ως οργανικού υποστρώματος) και του χρόνου, στη διαθεσιμότητα του Pb, του Ni καθώς και του διμεταλλικού συστήματος Pb+Ni σε ένα έδαφος της τάξης Alfisols. Σχεδιάστηκε ένα διπαραγοντικό πείραμα (χρόνος και γλυκόζη) με τέσσερις επαναλήψεις για κάθε μεταχείριση. Η επίδραση των δύο αυτών παραγόντων ελέγχθηκε στη συνέχεια με Tukey's HSD Test. Επίσης υπολογίσθηκε και η έκλυση CO<sub>2</sub> από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς στις ίδιες μεταχειρίσεις. Η γλυκόζη χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή άνθρακα προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας στην διαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδαφικά κλάσματα κατά την πειραματική περίοδο. Τα εδαφικά δείγματα ρυπάνθηκαν με 500 mg·Pb kg<sup>-1</sup> εδάφους, 500 mg Ni·kg<sup>-1</sup> εδάφους ή (500 mg Pb +500 mg Ni)·kg<sup>-1</sup> εδάφους με τη μορφή νιτρικών αλάτων, σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 4 mg γλυκόζης· gr<sup>-1</sup> εδάφους (MG μεταχειρίσεις) είτε καθόλου γλυκόζη (M μεταχειρίσεις). Τα δείγματα, στη συνέχεια, επώαστηκαν για 3 ώρες και 1, 3, 9, 27, 54, 108, 216 και 301 ημέρες, στους 20 °C και σε σταθερή υγρασία, ίση με το 50% της εδαφικής υδατοϊκανότητάς τους. Μετά το πέρας του εκάστοτε χρονικού διαστήματος επώασης, εφαρμόστηκε στα δείγματα η τροποποιημένη μέθοδος διαδοχικής εκχύλισης BCR προκειμένου να διαχωριστούν τα εδαφικά δείγματα στα εξής τέσσερα εδαφικά κλάσματα: ανταλλάξιμο, συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά (αναγώγιμο), συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά (οξειδώσιμο) και υπολειμματικό. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ανταλλάξιμο κλάσμα, το οποίο θεωρείται ενδεικτικό της διαθεσιμότητας τους, παρουσίασαν μια τάση μείωσης με το χρόνο. Το αντίθετο συνέβη με τα υπόλοιπα κλάσματα. Η παρουσία της γλυκόζης είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στα περισσότερα χρονικά διαστήματα εξέτασης, που σημαίνει χαμηλότερη διαθεσιμότητα των μετάλλων. Εξαίρεση αποτελεί ο μόλυβδος (Pb) και ο μόλυβδος παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) του διμεταλλικού συστήματος, στον οποίο η μεταχείριση με γλυκόζη (MG) προκαλεί μείωση του ανταλλάξιμου κλάσματος μεν, αλλά στα τελευταία χρονικά διαστήματα (216 και 301 ημέρες) δίνει υψηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου από ότι στη μεταχείριση χωρίς γλυκόζη (M). Η γλυκόζη, ως εύκολα μεταβολιζόμενη πηγή άνθρακα προκάλεσε μια έντονη αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας, όπως προέκυψε από τη μέτρηση του εκλυόμενου CO<sub>2</sub> από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς.



## **ABSTRACT**

The present postgraduate study was conducted in order to investigate the effects of time and glucose (as an organic substrate) on lead (Pb), nickel (Ni) and bimetallic Pb+Ni system availability in an Alfisols classified soil. A two factor experiment (time and glucose) was designed, with four replicates per treatment and the effect of both factors was analyzed with the use of Tukey's HSD Test. The emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) by soil microorganisms was also estimated using the same treatments. Glucose was used as the carbon source in order to examine the effect of the induction of microbial activity on the metal availability of the soil fractions during the experimental period. The amount of 500 mg Pb ·kg<sup>-1</sup> soil, 500 mg Ni ·kg<sup>-1</sup> soil, or (500 mg Pb + 500 mg Ni ) ·kg<sup>-1</sup> soil was added to the soil samples as nitrate salts in a water solution containing either 4 mg·g<sup>-1</sup> glucose (MG treatments) or no glucose (M treatments). Afterwards, the soil samples were incubated for 3 hours, 1 day, 3, 9, 27, 54, 108, 216 and 301 days at 20 °C at constant moisture (equal to 50% of the soil's water holding capacity). At the end of each incubation period, the modified BCR sequential extraction procedure was applied to the soil samples, with a view to determine the following four metal fractions: exchangeable, reducible, oxidizable and residual. The values of Pb and Ni present at the exchangeable fraction, which is regarded as a measure to their availability, showed a decreasing tendency with time. The opposite was observed for the other fractions. The presence of glucose resulted in a lower exchangeable fraction values in most incubation periods, which means that the metal availability was low. Pb, as well as Pb(+Ni) (Pb in the presence of Ni) was an exception in which, the addition of glucose resulted in decreasing exchangeable values, but also produced higher metal concentrations in comparison to the treatments without glucose during the last incubation periods (216 and 301 days). Glucose, as an easily metabolized carbon dioxide source, induced a rise of the microbial activity, as shown by the estimated CO<sub>2</sub> produced by the soil microorganisms.

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και το νικέλιο, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφενός διότι έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και αφετέρου διότι συνδέονται άμεσα με τη ρύπανση του περιβάλλοντος και των αγροτικών προϊόντων. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των βαρέων μετάλλων είναι ότι δεν αποικοδομούνται, αλλά μετασχηματίζονται και συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, εισέρχονται αρκετά συχνά στους βιογεωχημικούς κύκλους των θρεπτικών στοιχείων (Δούσης, 2011). Με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά, αυτά τα στοιχεία κατατάσσονται ως επικίνδυνοι περιβαλλοντικά ρύποι.

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να είναι τοξικά για το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος. Το έδαφος, από την άλλη, παρά το γεγονός ότι είναι μια δεξαμενή πολλών διαφορετικών ρυπαντών, λειτουργεί και ως προστατευτικό φίλτρο για τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, προστατεύοντάς τα από πιθανή εισροή ρυπαντών. Τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος προέρχονται από πολλές πηγές. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι εξής:

- Αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- Γεωχημεία του φλοιού της γης
- Ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- Λιπάσματα, μυκητοκτόνα, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα
- Χημικές βιομηχανίες
- Ιλύς βιολογικού καθαρισμού (Μήτσιος, 2004).

Επειδή τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν ήδη σε μεγάλο βαθμό στο έδαφος (στο στερεό φλοιό της γης και στα μητρικά πετρώματα), η επιπλέον συσσώρευσή τους μέσω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, δημιουργεί οξύτερα προβλήματα ρύπανσης. Είναι γεγονός ότι στη χημική βιομηχανία (βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, μεταλλουργεία κ.α.) επικρατεί η χρήση τους. Έτσι, ειδικά στα αστικά κέντρα η ρύπανση του εδάφους μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η γνώση της κατανομής των βαρέων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα του εδάφους είναι μεγάλης σημασίας. Είναι λοιπόν κρίσιμος ο προσδιορισμός της δυνατότητας ενός εδάφους να συγκρατεί τις υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων, έτσι ώστε να μην μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητες. Επιπλέον, μικρές ποσότητες ορισμένων στοιχείων πρέπει να είναι διαθέσιμες, προκειμένου να προωθηθεί η ανάπτυξη των φυτών, που τα έχουν ανάγκη.

Οι φυσικές ιδιότητες των εδαφών ευθύνονται κυρίως για την κατανομή των βαρέων μετάλλων σε αυτά. Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα αυτών σε οργανική ουσία, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K), η εδαφική αντίδραση (pH) και η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο, την ένταση και την έκταση που προσροφούνται τα βαρέα μέταλλα στα εδαφικά κλάσματα.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, ανάμεσα στις οποίες ανήκουν και οι εκλεκτικές διαδοχικές εκχυλίσεις (selective sequential extractions) ή αλλιώς κλασμάτωση (fractionation). Αυτή η μέθοδος αποτελεί μια διεθνώς αναγνωρισμένη τεχνική που προωθεί τη μελέτη της κατανομής και της συμπεριφοράς των διαφόρων χημικών στοιχείων (ιδιαίτερα των ιχνοστοιχείων) στο έδαφος.

Η επιτυχία της συγκεκριμένης τεχνικής έναντι άλλων στηρίζεται στην εκλεκτικότητα των επιλεγμένων αντιδραστηρίων. Με άλλα λόγια, κάθε εκχυλιστικό που χρησιμοποιείται στοχεύει σε μια συγκεκριμένη μορφή του υπό μελέτη χημικού στοιχείου, που βρίσκεται σε κάποιο εδαφικό κλάσμα. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού εκχυλιστικών για την απόκτηση μιας συνολικής εικόνας της κατανομής των στοιχείων στα εδαφικά κλάσματα. Η ποσότητα του υπό μελέτη στοιχείου που θα εκχυλιστεί με αυτή τη μέθοδο δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Το είδος και τη συγκέντρωση του εκχυλιστικού αντιδραστηρίου. Γενικά, επειδή τα πιο δραστικά αντιδραστήρια θεωρείται ότι μπορούν να εκχυλίσουν παραπάνω από μία μορφές ενός στοιχείου, τείνουν να χρησιμοποιούνται στο τέλος της διαδικασίας κλασμάτωσης.
- Την αναλογία στερεής και υγρής φάσης του εδάφους.

- Την σειρά με την οποία θα χρησιμοποιηθούν τα εκχυλιστικά αντιδραστήρια. Είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι μετατροπές που προκαλεί κάθε αντιδραστήριο στη στερεά φάση του εδάφους, προκειμένου να αποφασιστεί η βέλτιστη ακολουθία, καθώς και ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Δούσης, 2011).

Στη συγκεκριμένη μελέτη, ως μέθοδος εκλεκτικών διαδοχικών εκχυλίσεων, έχει επιλεγεί η τροποποιημένη BCR (Community Bureau of Reference). Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε κυρίως λόγω των άριστων αποτελεσμάτων και της ακρίβειας έναντι των υπόλοιπων μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης (Pueyo et al., 2008 ; Rao et al., 2010). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο τα εκχυλιζόμενα στοιχεία χωρίζονται στα εξής κλάσματα:

1. Ανταλλάξιμο Κλάσμα (διαλυτό σε ασθενές οξύ)
2. Αναγώγιμο Κλάσμα (συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά του εδάφους)
3. Οξειδώσιμο Κλάσμα (συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά του εδάφους)
4. Υπολειμματικό Κλάσμα (συστατικό της δομής των ορυκτών)

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης του χρόνου (επώαση από 3 ώρες έως και 301 ημέρες) και της γλυκόζης (ως οργανικού υποστρώματος) στη συμπεριφορά και διαθεσιμότητα του μολύβδου (Pb), του νικελίου (Ni) αλλά και του διμεταλλικού συστήματος μολύβδου και νικελίου (Pb+Ni) σε ένα ελαφρώς όξινο έδαφος της τάξεως Alfisols. Προκειμένου να εξερευνηθεί η διαθεσιμότητα και η συμπεριφορά των ανωτέρω βαρέων μετάλλων σε σχέση με τους μικροοργανισμούς του εδάφους, μελετήθηκε και η έκλυση CO<sub>2</sub> ως δείκτης της μικροβιακής δραστηριότητας, στις ίδιες μεταχειρίσεις με τα εδαφικά δείγματα και στους ίδιους χρόνους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ

### ΜΕΤΑΛΛΑ

#### 1.1: Γενικά

Το αστικό περιβάλλον επηρεάζεται από ένα εύρος ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Οδικά δίκτυα, οικισμοί και βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων τείνουν συνεχώς να αυξήσουν την περιεκτικότητα των εδαφών σε αυτά. Το ενδιαφέρον για την ύπαρξη και τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, προκύπτει από το γεγονός ότι το έδαφος είναι η κύρια πηγή τροφής για τους ανθρώπους. Ως «βαρέα μέταλλα» ορίζεται μια ομάδα ιχνοστοιχείων τα οποία έχουν ατομική πυκνότητα  $6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  και είναι μεγάλης βιομηχανικής και βιολογικής σημασίας. Επίσης ονομάζονται και «τοξικά μέταλλα», αφού είναι τοξικά για όλους τους οργανισμούς σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς και «δυσνητικά τοξικά μέταλλα» (Alloway, 1995).

Το έδαφος είναι η κύρια πηγή ιχνοστοιχείων για τα φυτά, είτε αυτά είναι θρεπτικά είτε είναι ρυπαντές. Οι εδαφικές συνθήκες παίζουν κρίσιμο ρόλο στη συμπεριφορά των στοιχείων. Γενικά, σε καλά αεριζόμενα (οξειδωτικά) όξινα εδάφη, αρκετά μέταλλα είναι ευκίνητα. Από την άλλη, σε κακώς αεριζόμενα (αναγωγικά) ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη, τα μέταλλα είναι λιγότερο ευμετακίνητα (Kabata-Pendias, 2004). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρουσιάζεται η βιοδιαθεσιμότητα ορισμένων βαρέων μετάλλων υπό διαφορετικές εδαφικές καταστάσεις:

**Πίνακας 1:** Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων υπό διαφορετικές εδαφικές καταστάσεις (Kabata-Pendias, 2004):

| Εδαφική Κατάσταση                  |     | Βιοδιαθεσιμότητα   |                        |
|------------------------------------|-----|--------------------|------------------------|
| Οξειδοαναγωγική Κατάσταση          | pH  | Εύκολη             | Μέτρια                 |
| Οξειδωση                           | < 3 | Cd, Zn, Co, Cu, Ni | Mn, Hg, V              |
| Οξειδωση                           | > 5 | Cd,Zn              | Mo, Se, Sr, Te, V      |
| Οξειδωση, πλούσια σε Fe            | > 5 | Non                | Cd, Zn                 |
| Αναγωγή                            | > 5 | Se, Mo             | Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr |
| Αναγωγή, παρουσία H <sub>2</sub> S | > 5 | Non                | Mn, Sr                 |

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η βιοδιαθεσιμότητα και η πιθανή τοξικότητα ή έλλειψη μεταλλικών ιόντων στα εδάφη εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα και από την ικανότητα του εδάφους να τα απελευθερώνει από την εδαφική φάση, προκειμένου να αναπληρώσει αυτά που προσλαμβάνονται από τα φυτά (Rao et al., 2010). Τα βαρέα μέταλλα στα εδάφη είναι σε μεγάλο ποσοστό προσροφημένα στα εδαφικά τεμαχίδια. Τα προσροφημένα αυτά μέταλλα μπορούν στη συνέχεια να εκροφηθούν στο εδαφικό διάλυμα και να προσληφθούν από τα φυτά, ή να μετακινηθούν σε χαμηλότερους εδαφικούς ορίζοντες και υποεπιφανειακά ύδατα (Shaheen, 2009).

Σύμφωνα με την Kabata-Pendias (2004), τα υδροξείδια του Fe και του Mn, λόγω της ευρείας κατανομής τους στο έδαφος, κυρίως ως επικαλύψεις των εδαφικών σωματιδίων, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην κατανομή και τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων. Επίσης, οι εδαφικοί μικροοργανισμοί και τα ένζυμα (κυρίως αυτά που παράγουν οι μικροοργανισμοί της ριζόσφαιρας) επηρεάζουν άμεσα όλες τις διαδικασίες οξειδοαναγωγής και διάλυσης / κατακρήμνισης. Ειδικά η βιολογική μεθυλίωση ορισμένων στοιχείων, όπως As, Hg, Se, Te, Tl και Pb έχει σημαντικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.

Η μεταφορά των στοιχείων μεταξύ των εδαφικών φάσεων θεωρείται μία από τις κύριες διαδικασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους. Από την άλλη, η υγρή φάση του εδάφους (εδαφικό διάλυμα) μεταβάλλεται συνεχώς και ταχύτατα σε ποσότητα και χημική σύσταση. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της επαφής της με τη συχνά εναλλασσόμενη στερεή φάση του εδάφους και της πρόσληψης ιόντων και νερού από τις ρίζες των φυτών.

Τα όρια στα οποία συναντώνται ορισμένα στοιχεία, όπως αυτά υπολογίστηκαν με διάφορες τεχνικές, σε μη ρυπασμένα εδάφη, είναι ως εξής (σε  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) (Kabata-Pendias 2004)

**Pb:** 0,6 – 63

**B:** 12 – 800

**Cu:** 0,5 – 135

**Ni:** 3 – 150

**Cd:** 0,01 – 5

**Mn:** 25 – 8000

**Zn:** 1 – 175

**Cr:** 0,4 – 29

**Mo:** 2 – 30

Ο συντελεστής μεταφοράς των στοιχείων μεταξύ των εδαφικών φάσεων, όπως αυτός υπολογίστηκε ως ο λόγος της συγκέντρωσης των μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη προς τη συγκέντρωσή τους σε εδάφη – μάρτυρες, μειώνεται τις περισσότερες φορές ως εξής (Kabata – Pendias, 2004):



Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε μη ρυπασμένα εδάφη, το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων βρίσκεται είτε στο υπολειπόμενο κλάσμα είτε στο κλάσμα που είναι συνδεδεμένο με τα οξείδια του Fe και του Mn. Με αυτό συμφωνεί και η Rauret (1998), παραθέτοντας επίσης ότι στα ρυπασμένα εδάφη τα βαρέα μέταλλα είναι γενικά πιο ευκίνητα και είναι δεσμευμένα σε άλλες εδαφικές φάσεις σε σχέση με τα μη ρυπασμένα εδάφη.

Πέρα από τη ρύπανση του εδάφους, δεν θα πρέπει να παραληφθεί μια αναφορά στην αρνητική επίδραση της αυξημένης συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, καθώς και στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές ρύπανσης των υδάτων σχετίζονται με φυσικοχημικές διεργασίες, όπως η χημική αποσάθρωση των ορυκτών και των πετρωμάτων και η έκπλυση των εδαφών, αλλά και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι ανθρωπογενείς πηγές προσθήκης μετάλλων στους υδάτινους αποδέκτες είναι κυρίως οι μεταλλουργικές δραστηριότητες, οι βιομηχανίες και τα αστικά λύματα. Τα κυριότερα βαρέα μέταλλα που ρυπαίνουν τους υδάτινους αποδέκτες είναι τα: As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se και Zn .

Ανθρωπογενούς προέλευσης είναι και το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι η καύση του κάρβουνου, η λειτουργία των αυτοκινήτων, οι δραστηριότητες των βαρέων βιομηχανιών, καθώς και οι εγκαταστάσεις εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων (Δούσης, 2011). Σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων προστίθενται στην ατμόσφαιρα και από φυσικές πηγές, όπως η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί σε παγκόσμια κλίμακα, ακόμα και χίλιες φορές πάνω από τις φυσιολογικές τιμές, όπως στην περίπτωση των Au, Br, Cd, Pb, Se, Sn και Te, λόγω της υπερεκμετάλλευσης των πηγών πρώτων υλών και ενέργειας, σε συνδυασμό με την ταχεία βιομηχανική ανάπτυξη.



## 1.2: Τα Βαρέα Μέταλλα στο έδαφος

Υψηλές ποσότητες από ποικιλία βαρέων μετάλλων εντοπίζονται στα επιφανειακά εδάφη αρκετών περιοχών. Αυτό είναι συχνά αποτέλεσμα διαρροών από βιομηχανίες και εφαρμογής ιλύος. Υπό αυτές τις συνθήκες προκύπτουν συχνά περιβαλλοντικοί κίνδυνοι και ρυπάνσεις των εδαφικών πόρων (Selim, 2012).

Το έδαφος έχει το ρόλο του αποδέκτη για τους διάφορους ρύπους, αλλά και του ρυθμιστή που ελέγχει τη μεταφορά χημικών στοιχείων και ουσιών στην ατμόσφαιρα, στην υδρόσφαιρα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Επίσης, μπορεί να συγκρατεί μικροθρεπτικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία μέχρι μία ποσότητα, πέραν της οποίας υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του εδάφους και εμφάνισης τοξικότητας στα φυτά και στα ζώα. Αυτά τα μικροθρεπτικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος:

1. Διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα
2. Ανταλλάξιμα και προσροφημένα στην επιφάνεια κολλοειδών συστατικών
3. Συνδεδεμένα με την οργανική ουσία
4. Συνδεδεμένα με τα οξείδια Fe, Mn και τα ανθρακικά άλατα και
5. Ως συστατικά της δομής των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών

Οι δύο πρώτες μορφές των στοιχείων είναι διαθέσιμες για τα φυτά επειδή είναι ευκίνητες, ενώ οι υπόλοιπες είναι , εκτός από ορισμένες περιπτώσεις, ακινητοποιημένες (Δούσης, 2011).

Εφόσον τα βαρέα μέταλλα φτάσουν στην επιφάνεια του εδάφους, η μετέπειτα συμπεριφορά τους εξαρτάται από τις εδαφικές ιδιότητες. Οι ρυπαντές παραμένουν στο έδαφος για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι στο νερό ή την ατμόσφαιρα, γι' αυτό και η ρύπανση του εδάφους θεωρείται μόνιμη. Οι μόνες απώλειες των μετάλλων από το έδαφος προκύπτουν από την έκπλυση και την πρόσληψή τους από τα φυτά.

Τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται κυρίως στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους, επειδή σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με την οργανική ουσία . Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι οι εξής:

- 1. Το pH:** Μείωση του εδαφικού pH συνεπάγεται αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων.
- 2. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες:** Υπό αναγωγικές συνθήκες αυξάνεται η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα πολλών μικροθρεπτικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων (Cu, Zn, Cd, Pb).
- 3. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία:** Η οργανική ουσία μπορεί να συγκρατήσει ισχυρά τα στοιχεία αυτά, επειδή σχηματίζει σταθερές υδατοδιαλυτές ή δυσδιάλυτες (χηλικές) ενώσεις, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθεσιμότητάς τους στα φυτά.

### **1.3: Πηγές Βαρέων Μετάλλων στο εδαφικό περιβάλλον**

Τα βαρέα μέταλλα φθάνουν στο εδαφικό περιβάλλον μέσω πεδογενών και ανθρωπογενών διαδικασιών. Τα περισσότερα προϋπάρχουν ήδη στο μητρικό πέτρωμα, αλλά είναι κυρίως με μορφές οι οποίες δεν είναι διαθέσιμες στα φυτά και επηρεάζουν ελάχιστα τους εδαφικούς οργανισμούς. Συνήθως, οι εισροές των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό σύστημα είναι άμεσα συνδεδεμένες με την προέλευση και τη φύση του μητρικού υλικού (Park et al.,2011).

Σε αντίθεση με τις πεδογενείς προσθήκες βαρέων μετάλλων, τα βαρέα μέταλλα τα οποία προστίθενται στο έδαφος μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων έχουν συνήθως υψηλή βιοδιαθεσιμότητα. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κυρίως αυτές που σχετίζονται με βιομηχανική επεξεργασία, κατασκευή και διάθεση οικιακών, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων, είναι η κύρια πηγή εμπλουτισμού των εδαφών με βαρέα μέταλλα. Έχει παρατηρηθεί ότι στα περισσότερα περιστατικά ρύπανσης εδάφους με βαρέα μέταλλα, η πηγή της ρύπανσης περιέχει πλήθος διαφορετικών βαρέων μετάλλων (Selim, 2012). Οι κύριες πηγές ρύπανσης των εδαφών με βαρέα μέταλλα παρουσιάζονται αναλυτικότερα ως εξής:

## 1. Προϊόντα λίπανσης:

Τα φωσφορούχα λιπάσματα θεωρούνται από τις κύριες πηγές προσθήκης μετάλλων, κυρίως Cd, σε πολλά εδάφη. Έχει πραγματοποιηθεί έντονη προσπάθεια για να μειωθεί η συγκέντρωση του Cd, μέσω της χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων χαμηλής συγκέντρωσης Cd. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με επιλεκτική χρήση φωσφορικών πετρωμάτων που έχουν χαμηλή συγκέντρωση Cd, είτε με ειδική επεξεργασία των προϊόντων, προκειμένου να αφαιρεθεί το Cd.

Η προσθήκη κοπριάς θεωρείται επίσης από τις κυριότερες πηγές προσθήκης βαρέων μετάλλων στο έδαφος, με την επαναλαμβανόμενη χρήση της να έχει προκαλέσει αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων στα εδάφη. Τα βαρέα μέταλλα των υποπροϊόντων κοπριάς προέρχονται από την κατανάλωση από τα ζώα ρυπασμένου εδάφους, όπως και από τη συλλογή και μεταχείριση των προϊόντων αυτών. Ένα μεγάλο ποσοστό βαρέων μετάλλων προστίθεται στην τροφή των κτηνοτροφικών ζώων και των πουλερικών, όχι μόνο ως απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, αλλά και ως συμπληρώματα διατροφής προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η υγεία των ζώων, η αποδοτικότητα της τροφής τους και να περιοριστούν οι ασθένειες. Ανάμεσα στα συμπληρώματα διατροφής, τα μέταλλα As, Co, Cu, Fe, Mn, Se και Zn προστίθενται για να περιοριστούν οι ασθένειες, να βελτιωθεί η προσθήκη βάρους των ζώων και η αποδοτικότητα της τροφής, καθώς και για να αυξηθεί η παραγωγή αυγών, στην περίπτωση των πουλερικών. Η συχνή χορήγηση, οπότε, στα κτηνοτροφικά ζώα, προϊόντων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, είναι πολύ πιθανό να συντελέσει σε αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών στα υποπροϊόντα κοπριάς.

## 2. Βιοστερεά:

Οργανικά υλικά που αποτίθενται στο έδαφος, όπως βιοστερεά και κοπριά πουλερικών θεωρούνται από τις κύριες πηγές βαρέων μετάλλων στα εδάφη και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες για να εξεταστεί η κινητοποίηση και η βιοδιαθεσιμότητά τους. Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα βιοστερεά (αναφέρεται κυρίως στα Pb, Ni, Cd, Cr, Cu και Zn) προέρχεται κυρίως από τη ρύπανση αυτών των αποβλήτων με νερό που περιέχει εργοστασιακά απόβλητα. Είναι γνωστό ότι τα βαρέα μέταλλα παραμένουν συνήθως ακινητοποιημένα στο έδαφος αλλά μπορούν να γίνουν τοξικά στην εδαφική μικροχλωρίδα και να συσσωρευτούν σε φυτά και βοσκούντα ζώα (Park et al.,2011).

Η προσεκτική μεταχείριση των υγρών αποβλήτων, η απομόνωσή τους σε ειδικές εγκαταστάσεις, καθώς και η ειδική μεταχείριση των τροφών στα κτηνοτροφικά ζώα συντέλεσαν στην σταθερή μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα βιοστερεά. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών δείχνει ότι, κατηγορίες βιοστερεών όπως σταθερά αλκαλικά κομπόστ (alkaline-stabilized compost), τα οποία περιέχουν χαμηλή ολική ή βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά για τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη.

Άλλες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης του εδάφους με βαρέα μέταλλα είναι οι εξής:

- ✓ Η καύση κάρβουνου και γεωργικών καυσίμων
- ✓ Η ενεργός λάσπη
- ✓ Τα ορυχεία και τα χυτήρια μετάλλων
- ✓ Η παραγωγή, χρήση και διάθεση ηλεκτρονικών προϊόντων
- ✓ Η διάθεση αποβλήτων
- ✓ Οι γεωργικές εργασίες, όπως λίπανση, χρήση χημικών κ.α.
- ✓ Οι χημικές βιομηχανίες
- ✓ Οι μεταλλουργικές βιομηχανίες κατά την παραγωγή, χρήση και διάθεση των προϊόντων τους
- ✓ Οι χώροι σκοποβολής κι στρατιωτικής εκπαίδευσης (Δούσης, 2011).

#### **1.4: Παράμετροι προσρόφησης μετάλλων στο έδαφος**

Σύμφωνα με τον Alloway (1995), οι παράμετροι προσρόφησης των μετάλλων στο έδαφος είναι οι ακόλουθοι:

- 1. Ανταλλαγή κατιόντων:** Ορισμένα στοιχεία υπάρχουν ως κατιόντα στο περιβάλλον και η προσρόφησή τους εξαρτάται από την ένταση των αρνητικών φορτίων στις επιφάνειες των κolloειδών. Η ανταλλαγή κατιόντων είναι αναστρέψιμη και ελεγχόμενη από τη διάχυση, ενώ παρατηρείται εκλεκτικότητα

ή προτίμηση σε ιόντα, η οποία εξαρτάται από το σθένος, την ατομικότητα και το βαθμό ενυδάτωσης.

2. **Ειδική προσρόφηση:** είναι η ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων βαρέων μετάλλων προκειμένου να σχηματιστούν εν μέρει ομοιοπολικοί δεσμοί με δικτυωτή δομή.
3. **Οργανικά σύμπλοκα:** τα χουμικά οξέα του εδάφους, εκτός από την ανάμιξή τους σε αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων, προσροφούν μέταλλα σχηματίζοντας χηλικά σύμπλοκα.
4. **Συγκαθίζηση:** είναι η ταυτόχρονη καθίζηση ενός χημικού παράγοντα με άλλα στοιχεία, με οποιοδήποτε μηχανισμό και ταχύτητα.
5. **Αδιάλυτη καθίζηση:** υπό τις κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων, πολλά μέταλλα σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα, τα οποία ελέγχουν τη διαλυτότητά τους στα εδαφικά διαλύματα.
6. **Εκλεκτικότητα προσρόφησης διαφόρων μετάλλων:** υπάρχουν διαφορές στην έκταση της προσρόφησης των διαφόρων μετάλλων, αλλά και στην ακολουθία επιλογής τους από τους προσροφητές.
7. **Προσρόφηση ως επιφανειακή συμπλοκοποίηση:** Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν, οι αντιδράσεις προσρόφησης θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως αντιδράσεις συμπλοκοποίησης, με ενεργές ομάδες στις στερεές επιφάνειες, δημιουργώντας έτσι επιφανειακά είδη μετάλλων, ανάλογα με τα κύρια είδη που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα.
8. **Βιομεθυλίωση των βαρέων μετάλλων:** Ορισμένα στοιχεία, όπως τα Hg, As, Se και Te, είναι δυνατό να υφίστανται μεθυλίωση προς σχηματισμό ασταθών μορίων, όπως  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{Se}$  και  $\text{CH}_3\text{As}$ . Αυτό το γεγονός μπορεί να προκαλέσει απώλειες αυτών των στοιχείων από τα εδάφη (Δούσης, 2011).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

### **2.1: Ο Μόλυβδος**

#### **2.1.1: Γενικά**

Ο μόλυβδος (Pb) δεν είναι ούτε απαραίτητο, ούτε ωφέλιμο στοιχείο για τα ζώα και τα φυτά. Αντίθετα, αποτελεί επικίνδυνο δηλητήριο για τον άνθρωπο, κυρίως για τα ανήλικα άτομα που είναι αρκετά ευαίσθητα. Συγκεκριμένα, υποστηρίζεται ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση του Pb που βρέθηκε στο αίμα ανήλικων παιδιών με τη συγκέντρωση που υπάρχει στο έδαφος όπου παίζουν (Wixson et al., 1994).

Ο μόλυβδος συναντάται στις βαφές κλωστοϋφαντουργίας, στη βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού, στα διυλιστήρια πετρελαίου, στις μπαταρίες και στα ορυχεία. Κατηγοριοποιείται ως περιβαλλοντικά ανθεκτική τοξική ουσία και μπορεί να προκαλέσει νοητικές διαταραχές, καθυστέρηση και ημιμόνιμες εγκεφαλικές βλάβες (Heidari et al., 2013).

Γενικά, ο Pb μπορεί να προστεθεί στα εδάφη μέσω της ατμόσφαιρας ή και μέσω του υποκείμενου βραχώδους υποστρώματος. Ο ανθρωπογενής Pb προέρχεται συνήθως από την προσθήκη θειικού μολύβδου (PbSO<sub>4</sub>) και απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω της ανάφλεξης της βενζίνης αλλά και ως υποπροϊόν βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Επιπλέον οι Erel et al. (1997), στη μελέτη που έκαναν προκειμένου να χαρακτηρίσουν τις πηγές του ανθρωπογενούς Pb στο Ισραήλ, εκτίμησαν ότι η ανθρωπογενής ρύπανση με μόλυβδο ανέρχεται στο 96 – 99% της ολικής ατμοσφαιρικής απόθεσης. Στα δασικά εδάφη ο χρόνος παραμονής του μολύβδου είναι μεταξύ 150 και 500 χρόνων, όπως προέκυψε από μελέτες που έγιναν τη δεκαετία του 1970 και στις αρχές της δεκαετίας του 1980 (Erel et al., 1997).

Σε μη ρυπασμένα εδάφη, ο μόλυβδος βρίσκεται σε συγκεντρώσεις < 20 mg Pb·kg<sup>-1</sup> εδάφους. Έχουν αναφερθεί ωστόσο και πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ο Pb έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής στο περιβάλλον σε σχέση με άλλους ρυπαντές. Έχει αρκετά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με τη μικροβιακή δραστηριότητα (Μήτσιος, 2004). Επίσης, δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με την οργανική

ουσία. Τέλος, η φυτική βλάστηση και το εδαφικό ύδωρ έχουν, υπό κανονικές συνθήκες, χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb (Erel et al., 1997).

## **2.1.2: Προέλευση του μολύβδου**

### **2.1.2.1: Γεωχημική προέλευση**

Ο μολύβδος έχει την τάση να συγκεντρώνεται στα ορυκτά που περιέχουν πυρίτιο. Υπολογίζεται ότι η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στους γάββρους είναι  $1,9 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$  ορυκτού, στον ανδεσίτη είναι  $8,3 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$  ορυκτού και στο γρανίτη  $22,7 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$  πετρώματος (Μήτσιος, 2004). Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του Pb στα κρυσταλλικά πετρώματα είναι  $16 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$  πετρώματος. Ο μολύβδος, επίσης, έχει έντονη τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο. Το πιο διαδεδομένο ορυκτό του Pb είναι ο γαληνίτης (PbS).

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο μολύβδος βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως οι σχιστόλιθοι, οι οποίοι είναι πλούσιοι σε οργανική ουσία και σουλφίδια (Meyers et al., 1992). Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες περιέχουν κατά μέσο όρο  $71 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$  πετρώματος.

Στους πυριτικούς κρυστάλλους, ο μολύβδος αντικαθιστά το κάλιο με ισόμορφη αντικατάσταση, ενώ στα ανθρακικά άλατα και στον απατίτη αντικαθιστά το ασβέστιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Pb είναι 124 pm, ενώ του καλίου είναι 133 pm και του ασβεστίου 106 pm.

Ο μολύβδος απαντάται κυρίως ως ιόν με τη μορφή  $\text{Pb}^{+2}$ , αλλά και ως  $\text{Pb}^{+4}$ . Κατά τη διάβρωση, τα σουλφίδια του μολύβδου οξειδώνονται και σχηματίζουν ανθρακικά άλατα. Είναι δυνατό, επίσης, να ενσωματωθούν τα ιόντα του Pb σε ορυκτά της αργίλου, σε οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, καθώς και στην οργανική ουσία του εδάφους.



### **2.1.2.2.: Προσθήκη μολύβδου από ατμοσφαιρική πίεση**

Οι σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης με Pb είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Olson et al., 1975; Zimdahl et al., 1977). Ο μόλυβδος βρίσκεται στο περιβάλλον με τις εξής μορφές: PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub>, PbO και PbSO<sub>4</sub>. Επίσης ο μόλυβδος απαντάται στις εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως: PbBr<sub>2</sub>, PbBrCl, Pb(OH)Br και (PbO)<sub>2</sub>PbBr<sub>2</sub>. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού Pb, αν και τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή και μετατρέπονται σε οξειδία, ανθρακικά και θειικά άλατα του μολύβδου.

Σημαντικές πηγές ρύπανσης, που εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις του μολύβδου είναι οι διαδικασίες μεθυλίωσης του μολύβδου, οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά είτε βιολογικά. Τέτοιες πτητικές ενώσεις είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος. Οι ενώσεις αυτές αποτελούσαν για δεκαετίες τις σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης των εδαφών που βρίσκονται κοντά σε δρόμους με τροχοφόρα. Έχει αποδειχθεί ότι γρασίδια, ακόμα και σε απόσταση 152 m από δρόμο ταχείας κυκλοφορίας στο Denver, Colorado, ήταν ρυπασμένα με Pb (Μήτσιος, 2004).

### **2.1.2.3: Προσθήκη μολύβδου από γεωργικές δραστηριότητες**

Ο αρσενικός μόλυβδος, που χρησιμοποιήθηκε ως φυτοφάρμακο για τον ψεκασμό οπωροφόρων δέντρων, προκάλεσε υψηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη που καλλιεργούνται τα δέντρα αυτά. Τα τελευταία χρόνια έχει σταματήσει να χρησιμοποιείται ο αρσενικός μόλυβδος.

### **2.1.2.4: Προσθήκη μολύβδου από την ύλη του βιολογικού καθαρισμού**

Τα βιομηχανικά απόβλητα που προκύπτουν κατά τις διεργασίες του βιολογικού καθαρισμού συσσωρεύονται στον ίδιο χώρο με τους μεταλλικούς ρυπαντές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυτοί να δεσμεύονται από την οργανική ύλη με τη μορφή σύμπλοκων ενώσεων.

### 2.1.3: Χημική συμπεριφορά του μολύβδου στο έδαφος

Ο μολύβδος συσσωρεύεται κυρίως στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών. Αυτό το γεγονός συνδέεται με την ύπαρξη οργανικής ουσίας, η οποία δεσμεύει το μέταλλο δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα (Friedland et al. 1984, Pinheiro et al. 1994). Με βάση τα παραπάνω, ο μολύβδος εμφανίζεται σχεδόν ακίνητος, οπότε δεν είναι δυνατό να μεταφερθεί στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα με έκπλυση. Σε μη αλκαλικά εδάφη, η διαλυτότητα του Pb ρυθμίζεται από τις ενώσεις  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_5(PO_4)_2OH$ , ενώ σε αλκαλικά εδάφη από το σχηματισμό της ένωσης  $PbCO_3$ .

Τα οχήματα που χρησιμοποιούν βενζίνη με πρόσθετα μολύβδου, κατά την εκπομπή καυσίμων, παράγουν ενώσεις όπως  $PbBr_2$ ,  $PbBrCl$ ,  $Pb(OH)Br$ ,  $(PbO)_2PbBr$  και  $(PbBrO)_2PbBrCl$ . Οι ενώσεις του Br έχουν μειωθεί κατά 75% μετά από 18 ώρες, οι ενώσεις του Cl κατά 30 - 40%, ενώ παράλληλα σχηματίζονται οξείδια και ανθρακικά άλατα του μολύβδου. Σύμφωνα με τους Khan et al., (1984), οι ενώσεις  $PbCl_2$  και  $PbO$ , σε ρυπασμένα εδάφη, οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές, μετατρέπονται μέσα σε μία ώρα σε λιγότερο διαλυτές μορφές.

Το pH και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C) είναι οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την κινητικότητα ή τη συγκράτηση του Pb από τη στερεή φάση του εδάφους. Η οργανική ουσία επηρεάζει το Pb όσον αφορά την καταβύθισή του ως ανθρακικό άλας ή την προσρόφηση από τα ένυδρα οξείδια. Ο μολύβδος, επίσης, προσροφάται ανταγωνιστικά από τον καολινίτη και τον ιλλίτη.

Διάφορες μελέτες της χημικής συμπεριφοράς του μολύβδου στο έδαφος στηρίζουν ότι παρατηρείται εκλεκτική προσρόφηση του Pb από τα οξείδια του σιδήρου, σε σχέση με το χούμο, τον καολινίτη και το μοντμοριλλονίτη. Συγκεκριμένα, σε εδάφη που βρίσκονται δίπλα σε δρόμους, πολύ μικρό ποσοστό του μολύβδου είναι σε ανταλλάξιμη μορφή ή δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό είναι δεσμευμένο από την οργανική ουσία του εδάφους (Μήτσιος, 2004). Επίσης, τα χουμικά και φουλβικά οξέα και ιδιαίτερα οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους παίζουν σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του μολύβδου στο έδαφος. Έχουν γίνει πολλές μελέτες που αποσκοπούν στον προσδιορισμό του Pb στο έδαφος. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των Gregson et al., (1984), όπως αυτά αναφέρονται από το Μήτσιο (2004).

**Πίνακας 2:** Μόλυβδος σε εδάφη και εδαφικό διάλυμα.

| Συνολική ποσότητα ( $\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ εδάφους) | Συγκέντρωση Pb στο εδαφικό διάλυμα ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | Διαλυτός Pb (% του ολικού) |
|---|--|----------------------------|
| 49900   | 112  | 0,05                       |
| 2820  | 18   | 0,13                       |
| 45800   | 11   | 0,005                      |
| 1890  | 4  | 0,04                       |
| 3830  | 4  | 0,02                       |

Ο μόλυβδος επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα στα εδάφη, οπότε, η συσσώρευσή του στην επιφάνειά τους έχει μεγάλη οικολογική σημασία. Συγκεκριμένα, αυξημένα επίπεδα Pb στο έδαφος μπορεί να περιορίσουν την ενζυμική δράση των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται στον επιφανειακό ορίζοντα οργανική ουσία η οποία δεν αποικοδομείται (Hugues et al., 1980).

## 2.2: Το Νικέλιο

### 2.2.1: Γενικά

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα μεταβατικό μέταλλο της ομάδας VIII του Περιοδικού Πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι 28 και το ατομικό του βάρος είναι 58,71. Ενώ μπορεί να εμφανιστεί με διάφορους αριθμούς οξείδωσης, μόνο το Ni (II) είναι σταθερό σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH και οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο εδαφικό περιβάλλον. Πέντε φυσικά ισότοπα του Ni είναι γνωστά, ανάμεσα στα οποία το  $^{58}\text{Ni}$  (68,27%) και το  $^{60}\text{Ni}$  (26,10%) είναι αυτά που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία. Η ιοντική ακτίνα του Ni (II) είναι 0,0065 nm (παρόμοια με του Fe, Mn, Cu και Zn), ενώ μπορεί να αντικαταστήσει τα βασικά μέταλλα στα μεταλλο-ένζυμα και να προκαλέσει αναστολή των μεταβολικών διαδικασιών (Μήτσιος, 2004). Το νικέλιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται συχνά στη σύγχρονη βιομηχανία λόγω των ιδιαίτερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Ωστόσο, η έντονη κατανάλωση προϊόντων που περιέχουν Ni προκαλεί ρύπανση του περιβάλλοντος, σε όλα τα στάδια της παραγωγής, ανακύκλωσης και διάθεσης αυτών των προϊόντων (Denkhaus et al., 2002 ; Heidari et al., 2013).

### 2.2.2: Βιολογικές λειτουργίες

Το νικέλιο αποτελεί συστατικό του ενζύμου ουρεάση στα φασόλια (Dixon et al., 1975), ενώ θεωρείται ότι είναι απαραίτητο για τα όσπρια και ενδεχομένως για όλα τα άλλα ανώτερα φυτά (Eskew et al., 1983). Το Ni είναι επίσης απαραίτητο για το κριθάρι (*Hordeum vulgare* L.).

Έχει αποδειχθεί ότι το νικέλιο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη ορισμένων μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη ενός γένους μικροφυκών *Oscillatoria* spp., καθώς και του βακτηριδίου *Alcaligenes eutrophus*, εξαρτάται από την παρουσία του Ni σε καθαρά υποστρώματα (Μήτσιος 2004). Επίσης, είναι απαραίτητο για την αύξηση των θαλάσσιων μικροφυκών που χρησιμοποιούν ουρία ως μόνη πηγή αζώτου (Oliverira et al., 1986). Πιθανώς, το Ni απαιτείται για τη σύνθεση και τη δραστηριότητα του ενζύμου ουρεάση σε αυτούς τους οργανισμούς.

Επιπρόσθετα, το νικέλιο είναι απαραίτητο για τα ζώα και μπορεί να διαδραματίσει ουσιαστικό ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Η διατροφή με πολύ μικρές συγκεντρώσεις Ni (π.χ. 40  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) μπορεί να προκαλέσει, μεταξύ άλλων, εξασθένηση του μεταβολισμού του σукκτιού, μειωμένη απορρόφηση σιδήρου και χαμηλή δράση πολλών ενζύμων (Kirchgessner et al., 1980).

Η έλλειψη νικελίου, ωστόσο, δεν παρουσιάζεται στα ζώα ή στους ανθρώπους, καθώς οι προσλήψεις είναι πολύ υψηλότερες από ότι στα πειράματα έλλειψης Ni. Η μέση ποσότητα Ni που προσλαμβάνεται από τους ανθρώπους κυμαίνεται μεταξύ 200 και 300  $\mu\text{g}\cdot\text{ημέρα}^{-1}$  (Clemente et al., 1977). Όταν η συγκέντρωση του Ni υπερβεί αυτές τις τιμές, είναι τοξικό στα φυτά και τα ζώα, όπως και τα άλλα μικροθρεπτικά στοιχεία. Τοξικό και καρκινογόνο για τους ανθρώπους μπορεί να γίνει σε περιπτώσεις έντονης έκθεσης, όπως σε χώρους εργασίας. Η ανθρώπινη έκθεση στο νικέλιο συμβαίνει κυρίως μέσω εισπνοής και κατάποσης.

Επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει ότι το νικέλιο και οι χημικές του ενώσεις είναι καρκινογόνες. Αυτό το γεγονός ενισχύεται από το υψηλό ποσοστό καρκίνου των πνευμόνων και του ρινικού συστήματος που παρουσίασε μεγάλος αριθμός εργατών σε ορυχεία και διυλιστήρια νικελίου (Denkhaus et al., 2002). Επίσης, σύμφωνα με τους Heidari et al. (2013), η υψηλή έκθεση των ανθρώπων σε Ni μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες στα νεφρά

καθώς και καρδιαγγειακές παθήσεις. Οι Morales - Futralan et al. (2011) προσθέτουν ότι η υψηλή πρόσληψη νικελίου μπορεί επίσης να προκαλέσει γενετικές ανωμαλίες και χρόνια βρογχίτιδα.

### 2.2.3: Γεωχημική προέλευση του νικελίου

Το νικέλιο απαντάται στο φλοιό της γης σε μέση συγκέντρωση  $75 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$  πετρώματος, ενώ είναι το 24<sup>ο</sup> αφθονότερο στοιχείο. Τα σιδηρόφιλα στοιχεία, όπως το Ni, το Cr και το Co, τείνουν να εμπλουτίσουν τα υπερβασικά πετρώματα. Η αποσάθρωση του αρχικού πετρώματος των λατεριτών (ομάδα ορυκτών που περιέχουν νικέλιο) αφήνει ένα πυκνό υπόλειμμα νικελίου και πυριτίου, από τα οποία διαμορφώνονται τα ορυκτά των πυριτικών αλάτων. Επίσης, τα περισσότερα από τα σημαντικά πετρώματα είναι σουλφίδια του Ni και εξάγονται από ορυχεία.

Η προέλευση του νικελίου ποικίλλει μεταξύ των διαφορετικών τύπων πετρωμάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό Ni περιέχεται στα υπερβασικά πετρώματα όπως ο περιδοτίτης, ο πυρόξενος και ο δουνίτης. Μετά τα υπερβασικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου παρατηρείται στα βασικά πετρώματα (γάββρος και βασάλτης) και τέλος στα ενδιάμεσα. Από τα πυριγενή ορυκτά, αυτά που είναι πλούσια σε σιδηρομαγνησιούχα και σουλφιδικά ορυκτά, είναι πλούσια και σε Ni (πυρόξενος, βιοτίτης, χλωρίτης). Στα παραπάνω ορυκτά ο Fe και το Mg αντικαθιστούνται από το Ni επειδή έχουν όμοιες ιοντικές ακτίνες. Τα όξινα πυριγενή ορυκτά, τέλος, περιέχουν μικρότερες συγκεντρώσεις νικελίου από ότι τα πυριγενή, ενώ τα αλκαλικά και τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν ιδιαίτερα χαμηλά ποσά Ni (Μήτσιος, 2004). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της συγκέντρωσης του Ni σε διάφορους τύπους πετρωμάτων.

**Πίνακας 3:** Συγκεντρώσεις Ni σε διάφορους τύπους πετρωμάτων (Μήτσιος, 2004).

| Πετρώματα                         | Μέση τιμή (mg Ni/kg πετρώματος) | Διακύμανση |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------|
| Υπερβασικά πυριγενή               | 2000                            | 270-3600   |
| Βασικά πυριγενή                   | 140                             | 45-410     |
| Γρανιτικά πυριγενή                | 8                               | 2-20       |
| Αργιλικόι σχιστόλιθοι και άργιλοι | 68                              | 20-250     |
| Μαύροι αργιλικόι σχιστόλιθοι      | 50                              | 10-500     |
| Ασβεστόλιθοι                      | 20                              | -          |
| Ψαμμίτες                          | 2                               | -          |

## 2.2.4: Προέλευση νικελίου στα εδάφη

### **2.2.4.1: Νικέλιο στο έδαφος και στο μητρικό υλικό**

Η περιεκτικότητα ενός εδάφους σε νικέλιο (Ni) εξαρτάται πολύ από τη φύση του μητρικού υλικού. Συγκεκριμένα, εδάφη που περιέχουν σερπεντίνη, μπορεί να περιέχουν 100 - 7000 mg Ni·kg<sup>-1</sup>, όπως επίσης και μεγάλες συγκεντρώσεις Cr, Mg και Fe, αλλά μικρές συγκεντρώσεις Ca και Si. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του Ni σε τέτοια εδάφη, όμως, μπορεί να προκαλέσουν μη ικανοποιητική ανάπτυξη των φυτών, αφού το Ni παρουσία των ιόντων Cr και Co, είναι τοξικό.

Όσον αφορά τη μέση τιμή συγκέντρωσης του νικελίου στα εδάφη, οι Ure et al. (1982) αναφέρουν ότι είναι ίση με 34 mg Ni·kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους. Επιπλέον, τα βαριά πηλώδη, αμμώδη και τυρφώδη εδάφη περιέχουν μικρότερη της μέσης ποσότητα Ni, ενώ τα εδάφη που είναι πλούσια σε άργιλο περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα από τη μέση συγκέντρωση του στοιχείου στα εδάφη.

Σχετικά με την κατανομή του νικελίου, ανάλογα με την προέλευση του εδάφους και την πορεία των εδαφογενετικών διαδικασιών, το επιφανειακό έδαφος ή το υπέδαφος μπορεί να είναι εμπλουτισμένα με Ni, αλλά μπορεί και να έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις νικελίου. Ενώ σε κάποια εδάφη μπορεί να υπάρχει συσσώρευση του Ni (όπως και του Fe και του Mn) στο Β ορίζοντα ως μικτά οξείδια, σε κάποια άλλα το Ni μπορεί να σταθεροποιηθεί στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους ως σύμπλοκο με χούμο (Μήτσιος, 2004).

### **2.2.4.2: Λιπάσματα και φυτοφάρμακα**

Τα ζωικά απεκρίσματα περιέχουν λιγότερο Ni από ότι Zn και Cu. Επίσης, το νικέλιο δεν χρησιμοποιείται στα φυτοφάρμακα, ενώ οι συγκεντρώσεις του νικελίου σε λίγα φωσφορικά άλατα, ασβεστόλιθους και λιπάσματα είναι μεγαλύτερες από τις ήδη υπάρχουσες στο έδαφος. Άρα, η λίπανση των καλλιεργειών δεν προκαλεί κινδύνους ρύπανσης των εδαφών από νικέλιο (Μήτσιος, 2004).

### **2.2.4.3: Ατμοσφαιρική απόθεση**

Η καύση καυσίμων και υπολειμμάτων πετρελαίου αποτελούν τις κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές νικελίου στο περιβάλλον. Οι κυριότερες φυσικές πηγές Ni στην ατμόσφαιρα είναι οι δασικές πυρκαγιές, η μετεωρική σκόνη, η ηφαιστειακή δραστηριότητα και τα μόρια της θάλασσας. Η βλάστηση προκαλεί μικρές βιογονικές εκπομπές. Παρά την μεγάλη έκταση των φυσικών πηγών, περισσότερο από 80% των εκπομπών νικελίου είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

Συγκεκριμένα, η προσθήκη του νικελίου στα εδάφη οφείλεται κυρίως στην απόθεση αποβλήτων σε αυτά. Από την άλλη, τα μέταλλα που προέρχονται από τα απόβλητα πιθανώς να κατανέμονται λιγότερο ομοιόμορφα στο έδαφος και πιο πυκνά, σε σχέση με αυτά που προέρχονται από την ατμόσφαιρα. Η απόθεση των μετάλλων αυτών από την ατμόσφαιρα είναι υγρή ή ξηρή. Οι ενώσεις του νικελίου στα εδάφη είναι πιθανώς οξειδία του Ni και θειικά άλατα.

### **2.2.4.4: Ιλύς βιολογικού καθαρισμού**

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων, τα μέταλλα από τις φυσικές, οικιακές και βιομηχανικές πηγές συγκεντρώνονται στο οργανικό υπόλειμμα. Επίσης, το νικέλιο βρίσκεται σε πολλά οικιακά προϊόντα καθαρισμού, όπως σαπούνι, κονιορτοποιημένα απορρυπαντικά και κονιορτοποιημένη χλωρίνη. Όταν χρησιμοποιείται ιλύς από βιολογικό καθαρισμό, πολλά μέταλλα συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Ανάμεσα σε αυτά, το Ni συσσωρεύεται παγκοσμίως σε ποσότητες  $5 - 22 \cdot 10^3$  t, (Nriagu et al., 1988).



Προκειμένου να υπάρξει σε βάθος ρύπανση του εδάφους με νικέλιο θα πρέπει να ενσωματωθεί η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού σε ένα ορισμένο βάθος, αλλά και να υπάρχουν ρωγμές ή κανάλια στο έδαφος κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της υγρής ιλύος.

Στην Ελλάδα, έχουν καθοριστεί οριακές τιμές για τη συγκέντρωση του νικελίου στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που εφαρμόζεται στη γεωργία. Αυτές κυμαίνονται από 300 έως 400 mg · kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας ιλύος, σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7 (Μήτσιος, 2004).

### 2.2.5: Άλλες πηγές νικελίου

Η μεγαλύτερη πηγή εισροής του νικελίου στα εδάφη είναι η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας (Nriagu et al., 1988). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Ni στον άνθρακα και στην ιπτάμενη τέφρα. Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να περιέχει μικρό φορτίο νικελίου και δεν προσλαμβάνεται από τα φυτά σε σημαντικές ποσότητες, σε αντίθεση με το νικέλιο που προέρχεται από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού.

**Πίνακας 4:** Συγκέντρωση Ni στο γαιάνθρακα και σε ιπτάμενες τέφρες (Μήτσιος, 2004).

|                            | Ni (mg · kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|-----------------------------|
| Γαιάνθρακας-ιπτάμενη τέφρα | 15                          |
| Ασφαλτώδης                 | 11                          |
| Υπασφαλτώδης               | 1,8                         |
| Λιγνίτης                   | 13                          |

Οι εκπομπές του νικελίου από τα χυτήρια προκαλούν την μεγάλη αύξηση του νικελίου στο έδαφος. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ποσότητες του Ni της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του ύδατος, σε παγκόσμιο επίπεδο, προκειμένου να συγκριθούν οι τιμές εισροής του νικελίου στο έδαφος με τις αντίστοιχες στην ατμόσφαιρα και τα ύδατα.

**Πίνακας 5:** Εκτιμώμενες τιμές Ni στην ατμόσφαιρα, το ύδωρ και το έδαφος σε παγκόσμια βάση (Μήτσιοι, 2004).

|            | Ni ( $10^3 \text{ t} \cdot \text{χρόνο}^{-1}$ ) |
|------------|---|
| Ατμόσφαιρα | 56  |
| Ύδωρ       | 113   |
| Έδαφος     | 325   |

### 2.2.6: Χημική συμπεριφορά του νικελίου στο έδαφος

Η χημεία του νικελίου στο έδαφος βασίζεται στο δισθενές μεταλλικό ιόν  $\text{Ni}^{2+}$  και είναι αρκετά απλή. Το νικέλιο είναι περισσότερο διαλυτό σε χαμηλές τιμές pH. Βάσει των προτύπων της θερμοδυναμικής σταθερότητας, η μορφή  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  του νικελίου είναι η πιθανότερη στερεά φάση του που μπορεί να κατακρημνιστεί στα εδάφη. Τα σουλφίδια του Ni μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα, όταν το εδαφικό περιβάλλον είναι όξινο και αναγωγικό. Σε οξειδωτικές συνθήκες και όξινα εδάφη, προβλέπεται ότι τα κύρια χημικά είδη του νικελίου είναι το  $\text{Ni}^{2+}$ , το  $\text{NiSO}_4^0$ , το  $\text{NiHCO}_3^+$  και οργανικά σύμπλοκα. Σε αλκαλικά εδάφη αναμένονται τα  $\text{NiCO}_3^0$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  και  $\text{NiB(OH)}_4^+$ .

Για τον καθορισμό των μορφών των μετάλλων στο έδαφος έχουν χρησιμοποιηθεί οι διαδοχικές εκχυλίσεις με χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Έτσι προέκυψε ότι πάνω από το 50% του Ni στα εδάφη σχετίζεται με το υπολειμματικό κλάσμα (διαλυτό HF και  $\text{HClO}_4$ ). Στην περιοχή του 20% το κλάσμα των οξειδίων του Fe και του Mn αποτελεί μεγάλο μέρος, ενώ το υπόλοιπο αντιδρά με το κλάσμα των ανθρακικών αλάτων. Τέλος, μια μικρή μόνο αναλογία απαντάται στα ανταλλάξιμα και οργανικά κλάσματα.

Στα εδάφη που εφαρμόζεται ιλύς βιολογικού καθαρισμού, το οργανικό κλάσμα είναι μεγαλύτερης σημασίας, σύμφωνα με τους Dudley et al. (1986). Όσον αφορά τα αργιλικά ορυκτά και τα οξείδια του σιδήρου, φαίνεται ότι το νικέλιο είναι σταθερά απορροφούμενο από αυτά. Επίσης, το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την κατανομή του Ni μεταξύ της στερεάς φάσης του εδάφους και του εδαφικού διαλύματος. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και τα ποσά των ένυδρων οξειδίων του Fe και του Mn, από την άλλη, είναι δευτερεύουσας σημασίας (Anderson et al., 1988).

Όσον αφορά στην κινητικότητα του νικελίου στα εδάφη, έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνεται με τη μείωση του pH και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Έχει παρατηρηθεί ότι το νικέλιο παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα εκχύλισης σε εδάφη που έχει εφαρμοστεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού, σε σχέση με εδάφη που δεν έχει εφαρμοστεί. Επίσης, στα εδάφη που έχει εφαρμοστεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού, υπάρχει μια γενική μετατόπιση του Ni στις διαλυτές μορφές. Έτσι, το υπολειμματικό κλάσμα μειώνεται, ενώ αυτό που εκχυλίζεται με ηπιότερα αντιδραστήρια αυξάνεται (Μήτσιος, 2004).

Τέλος, στα εδάφη όπου έχει χρησιμοποιηθεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού, δεν παρατηρείται έκπλυση των μετάλλων κάτω από τη ζώνη ενσωμάτωσης της ιλύος.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ**

### **ΥΛΙΚΩΝ**

#### ***3.1: Μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών από βαρέα μέταλλα***

Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα, ιδιαίτερα σε αγροτικές περιοχές. Απειλεί σοβαρά την υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών. Συνεπώς, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι κίνδυνοι που προκύπτουν από τα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη.

Αρκετές μέθοδοι αποκατάστασης, μεταξύ των οποίων και φυσικές, χημικές, βιολογικές και μηχανικές τεχνικές, χρησιμοποιούν διαδικασίες ακινητοποίησης και εξαγωγής προκειμένου να αφαιρέσουν τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος. Οι περισσότερες τεχνικές, ωστόσο, έχουν υψηλό κόστος και είναι χρονοβόρες (Dermont et al., 2008). Οι *in situ* μέθοδοι χημικής σταθεροποίησης, από την άλλη, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό κόστος και ακινητοποιούν αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα, μειώνοντας τη βιοδιαθεσιμότητά τους στα εδάφη. Επίσης, οι Dermont et al, (2008) μελέτησαν και *ex situ* (τεχνικές “soil washing”) προκειμένου να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από τα εδάφη. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν φυσικές, χημικές διαδικασίες, καθώς και συνδυασμό αυτών. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι και αυτές οι μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη παρουσιάζουν σημαντικά οφέλη.

Η προσθήκη οργανικών υλικών σε εδάφη που είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα είναι μια αποτελεσματική μέθοδος χημικής σταθεροποίησης των μετάλλων. Αυτό προκύπτει μέσω των διαδικασιών προσρόφησης, ανταλλαγής κατιόντων, συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης από εξωγενή οργανικά υλικά.

Τα κύρια κλάσματα της οργανικής ουσίας είναι: οι χουμικές ενώσεις (μεταξύ των οποίων και η υδατοδιαλυτή οργανική ουσία), τα χουμικά οξέα και τα φουλβικά οξέα. Τα παραπάνω παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, όπως απέδειξαν οι Shuman et al. (2002) και Taria et al. (2010), λόγω της ισχυρής αντίδρασής τους με τους ρυπαντές αλλά και με τις επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους. Αυτό χαρακτηρίζει την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των οργανικών αλλά και των ανόργανων ρυπαντών (Wang et al., 2009; Asada et al., 2011; Zhang et al., 2011).

Ιδανικά οργανικά υλικά για αυτό το σκοπό είναι τα κομπόστ από φυτικά υπολείμματα, όπως φλοιοί, φύλλα, μανιτάρια και γρασίδι, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σε βαρέα μέταλλα και των υψηλών επιπέδων τους σε άνθρακα και άζωτο. Συγκεκριμένα, η προσθήκη τέτοιων κομπόστ αυξάνει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα εδάφη (Hsu et al., 2012).

### **3.2: Εφαρμογή οργανικών υλικών**

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες που αφορούν την εφαρμογή οργανικών υλικών σε εδάφη που είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα, οι Van Herwijnen et al. (2007) μελέτησαν την εφαρμογή κομπόστ από φυτικά υπολείμματα σε έδαφος από χυτήριο ψευδαργύρου, το οποίο ήταν ρυπασμένο με Cd και Zn. Παρατήρησαν ότι το κομπόστ μείωσε την έκλυση του Cd και του Zn στο έδαφος κατά 48%.

Μια άλλη μελέτη που διεξήχθη από τους Bolan et al. (2003) περιλάμβανε την εφαρμογή βιοστερεών σε επιβαρυμένα με Cu και Cr<sup>6+</sup> εδάφη στη Νέα Ζηλανδία. Παρατηρήθηκε ότι οι μεταχειρίσεις με οργανικά υλικά είναι αποτελεσματικές στη μείωση της διαθεσιμότητας του Cu και Cr<sup>6+</sup> στα φυτά. Αυτό συμβαίνει λόγω του σχηματισμού οργανομεταλλικών συμπλόκων και του περιορισμού αυτών σε ακίνητες μορφές.

Επιπλέον, οι Chen et al. (2010) πρόσθεσαν κομπόστ από κοπριά πουλερικών σε ένα έδαφος της τάξης των Alfisols από άγρονη γεωργική περιοχή, η οποία περιείχε κάδμιο (Cd). Αυτοί απέδειξαν ότι η εφαρμογή κομπόστ από κοπριά πουλερικών μετασχημάτισε το 47,8 – 69,8% του υδατοδιαλυτού/ανταλλάξιμου Cd, το οποίο υπήρχε στο συνδεδεμένο με την οργανική ουσία κλάσμα του εδάφους. Συνεπών, η πρόσληψη του Cd από τα φυτά μειώθηκε κατά 56,2 – 62,5% σε σύγκριση με το μάρτυρα.

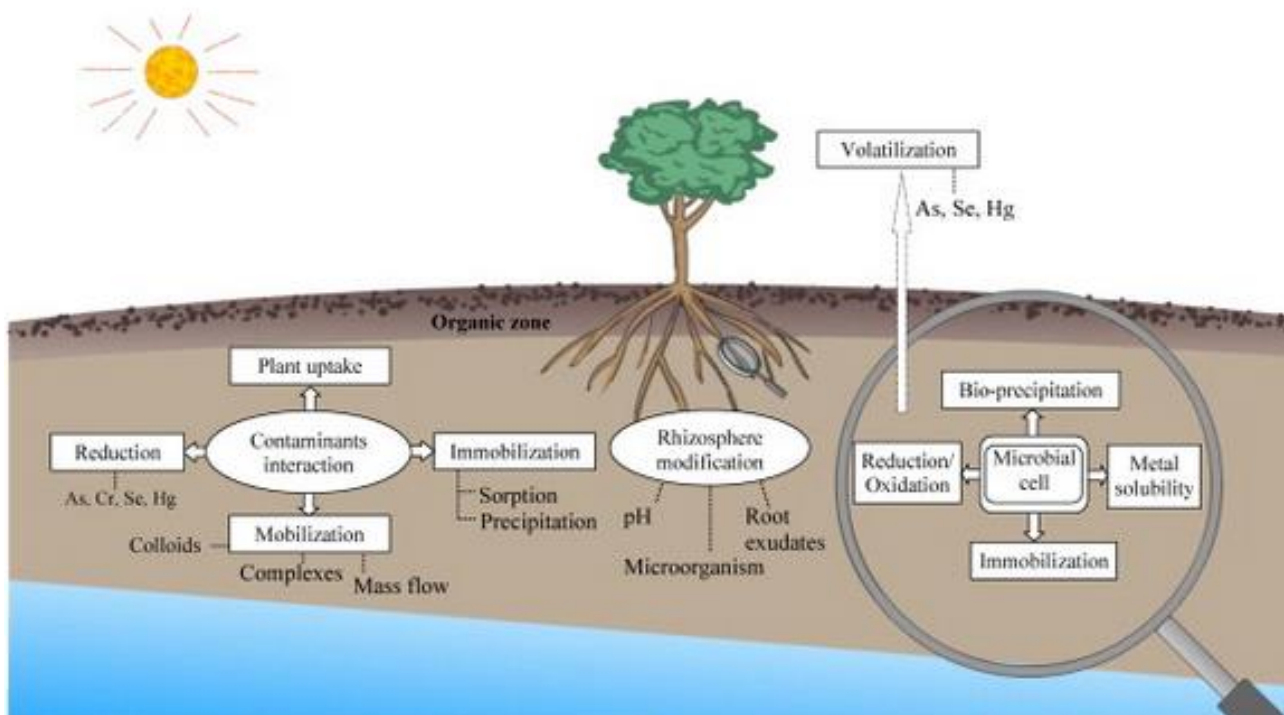
Μια άλλη μελέτη στο ίδιο αντικείμενο έγινε από τους Shukla et al. (2006) οι οποίοι εφάρμοσαν ίνες κοκοφοίνικα ως οργανικό υλικό σε υδατικό διάλυμα, προκειμένου να προσροφηθούν το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Αυτοί παρατήρησαν ότι η τροποποίηση των ινών μέσω της οξειδωσής τους από H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προκάλεσε αύξηση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων.

Λοιπές μελέτες της εφαρμογής οργανικών υλικών σε ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη περιλαμβάνουν:

- ✓ Την εφαρμογή ιών κάνναβης σε υδατικό διάλυμα, για την προσρόφηση Pb, Cd και Zn (Pejic et al., 2009).
- ✓ Την εφαρμογή αποβλήτων πυρηνόξυλων σε υδατικό διάλυμα για την προσρόφηση των Pb, Ni, Cu και Cd (Fiol et al., 2006).
- ✓ Την εφαρμογή κομπόστ από φυτικά υπολείμματα και κομπόστ που προήλθε από αστικά απόβλητα σε ισχυρά όξινο, αργιλοπηλώδες έδαφος. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη μελέτη προερχόταν από ορυχείο και ήταν ρυπασμένο με As, Cu, Pb και Zn (Farrel et al., 2010).
- ✓ Την εφαρμογή οργανικών λιπασμάτων σε έδαφος ρυπασμένο με Mn, Cr και Ni, προερχόμενο από την περιοχή του Μπαγκλαντές (Chamon et al., 2005).
- ✓ Την εφαρμογή κομπόστ από ίνες κοκοφοίνικα και από φυτικά υπολείμματα και φλοιούς δέντρων σε ρυπασμένα με Pb, Cu και Zn απόβλητα ορυχείου (Nwachukwo et al., 2009).

### ***3.3: Μηχανισμοί ενισχυμένης βιοπροσρόφησης των βαρέων μετάλλων από οργανικά υλικά***

Τα οργανικά υλικά ενισχύουν τη βιολογική προσρόφηση των βαρέων μετάλλων μέσω πολλών διαδικασιών. Αυτές περιλαμβάνουν την ακινητοποίηση (immobilization), την αναγωγή (reduction), την εξαέρωση (volatilization) και την τροποποίηση μέσω της ριζόσφαιρας (rhizosphere modification), όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1). Οι παραπάνω διαδικασίες επεξηγούνται ως εξής (Park et al., 2011):



**Σχήμα 1:** Ο ρόλος των οργανικών υλικών στη ρύθμιση των διαδικασιών βιολογικής προσρόφησης, οι οποίες περιλαμβάνουν την ακινητοποίηση, την αναγωγή, την εξαέρωση και την τροποποίηση μέσω της ριζόσφαιρας (Park et al., 2011).

**1. Ακινητοποίηση:** Έχει αποδειχτεί ότι η προσθήκη οργανικών υλικών σε εδάφη αυξάνει την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων μέσω αντιδράσεων προσρόφησης. Η συγκράτηση αυτή των βαρέων μετάλλων στα οργανικά υλικά αποδίδεται στην αύξηση του επιφανειακού φορτίου και στη δημιουργία δεσμών (σύμπλοκα) των μετάλλων με την οργανική ουσία.

**2. Αναγωγή:** Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα υπόκεινται σε αβιοτικής και βιοτικής φύσεως αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Αυτές οι αντιδράσεις επηρεάζουν τη βιοχημική τους συμπεριφορά. Τα οργανικά υλικά παίζουν ζωτικό ρόλο στην αναγωγή, ειδικά αυτών των βαρέων μετάλλων, με το να παρέχουν πηγή ηλεκτρονίων καθώς και οργανικό υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς.

**3. Εξαέρωση:** Η πλειοψηφία των βαρέων μετάλλων δεν μπορεί να εξαερωθεί από το έδαφος ή το νερό. Ωστόσο, το As, ο Hg και το Se μπορούν να εξαερωθούν μέσω αντιδράσεων αναγωγής και μεθυλίωσης. Για παράδειγμα, η βακτηριδιακή αναγωγή του Hg(II) προκαλεί, ως γνωστόν, το αέριο Hg(0) το οποίο μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα. Αντίστοιχα, η βιολογική μεθυλίωση είναι αποτελεσματική στην παραγωγή πτητικών ενώσεων (alkylarsines), οι οποίες μπορούν πολύ εύκολα να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα.

**4. Τροποποίηση μέσω της ριζόσφαιρας:** Τα οργανικά υλικά έχουν αποδειχτεί ότι επηρεάζουν τα χημικά (π.χ. το pH, τα οργανικά οξέα και τη σύνθεση του εδαφικού διαλύματος) και βιολογικά (π.χ. μικροβιακή κοινότητα) χαρακτηριστικά του εδάφους. Ομοίως, έχει αναγνωριστεί ευρέως ότι η ριζόσφαιρα αποτελεί ένα τροποποιημένο μικροβιολογικό και χημικό περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης των φυτών, του εδάφους και των μικροοργανισμών. Οι αλλαγές, επομένως, στη χημεία του εδάφους λόγω των οργανικών υλικών και της ανάπτυξης των φυτών, μπορούν να επηρεάσουν το μετασχηματισμό, την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.

**4 α. pH:** Η προσθήκη οργανικών υλικών, όπως βιοστερεά και λιπάσματα, συχνά μειώνει το pH της ριζόσφαιρας των εδαφών. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε ένα συνδυασμό μηχανισμών, οι οποίοι περιλαμβάνουν:

- i. Την ισορροπία ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων
- ii. Την απελευθέρωση οργανικών ενώσεων (π.χ. κιτρικό, οξαλικό, προπανικό, βιτρικό)
- iii. Τις εκκρίσεις και την αναπνοή των ριζών
- iv. Τις οξειδοαναγωγικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν αλλαγές στην κατάσταση οξείδωσης του Fe, του Mn και του N και καταναλώνουν ή παράγουν H<sup>+</sup>



**4 β. Οργανικά οξέα:** Το ριζικό σύστημα των φυτών αποδίδει στο περιβάλλον οργανικές ενώσεις (όπως υδατάνθρακες, καρβοξυλικά οξέα και αμινοξέα) και θρεπτικά στοιχεία. Οι οργανικές αυτές ενώσεις προσελκύουν μικροοργανισμούς στις ρίζες των φυτών. Είναι έτσι υπεύθυνες για την επιπλέον μικροβιακή ανάπτυξη στη ριζόσφαιρα.

**4 γ. Μικροβιακή κοινότητα:** Εφόσον υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ της μικροβιακής κοινότητας και των ριζών των φυτών, τα φυτά, ως αποτέλεσμα, επιλέγουν τα είδη των μικροβιακών κοινοτήτων τα οποία είναι ωφέλιμα προς αυτά.

Πρόσφατες επιστημονικές έρευνες υποδεικνύουν ότι οι διαλυτές συγκεντρώσεις του Cu, του Zn και του Pb είναι υψηλότερες σε εδάφη που καλλιεργούνται από ότι σε μη καλλιεργούμενα εδάφη. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με τη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων μεταξύ αυτών των στοιχείων και οργανικών ενώσεων που εκκρίνονται από αναπτυσσόμενες ρίζες και/είτε μικροβιακούς πληθυσμούς.

Επιπλέον, η προσθήκη οργανικών υλικών έχει αναφερθεί ότι ενισχύει τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών. Η εφαρμογή εύρους οργανικών υλικών (βιοστερεά, κομπόστ από μανιτάρια, κομπόστ από φυτικά υπολείμματα) μείωσε την πυκνότητα του εδαφικού διαλύματος, ενώ αύξησε το μεσοπορώδες, την υδατοϊκανότητα και την υδατική συγκράτηση. Η προσθήκη αυτών των οργανικών υλικών αύξησε τον διαλυτό οργανικό άνθρακα, τον άνθρακα της μικροβιακής βιομάζας, την αναπνοή των μικροοργανισμών και τη δραστηριότητα των εξής ενζύμων:  $\beta$ -glucosidase, L-asparaginase και alkali-phosphatase.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

### **4.1: Γενικά**

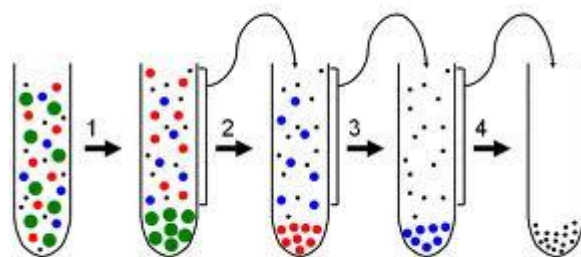
Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να επιτευχθεί είτε με ένα αντιδραστήριο, είτε μέσω διαδοχικών εκχυλίσεων. Ο αριθμός των διαθέσιμων τεχνικών εκχύλισης που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία 30 χρόνια θέτει το ερώτημα ποια τεχνική είναι η προτιμότερη. Επιπλέον, η μη εκλεκτικότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, ο χειρισμός του ιζήματος πριν την εξαγωγή, ο λόγος ιζήματος - αντιδραστηρίου, καθώς και η έκταση της εκχύλισης, επηρεάζουν τα δεδομένα που προκύπτουν από τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Θα μπορούσαν, μάλιστα, να οδηγήσουν σε ασαφή αποτελέσματα, ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί η ίδια μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε από τους Tessier et al. είναι γενικά αποδεκτή ως το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πρωτόκολλο, και ακολουθείται από την μέθοδο BCR (Community Bureau of Reference) (Zimmerman et al., 2010).

### **4.2: Μέθοδοι Διαδοχικής Εκχύλισης**

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και κατ' επέκταση η πιθανή τοξικότητα που μπορεί να επιφέρουν, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική τους μορφή ή και τη δέσμευσή τους από τις διάφορες φάσεις του εδάφους (Rao et al, 2010). Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο έδαφος δε δίνει επαρκείς πληροφορίες για την κινητικότητά τους. Τα μεταλλικά κατιόντα στα εδάφη μπορεί να είναι παρόντα σε διαφορετικές φυσικοχημικές μορφές, ως απλά ή σύνθετα ιόντα, ως εύκολα ανταλλάξιμα, ως οργανικά δεσμευμένα, ως ιόντα στους κρυστάλλους πρωτογενών ορυκτών κ.α. (Žembergová et al., 2006).

Προκειμένου να αξιολογηθούν οι χημικές μορφές των βαρέων μετάλλων στα εδάφη χρησιμοποιούνται οι τεχνικές εκχύλισης σε απλή ή διαδοχική μορφή. Στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων, μια σειρά αντιδραστηρίων χρησιμοποιείται για να απομονώσει τις φάσεις των μετάλλων σε μια καθορισμένη αλληλουχία. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις αποτελούν πλέον μια καθιερωμένη μέθοδο για την εκτίμηση της κλασμάτωσης βαρέων μετάλλων σε εδάφη (Mossop et al., 2003 ; Thomas et al., 1994).

Οι Μέθοδοι Διαδοχικής Εκχύλισης παρέχουν πληροφορίες για την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα που παρουσιάζουν τα βαρέα μέταλλα στα εδαφικά κλάσματα. Πολλές από αυτές βασίζονται στη μέθοδο 5 σταδίων του Tessier ή σε τροποποιήσεις αυτής. Άλλοι τρόποι περιλαμβάνουν μια εκχύλιση με ή χωρίς προοδευτική προσθήκη οξέων (Thomas et al., 1994 ; Rao et al, 2010). Στην περίπτωση της προοδευτικής προσθήκης αντιδραστηρίων, το εδαφικό δείγμα μεταχειρίζεται με μια σειρά από αντιδραστήρια τα οποία έχουν επιλεγεί για την ικανότητά τους να αντιδρούν με διαφορετικά κλάσματα του εδάφους και να απελευθερώνουν τα συνδεδεμένα σε αυτά βαρέα μέταλλα. Εξαιτίας της έλλειψης εναλλακτικών μεθόδων για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων στα εδαφικά κλάσματα έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα χρησιμοποιούμενων Μεθόδων Διαδοχικής Εκχύλισης (Mossop et al., 2003). Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2) δίνεται μια απλουστευμένη αναπαράσταση της γενικής αρχής των μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης. Σε κάθε στάδιο, δηλαδή, προστίθεται ένα εκχυλιστικό, το οποίο έχει επιλεγεί διότι εκχυλίζει μόνο συγκεκριμένες μορφές των στοιχείων.



**Σχήμα 2:** Σχηματική απεικόνιση μιας εκλεκτικής διαδοχικής εκχύλισης

Η θεωρία γύρω από τις Μεθόδους Διαδοχικής Εκχύλισης είναι ότι τα πιο ευκίνητα μέταλλα απομακρύνονται από το πρώτο κλάσμα (ανταλλάξιμο κλάσμα) και έπειτα συνεχίζεται η διαδικασία μειούμενης της κινητικότητας των μετάλλων. Όλες οι Μέθοδοι Διαδοχικής Εκχύλισης διευκολύνουν την κλασμάτωση και περιλαμβάνουν τα εξής στάδια (Zimmerman et al., 2010):

- Ανταλλάξιμο κλάσμα
- Κλάσμα εκχυλίσσιμο υπό όξινες συνθήκες (ασθενώς προσροφημένο)

- Κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξείδια του Fe και του Mn
- Κλάσμα συνδεδεμένο με την οργανική ουσία
- Ισχυρά δεσμευμένο (υπολειμματικό) κλάσμα

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην μέθοδο της Τροποποιημένης BCR, το ανταλλάξιμο και το εκχυλίσσιμο υπό όξινες συνθήκες κλάσμα αποτελούν ένα ενιαίο κλάσμα, το 1<sup>ο</sup> (ανταλλάξιμο).

Όπως είναι γνωστό, δεν είναι όλα τα εδαφικά κλάσματα εξίσου σημαντικά για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα, τα μέταλλα που συναντώνται στο υπολειπόμενο κλάσμα δεν είναι δυνατό να απελευθερωθούν κατά την εδαφική αποσάθρωση. Αντίθετα, τα μέταλλα που συναντώνται στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι αρκετά ευκίνητα και βιοδιαθέσιμα στα φυτά (Rao et al., 2010). Τα βαρέα μέταλλα των ανθρωπογενών πηγών τείνουν να περιορίζονται στα 4 πρώτα κλάσματα, ενώ τα μέταλλα του υπολειπόμενου κλάσματος προέρχονται από το μητρικό υλικό. Οι πιο κοινές Μέθοδοι Διαδοχικής Εκχύλισης είναι οι παρακάτω (Zimmerman et al., 2010):

- Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)
- Μέθοδος του Maiz (Maiz et al., 2000)
- Μέθοδος Galán (Zimmerman et al., 2010)
- Μέθοδος της Geological Society of Canada (Benitez et al., 1999)
- Μέθοδος BCR (Community Bureau of Reference) (Zimmerman et al., 2010)

### 4.3: Η τροποποιημένη BCR

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται η τροποποιημένη BCR. Η τροποποιημένη αυτή εκδοχή της διαδικασίας 3 σταδίων που προτάθηκε και επικυρώθηκε από την BCR (Community Bureau of Reference) παρουσιάζει σημαντικές προοπτικές για να γίνει αποδεκτή ως η πρότυπη μέθοδος κλασμάτωσης βαρέων μετάλλων (Sahuquillo et al., 1999; Rauret, 1998; Pueyo et al., 2008).

Κατά τη διάρκεια της χρήσης της μεθόδου BCR για την πιστοποίηση του εδάφους αναφοράς (reference material) BCR CRM 601 παρουσιάστηκαν σημαντικές ανομοιογένειες στα εργαστηριακά αποτελέσματα, συγκεκριμένα στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της μεθόδου. Αυτό περιόρισε σημαντικά τον αριθμό των στοιχείων που θα μπορούσαν να υπολογιστούν με ακρίβεια με τη μέθοδο. Η μελέτη που διεξήχθη στη συνέχεια, η οποία χρησιμοποίησε το έδαφος αναφοράς CRM 601 ως υπόστρωμα οδήγησε στην ανάπτυξη της τροποποιημένης BCR. Σε αυτό το πρωτόκολλο χρησιμοποιείται υψηλότερη συγκέντρωση υδροξυλαμίνης και χαμηλότερη τιμή pH από την αρχική μέθοδο BCR. Έτσι βελτιστοποιήθηκε η διαλυτότητα και η απόδοση των στοιχείων στο 2<sup>ο</sup> βήμα της μεθόδου (Mossop et al., 2003). Τα στάδια της μεθόδου BCR και της τροποποιημένης BCR παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 6:** Η διαδικασία της αρχικής και της τροποποιημένης μεθόδου BCR (Mossop et al., 2003).

| Βήμα | Κλάσμα        | Στοχευόμενες φάσεις                           | BCR   | Τροποποιημένη BCR   |
|------|---------------|---|---|---|
| 1ο   | Ανταλλάξιμο   | Διαλυτά είδη                                  | 0,11 mol·l <sup>-1</sup> οξικό οξύ  | 0,11 mol·l <sup>-1</sup> οξικό οξύ  |
| 2ο   | Αναγώγιμο     | Υδροξείδια του Fe και του Mn                  | 0,1 mol·l <sup>-1</sup> υδροξυλαμίνη σε pH 2  | 0,5 mol·l <sup>-1</sup> υδροξυλαμίνη σε pH 1,5  |
| 3ο   | Οξειδώσιμο    | Οργανική ουσία                                | Υπεροξείδιο του υδρογόνου ακολουθούμενο από 1 mol·l <sup>-1</sup> οξικό αμμώνιο σε pH 2 | Υπεροξείδιο του υδρογόνου ακολουθούμενο από 1 mol·l <sup>-1</sup> οξικό αμμώνιο σε pH 2 |
| 4ο*  | Υπολειμματικό | Εναπομείναντα, μη πυριτικά δεσμευμένα μέταλλα | Aqua Regia  | Aqua Regia  |

\*: Παρά το γεγονός ότι δεν ήταν μέρος της αρχικής μεθόδου, η προσθήκη του υπολειπόμενου σταδίου είναι χρήσιμη για τον ποιοτικό έλεγχο της διαδικασίας, διότι το άθροισμα των βημάτων 1-4 μπορεί να συγκριθεί με το αποτέλεσμα μιας ξεχωριστής μεταχείρισης με aqua regia.

Στην τροποποιημένη εκδοχή της μεθόδου BCR το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται σε κάθε στάδιο έχει σκοπό να απελευθερώσει μέταλλα που συγκρατούνται σε συγκεκριμένα κλάσματα του εδάφους, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 6. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια της ευρωπαϊκής ένωσης προκειμένου να βελτιωθεί η δυνατότητα αναπαραγωγής αποτελεσμάτων μεταξύ των εργαστηρίων (Žembergová et al., 2006).

Πολλά από τα εργαστήρια που χρησιμοποιούν την τροποποιημένη BCR, την εφαρμόζουν παράλληλα και σε εδάφη αναφοράς (BCR-601, BCR-701, BCR-483) με σκοπό να ελέγξουν και να διασφαλίσουν την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Η τροποποιημένη BCR, επομένως, αποτελεί μια καλή επιλογή για την ανάλυση ρυπασμένων εδαφών. Τα δεδομένα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της κινητικότητας των μετάλλων στα εδάφη (Pueyo et al., 2008). Σύμφωνα με τους Rao et al. (2010), η τροποποιημένη BCR έχει καλύτερα αποτελέσματα και ακρίβεια από τις περισσότερες Μεθόδους Διαδοχικής Εκχύλισης. Επιπλέον, η προσθήκη του 4<sup>ου</sup> βήματος δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της ποιότητας της μεθόδου.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

### **5.1: Έδαφος**

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα προέρχεται από την περιοχή της Λάρισας. Αφού αεροξηράνθηκε, πέρασε μέσα από κόσκινο των 0,5 χιλιοστών (mm).

### **5.2: Παρασκευή διαλυμάτων**

#### **5.2.1: Διαλύματα για τη μέτρηση της μικροβιακής δραστηριότητας**

- Υδροξείδιο του νατρίου, 0,3M και 1M.
- Διάλυμα υδροχλωρικού οξέως, 0,1M και 0,5M.
- Χλωριούχο βάριο, 2M. Παρασκευάζεται με διάλυση 488g χλωριούχου βαρίου ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) σε 1000ml νερού.
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης, ο οποίος παρασκευάζεται με διάλυση 1g φαινολοφθαλεΐνης σε 100ml αλκοόλης.

#### **5.2.2: Διαλύματα ρύπανσης**

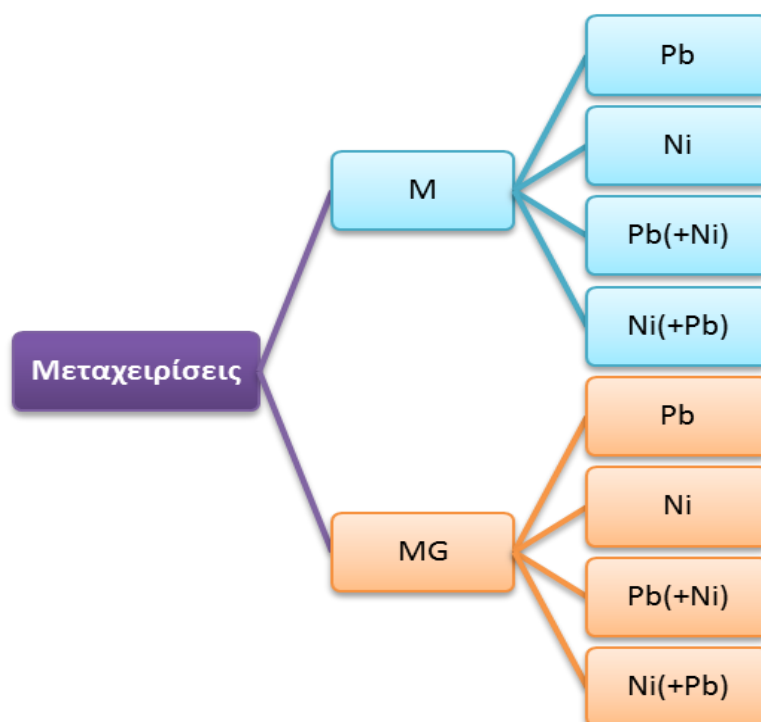
- Διάλυμα νιτρικού μολύβδου  $\{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}$ .
- Διάλυμα νιτρικού νικελίου  $\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ .
- Διάλυμα γλυκόζης το οποίο παρασκευάστηκε διαλύοντας σε νερό κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης έτσι ώστε να αντιστοιχεί σε συγκέντρωση  $4 \text{ mg C}\cdot\text{gr}^{-1}$  εδάφους.

### 5.3: Σχεδιασμός πειράματος

Για το σκοπό της εργασίας επιλέχθηκε ένα ελαφρώς όξινο έδαφος από την περιοχή της Λάρισας. Επαρκής ποσότητα από το επιφανειακό τμήμα του εδάφους αυτού (0-20 cm) μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας του Γ.Π.Α, αεροξηράνθηκε, λειοτριβήθηκε και πέρασε από κόσκινο των 0,5 mm. Όλες οι εργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο κλάσμα < 0,5 mm.

Ο σχεδιασμός του πειράματος αφορά σε ένα διπαραγοντικό πείραμα τεσσάρων επαναλήψεων. Οι δύο αυτοί παράγοντες είναι ο χρόνος και το οργανικό υπόστρωμα (προσθήκη ή μη γλυκόζης). Οι χρόνοι επώασης που επιλέχθηκαν ήταν 0,125 ημέρες (3 ώρες), 1 ημέρα, 3 ημέρες, 9 ημέρες, 27 ημέρες, 54 ημέρες, 108 ημέρες, 216 ημέρες και 301 ημέρες.

Οι μεταχειρίσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 3:** οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα κλασματώσεων (M: έδαφος με βαρέα μέταλλα, MG: έδαφος με βαρέα μέταλλα και γλυκόζη, Pb: δείγματα με μόλυβδο, Ni: δείγματα με νικέλιο, Pb(+Ni): δείγματα με μόλυβδο παρουσία νικελίου, Ni(+Pb): δείγματα με νικέλιο παρουσία μόλυβδου).



Το έδαφος ρυπάνθηκε με συγκέντρωση  $500 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$  εδάφους,  $500 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$  εδάφους και  $(500 \text{ mg Pb} + 500 \text{ mg Ni}) \cdot \text{kg}^{-1}$  εδάφους. Στις μεταχειρίσεις με γλυκόζη, προστέθηκαν  $4 \text{ mg γλυκόζης} \cdot \text{gr}^{-1}$  εδάφους. Αναλυτικότερα, προστέθηκαν  $0,88 \text{ gr}$  εδάφους σε ειδικά πλαστικά φιαλίδια (falcon) των  $50 \text{ ml}$ , τα οποία παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 4:** Τα ειδικά πλαστικά φιαλίδια (falcon) των  $50 \text{ ml}$  που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα κλασμάτωσης και μέτρησης της μικροβιακής δραστηριότητας.

Τα δείγματα επώαστηκαν στο 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Κάθε δείγμα ρυπάνθηκε με  $500 \text{ mg}$  στοιχείου  $\cdot \text{kg}^{-1}$  εδάφους, με τη μορφή νιτρικών αλάτων, ενώ στα μισά δείγματα προστέθηκε γλυκόζη (ίση με  $4 \text{ mg C} \cdot \text{gr}^{-1}$  εδάφους), ανάλογα με τη μεταχείριση (M ή MG).

#### **5.4: Εργαστηριακές αναλύσεις**

Όλες οι αναλύσεις έγιναν σε 2 επαναλήψεις και για την παρουσίαση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι αυτών.

#### **5.4.1: Μηχανική ανάλυση με τη μέθοδο Βουγιούκου**

Η μηχανική ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων, που έγινε με σκοπό να καθοριστεί η μηχανική τους σύσταση, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Βουγιούκου. Σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, εδαφικό δείγμα γνωστού ξηρού βάρους διασπείρεται σε μια στήλη ύδατος. Έπειτα μετράται η πυκνότητα του αιωρήματος με πυκνόμετρο, σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα.

#### **5.4.2: Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων**

Για τον προσδιορισμό της Ι.Α.Κ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του οξικού νατρίου 1N (pH 8,2). Η μέτρηση της συγκέντρωσης του νατρίου μετρήθηκε σε φλογοφωτόμετρο (PGI 2000 Flame Photometer) και στη συνέχεια εκφράστηκε σε  $\text{cmolc} \cdot \text{kg}^{-1}$  ξηρού εδάφους.

#### **5.4.3: pH**

Η εδαφική αντίδραση μετρήθηκε με ηλεκτρικό πεχάμετρο σε αιώρημα εδάφους : νερού σε αναλογία 1:1.

#### **5.4.4: Οργανική ουσία**

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Walkley - Black. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην οξείδωση της οργανικής ουσίας με τη δράση ενός οξειδωτικού μέσου, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν το διχρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 1N).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο πείραμα, καθώς και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την εξαγωγή αποτελεσμάτων, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 7:** Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή αποτελεσμάτων

| Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά                       | Τιμή                                   | Μέθοδος  | Χαρακτηρισμός  |
|---|--|--|----------------|
| Κοκκομετρική σύσταση (%)                          | άμμος 50.5<br>λύς 30.3<br>άργιλος 19.2 | Βουγιούκου                                     | Πηλώδες έδαφος |
| Οργανική ουσία %                                  | 1.03                                   | Walkley-Black                                  | Πολύ χαμηλή    |
| I.A.K. cmolc+/kg                                  | 11.3                                   | Μέθοδος οξικού νατρίου (CH <sub>3</sub> COONa) | Χαμηλή-Μέση    |
| pH  | 5.9                                    | Αιώρημα εδάφους : νερού (αναλογία 1:1)         | Μέτρια όξινο   |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα μS/cm                       | 423                                    | Πάστα κορεσμού                                 | Χαμηλή         |
| Ολικό άζωτο %                                     | 0.07                                   | μέθοδος Kjeldahl                               | Χαμηλή         |
| Διαθέσιμος εδαφικός φώσφορος σε μg /100 g εδάφους | 1.84                                   | Μέθοδος Bray -Kurtz                            | Πολύ χαμηλός   |

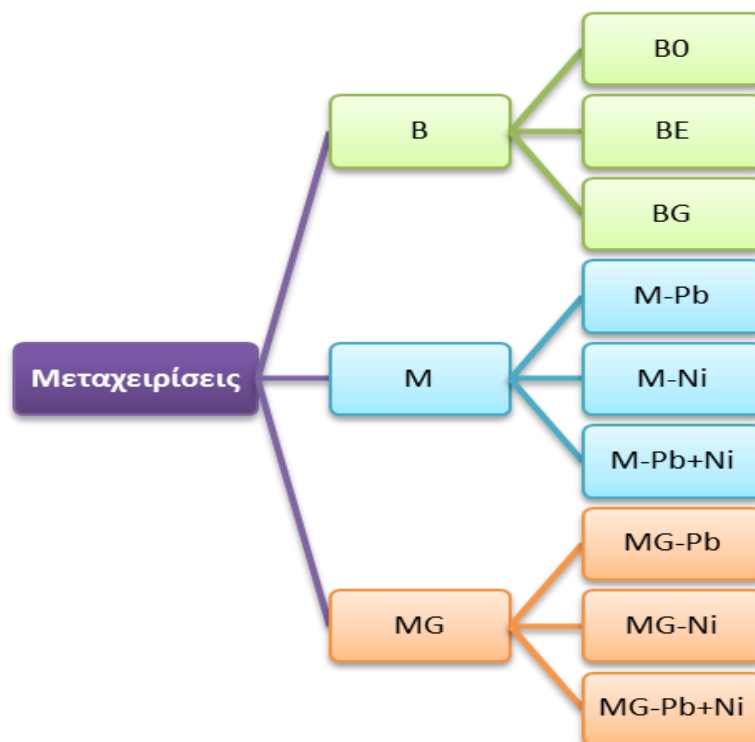
#### 5.4.5: Αναπνευστική δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους

Ταυτόχρονα, στις παραπάνω μεταχειρίσεις μετρήθηκε και η αναπνευστική δραστηριότητα των εδαφικών μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, σε ειδικά βάζα τοποθετήθηκαν 50 gr εδάφους και κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης, έτσι ώστε η συγκέντρωση του άνθρακα στο έδαφος να είναι ίση με 4 mg C·g<sup>-1</sup> εδάφους. Το έδαφος ρυπάνθηκε με υδατικό διάλυμα που περιείχε τα βαρέα μέταλλα, έτσι ώστε η υδατοϊκανότητα να φτάσει στο 50%. Παράλληλα τοποθετήθηκαν μάρτυρες (έδαφος και μόνο νερό στο 50% της υδατοϊκανότητας), καθώς και βάζα δίχως δείγμα (τυφλά). Στα βάζα που είχαν μόνο έδαφος και νερό, ακολουθήθηκε ότι και στις μεταχειρίσεις με τη μόνη διαφορά ότι αντί για ρύπανση με βαρέα μέταλλα προστέθηκε απιονισμένο νερό. Μέσα στα βάζα τοποθετούνται επίσης και φιαλίδια τύπου falcon των 50ml, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5, τα οποία περιέχουν διάλυμα καυστικού νατρίου για τη δέσμευση του παραγόμενου κατά την εδαφική αναπνοή CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 5:** Τα ειδικά βάζα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Μέσα στο βάζο περιέχεται δείγμα εδάφους, καθώς και falcon με κατάλληλη ποσότητα NaOH (παγίδα).

Οι μετρήσεις της μικροβιακής δραστηριότητας έγιναν στα ίδια χρονικά διαστήματα που επιλέχθηκαν και για το πείραμα των διαδοχικών εκχυλίσεων, μόνο που στην περίπτωση της μικροβιακής δραστηριότητας, παρουσιάζονται σε ώρες. Αυτά τα χρονικά διαστήματα ήταν τα εξής: 3 ώρες (0,125 ημέρες), 24 ώρες (1 ημέρα), 72 ώρες (3 ημέρες), 216 ώρες (9 ημέρες), 648 ώρες (27 ημέρες), 1296 ώρες (54 ημέρες), 2592 ώρες (108 ημέρες), 5184 ώρες (216 ημέρες) και 7224 ώρες (301 ημέρες). Η κάθε μεταχείριση έγινε σε 4 επαναλήψεις. Οι μεταχειρίσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 6:** οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα μέτρησης της μικροβιακής αναπνοής (B: μάρτυρες, B0: μάρτυρες-τυφλά, BE: μάρτυρες εδάφους, BG: μάρτυρες γλυκόζης, M: έδαφος με βαρέα μέταλλα, M-Pb: έδαφος με μόλυβδο, M-Ni: έδαφος με νικέλιο, M-Pb+Ni: έδαφος με μόλυβδο και νικέλιο, MG: έδαφος με βαρέα μέταλλα και γλυκόζη, MG-Pb: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο, MG-Ni: έδαφος με γλυκόζη και νικέλιο, MG-Pb+Ni: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο και νικέλιο)

Τα δείγματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 8:** Οι μεταχειρίσεις που έλαβαν χώρα στο πείραμα μέτρησης της αναπνευστικής δραστηριότητας (B0: τυφλά δείγματα, BE: μάρτυρες εδάφους, M-Pb: έδαφος με μόλυβδο, M-Ni: έδαφος με νικέλιο, M-Pb+Ni: έδαφος με μόλυβδο και νικέλιο, BG: μάρτυρες γλυκόζης, MG-Pb: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο, MG-Ni: έδαφος με γλυκόζη και νικέλιο, MG-Pb+Ni: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο και νικέλιο)

| Συμβολισμός | Δείγμα | Μεταχείριση |                           | Ρύπανση            |                    |
|-------------|--------|-------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
|             |        | Έδαφος (gr) | Γλυκόζη (mg C/gr εδάφους) | Pb (mg/Kg εδάφους) | Ni (mg/Kg εδάφους) |
| B0          | -1     | 0           | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | -2     | 0           | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | -3     | 0           | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | -4     | 0           | 0                         | 0                  | 0                  |
| BE          | 1      | 50          | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | 2      | 50          | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | 3      | 50          | 0                         | 0                  | 0                  |
|             | 4      | 50          | 0                         | 0                  | 0                  |
| M-Pb        | 5      | 50          | 0                         | 500                | 0                  |
|             | 6      | 50          | 0                         | 500                | 0                  |
|             | 7      | 50          | 0                         | 500                | 0                  |
|             | 8      | 50          | 0                         | 500                | 0                  |
| M-Ni        | 9      | 50          | 0                         | 0                  | 500                |
|             | 10     | 50          | 0                         | 0                  | 500                |
|             | 11     | 50          | 0                         | 0                  | 500                |
|             | 12     | 50          | 0                         | 0                  | 500                |
| M-Pb+Ni     | 13     | 50          | 0                         | 500                | 500                |
|             | 14     | 50          | 0                         | 500                | 500                |
|             | 15     | 50          | 0                         | 500                | 500                |
|             | 16     | 50          | 0                         | 500                | 500                |
| BG          | 17     | 50          | 4                         | 0                  | 0                  |
|             | 18     | 50          | 4                         | 0                  | 0                  |
|             | 19     | 50          | 4                         | 0                  | 0                  |
|             | 20     | 50          | 4                         | 0                  | 0                  |
| MG-Pb       | 21     | 50          | 4                         | 500                | 0                  |
|             | 22     | 50          | 4                         | 500                | 0                  |
|             | 23     | 50          | 4                         | 500                | 0                  |
|             | 24     | 50          | 4                         | 500                | 0                  |
| MG-Ni       | 25     | 50          | 4                         | 0                  | 500                |
|             | 26     | 50          | 4                         | 0                  | 500                |
|             | 27     | 50          | 4                         | 0                  | 500                |
|             | 28     | 50          | 4                         | 0                  | 500                |
| MG-Pb+Ni    | 29     | 50          | 4                         | 500                | 500                |
|             | 30     | 50          | 4                         | 500                | 500                |
|             | 31     | 50          | 4                         | 500                | 500                |
|             | 32     | 50          | 4                         | 500                | 500                |

## **5.5: Μεθοδολογία κλασμάτωσης - Τροποποιημένη BCR: Διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης 3 σταδίων**

### **Στάδιο 1<sup>ο</sup>: Κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ - Ανταλλάξιμο**

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές των στοιχείων.

Για την πραγματοποίηση αυτού του σταδίου προστίθενται 35 ml διαλύματος οξικού οξέως ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,11 M (Merck Suprapur<sup>®</sup>) σε 0,88 gr εδάφους. Έπειτα, τα εδαφικά δείγματα ανακινούνται στις  $30 \pm 10$  grm υπό θερμοκρασία  $22 \pm 5$  °C για 16 ώρες. Το εκχύλισμα διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση στις 3000 grm για 20 λεπτά. Τέλος, τα δείγματα διηθούνται, ενώ το διάλυμα συλλέγεται σε πλαστικά μπουκαλάκια των 50 ml και αποθηκεύονται στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι τη μέτρησή τους.

### **Στάδιο 2<sup>ο</sup>: Κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά - Αναγώγιμο**

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι συνδεδεμένες με τα οξείδια του Fe και του Mn.

Για την πραγματοποίηση αυτού του σταδίου, προστίθενται 35 ml υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 0,5 M (pH 1,5) (Merck pro-analysis) στο υπόλειμμα του πρώτου σταδίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα ανακινούνται στις  $30 \pm 10$  grm υπό θερμοκρασία  $22 \pm 5$  °C για 16 ώρες. Η οξύνιση του αντιδραστηρίου γίνεται με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέως ( $\text{HNO}_3$ ) 2M, 2,5 % v/v. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με την προσθήκη 12,6 ml πυκνού  $\text{HNO}_3$  σε γυάλινη φιάλη των 100 ml με απιονισμένο νερό. Τέλος, ακολουθεί φυγοκέντρηση, διήθηση, συλλογή και αποθήκευση των δειγμάτων, όπως στο πρώτο στάδιο.

### **Στάδιο 3<sup>ο</sup>: Κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά - Οξειδώσιμο**

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με την οργανική ουσία (Merck Suprapur<sup>®</sup>).

Σε αυτό το στάδιο, προστίθενται 8,8 ml πυκνού υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) στα εδαφικά υπολείμματα του δεύτερου σταδίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφήνονται να ηρεμίσουν για 1 ώρα στους 22 ± 5 °C. Έπειτα τοποθετούνται στο υδατόλουτρο στους 85 ± 2 °C για 1 ώρα, μέχρι να μειωθεί ο όγκος του διαλύματος σε λιγότερο από 3 ml. Ακολουθεί επιπλέον πρόσθεση 8,8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε κάθε δείγμα και επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας μέχρι να μειωθεί ο όγκος των δειγμάτων σε λιγότερο από 1 ml. Τέλος, προστίθενται 40 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) (Merck pro-analysis) και το pH ρυθμίζεται στο 2 με την προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO<sub>3</sub>. Τα δείγματα, τέλος, ανακινούνται στις 30 ± 10 rpm υπό θερμοκρασία 22 ± 5 °C για 16 ώρες κι έπειτα φυγοκεντρώνονται, διηθούνται, συλλέγονται και αποθηκεύονται όπως στα προηγούμενα στάδια.

### **Στάδιο 4<sup>ο</sup>: Υπολειμματικό κλάσμα του μετάλλου**

Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που αποτελούν συστατικά της δομής των ορυκτών.

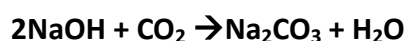
Μετά το τέλος των προηγούμενων σταδίων, προστίθενται 25 ml aqua regia σε κάθε δείγμα. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή καύσης για 16 ώρες και τέλος διηθούνται και συλλέγονται σε πλαστικά μπουκαλάκια των 50 ml (Σαμουργιαννίδης, 2010; Žembergová et al., 2010; Pueyo et al., 2008).



## 5.6: Μέθοδος υπολογισμού μικροβιακής αναπνοής

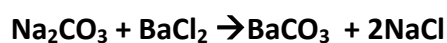
Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αναπνοή των μικροοργανισμών στα εδαφικά δείγματα παγιδεύεται στο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) που περιέχουν τα falcon. Στη συνέχεια, μετά το πέρας του κατάλληλου χρονικού διαστήματος (3 ώρες, 24 ώρες, 72 ώρες κ.ο.κ ), υπολογίζεται η ποσότητα του NaOH που δεν έχει αντιδράσει με το CO<sub>2</sub> μέσω τιτλοδότησης με υδροχλωρικό οξύ γνωστής συγκέντρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα του NaOH αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και σχηματίζει ανθρακικό νάτριο σύμφωνα με την εξής αντίδραση:

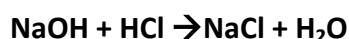


Στις φιάλες που περιέχουν εδαφικά δείγματα, το CO<sub>2</sub> προέρχεται από την αναπνευστική δραστηριότητα των εδαφικών μικροοργανισμών και τον αέρα της φιάλης, ενώ σ'αυτές που δεν περιέχονται εδαφικά δείγματα (τυφλά) το διοξείδιο του άνθρακα προέρχεται από τον αέρα της φιάλης μόνο.

Από την παραπάνω αντίδραση περισσεύει ποσότητα διαλύματος NaOH διότι το παραγόμενο CO<sub>2</sub> δεν επαρκεί για να το εξαντλήσει όλο. Έτσι προκύπτει διάλυμα που περιέχει NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, το οποίο δεν είναι δυνατόν να τιτλοδοτηθεί άμεσα με το HCl, αφού και το υδροξείδιο του νατρίου και το ανθρακικό νάτριο αντιδρούν με αυτό. Για να κατακρημνιστεί το ανθρακικό νάτριο, προστίθεται το διάλυμα του χλωριούχου βαρίου, και προκύπτει η παρακάτω αντίδραση:



Το ανθρακικό βάριο (BaCO<sub>3</sub>) που προκύπτει καταπίπτει ως ίζημα και δεν αντιδρά με το HCl. Το HCl αντιδρά μόνο με το υπόλοιπο NaOH σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:



## **5.7: Στατιστική Επεξεργασία**

Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων εφαρμόστηκε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA). Οι πολλαπλές συγκρίσεις των μέσων όρων για στατιστικώς σημαντικές διαφορές πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) test. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το Statistica 10.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Από τον Πίνακα 9 συμπεραίνεται ότι το υπό μελέτη έδαφος χαρακτηρίζεται ως μετρίως όξινο και πηλώδες, με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και μέτρια τιμή I.A.K. Επίσης παρατηρούμε από τον Πίνακα 10 ότι το συγκεκριμένο έδαφος δεν είναι επιβαρυμένο με μόλυβδο ή νικέλιο.

**Πίνακας 9:** Ιδιότητες του επιφανειακού εδαφικού δείγματος (0-20 cm)

| $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (1:1) (w/v) | Οργανική Ουσία (%) | I.A.K $\text{cmolc kg}^{-1}$ | Άμμος (%) | Ιλύς (%) | Άργιλος (%) | Κλάση |
|--|--------------------|------------------------------|-----------|----------|-------------|-------|
| 5,9  | 1,03               | 11,3                         | 50,5      | 30,3     | 19,2        | L     |

**Πίνακας 10:** Μέσες συγκεντρώσεις ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ολικών μορφών του Pb και του Ni στο έδαφος

|  | Pb    | Ni    |
|--|-------|-------|
| ολικές μορφές aqua regia ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) | 61,08 | 45,14 |

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ οι αναλύσεις διασποράς στους πίνακες γίνονται με τη χρήση του προγράμματος Anova, οι στατιστικές επεξεργασίες / συγκρίσεις μεταχειρίσεων στα διαγράμματα γίνονται σύμφωνα με το Tukey's Test σε επίπεδο σημαντικότητας 5%. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο παράγοντας p είναι μικρότερος από 0,05, τότε η αλληλεπίδραση έχει στατιστική σημαντικότητα της τάξης του 5% και χαρακτηρίζεται με «\*». Ανάλογα, όταν ο παράγοντας p είναι μικρότερος από 0,01, η αλληλεπίδραση έχει στατιστική σημαντικότητα της τάξης του 1 % και χαρακτηρίζεται με «\*\*». Τέλος, όταν ο παράγοντας p είναι μικρότερος από 0,001, η αλληλεπίδραση έχει στατιστική σημαντικότητα της τάξης του 1‰ και χαρακτηρίζεται με «\*\*\*». Η επίδραση της μεταχειρίσεων (χωρίς γλυκόζη : M, με γλυκόζη : MG) στη συγκέντρωση των μετάλλων στους διάφορους χρόνους επώασης αποτυπώνεται στα διαγράμματα με «\*», «\*\*» ή «\*\*\*», ανάλογα με το επίπεδο σημαντικότητας. Η επίδραση του χρόνου επώασης αποτυπώνεται με συνδυασμούς των γραμμάτων «a», «b», «c», «d», «e» και «f». Στις περιπτώσεις όπου υπάρχουν κοινά γράμματα δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις των μετάλλων.

## 6.1: Μικροβιακή Δραστηριότητα

Η εδαφική μικροβιακή βιομάζα, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στον κύκλο των στοιχείων και στην αειφορία του οικοσυστήματος, παρουσιάζει ευαισθησία στις αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η μέτρηση του CO<sub>2</sub> που εκλύεται κατά τη μικροβιακή αναπνοή αποτελεί δείκτη της ολικής μετατροπής του άνθρακα από αυτούς. Επιπλέον, ο λόγος της μικροβιακής αναπνοής προς τη βιομάζα είναι δείκτης τοξικότητας βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Zeng et al., 2006).

Οι Komjarona et al. (2008), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση των: Cd, Cu, Ni, Zn και Pb στην *D. magna*, οργανισμό ο οποίος προσφέρεται για έλεγχο τοξικότητας, επισήμαναν ότι κάποια από αυτά τα στοιχεία έχουν κοινούς τρόπους πρόσληψης από τους οργανισμούς. Μπορεί επίσης να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, επηρεάζοντας έτσι την προσρόφηση και κατά συνέπεια την τοξικότητά τους.

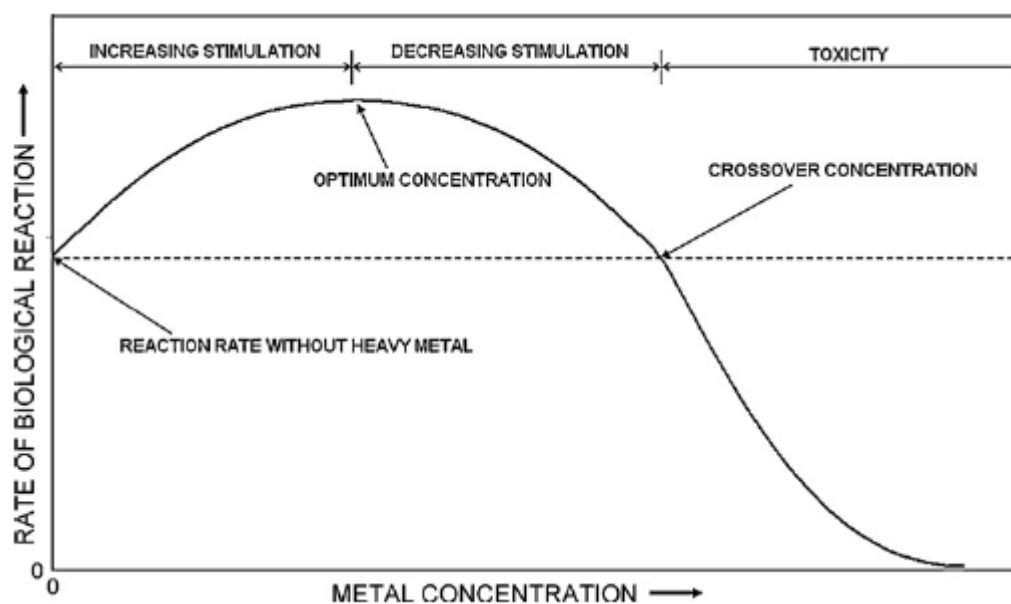
Παρά τις συνήθεις τοξικότητες που συνδέονται με τα βαρέα μέταλλα, αξίζει να σημειωθεί ότι, σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να είναι ωφέλιμα για τους μικροοργανισμούς. Κάποια βαρέα μέταλλα, όπως ο Cu, ο Zn και το Ni παίζουν σημαντικό ρόλο στον κυτταρικό μεταβολισμό, ενώ άλλα όπως το As, το Cd και ο Pb είναι τοξικά για αυτούς, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.

Το νικέλιο είναι απαραίτητο για τη σύνθεση πολλών ενζύμων, ανάμεσα στα οποία είναι και η ουρεάση. Η ουρεάση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό του αζώτου από τους μικροοργανισμούς, ως καταλύτης στην αντίδραση υδρόλυσης της ουρίας σε αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα. Η προσθήκη νικελίου σε μικρές ποσότητες έχει αποδειχτεί ότι ενισχύει τη δραστηριότητα της ουρεάσης in vitro (Yeung, 2010; Gikas, 2008). Σύμφωνα με τον Gika (2008), μικρές ποσότητες νικελίου (το οποίο κατατάσσεται στα απαραίτητα βαρέα μέταλλα) ενισχύει τη μικροβιακή ανάπτυξη, μέσω της κατάλυσης βιοχημικών αντιδράσεων, της σταθεροποίησης των πρωτεϊνών, της ρύθμισης της γονιδιακής έκφρασης και του ελέγχου της ωσμωτικής πίεσης στις μικροβιακές μεμβράνες.

Όσον αφορά στο Pb, ο οποίος δεν έχει γνωστές βιολογικές λειτουργίες, οι Zeng et al. (2006), οι οποίοι μελέτησαν τα αποτελέσματα που είχε η προσθήκη Pb στη μικροβιακή δραστηριότητα (βιομάζα και αναπνοή), αναφέρουν ότι η προσθήκη χαμηλών συγκεντρώσεων Pb (< 300 mg·kg<sup>-1</sup>) αύξησε ελάχιστα τη μικροβιακή δραστηριότητα σε σχέση

με τους μάρτυρες (οι οποίοι δεν είχαν Pb). Αντίθετα, υψηλές συγκεντρώσεις Pb ( $> 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ανέστειλαν τη μικροβιακή δραστηριότητα. Αντίστοιχα με το Pb, υψηλές συγκεντρώσεις Ni μειώνουν τη δραστηριότητα και την αναπνοή των μικροοργανισμών και μπορεί να είναι και τοξικές για αυτούς (Yetis et al., 1989; Li et al., 2011 ; Liao et al., 2006).

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7), παρουσιάζεται σε γενικευμένη μορφή η επίδραση των βαρέων μετάλλων στη μικροβιακή ανάπτυξη (Gikas et al., 2008).



Σχήμα 7 : Επίδραση των βαρέων μετάλλων στη μικροβιακή ανάπτυξη (Gikas, 2008).

Ακολουθεί Πίνακας (Πίνακας 11) με τα όρια των συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) και του νικελίου (Ni), στα οποία αυτά τα στοιχεία είναι ωφέλιμα ή τοξικά για τους μικροοργανισμούς, σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί επάνω σε αυτό το θέμα. Αξίζει να αναφερθεί, ωστόσο, ότι τα όρια αυτά είναι ενδεικτικά. Αφορούν σε καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών και δεν αναμένεται να βρίσκονται σε απόλυτη αντιστοιχία με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο εδαφικό περιβάλλον.

**Πίνακας 11:** Περιοριστικά και ανασταλτικά όρια του μολύβδου και του νικελίου για μικροοργανισμούς

| Element |             | Concentration Range (specific stimulating/inhibiting extent) | Culture purity (Growth Condition) | References                |
|---------|-------------|--|-----------------------------------|---------------------------|
| Ni (II) | Stimulating | 0.5 ppm  | Activated sludge                  | Disalvo & Sherrard 1980   |
|         | Inhibiting  | > 0.25 ppm   | <i>Nitrosomonas europaea</i>      | Skinner and Walker 1961   |
|         |             | 11.8 ppm complete inhibition                                 | Pure <i>Nitrosomonas</i>          | Meikleohn 1954            |
|         |             | > 0.1 ppm  | Not specified                     | Martin and Richard 1982   |
|         |             | 0.7 ppm  | Activated sludge                  | Harper 1996               |
|         |             | 1 ppm  | Activated sludge                  | Pettet 1956               |
|         |             | 1 ppm had 20 % inhibition                                    | Activated sludge                  | Ibrahim 1989              |
|         |             | 12 ppm had 88 % inhibition                                   | Activated sludge                  | Martin and Richard 1982   |
|         |             | 23.6 ppm   | Activated sludge, AOB             | Tomlinson 1966            |
|         |             | 295 ppm  | Activated sludge, NOB             | Tomlinson 1966            |
| Pb (II) | Inhibiting  | 0.005-0.5 ppm, no effect                                     | <i>Nitrosomonas europaea</i>      | Loveless and Painter 1968 |
|         |             | > 0.5-1 ppm  | Not specified                     | Martin and Richard 1982   |
|         |             | > 1 ppm, 1.7 ppm had 90% inhibition                          | Wastewater Treatment Inoculum     | Waara and Wilander 1985   |
|         |             | 2.1 ppm  | Pure <i>Nitrosomonas</i>          | Meikleohn 1954            |
|         |             | 0.1 ppm had 18% inhibition                                   | Activated sludge                  | Ibrahim 1989              |

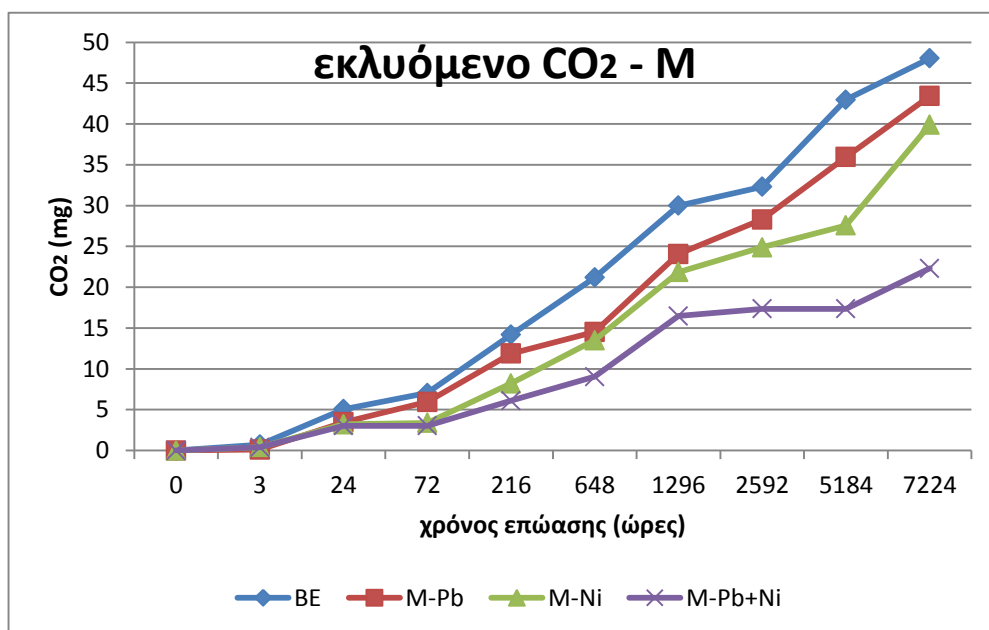
Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης υπολογίζεται το εκλυόμενο CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς των εδαφικών δειγμάτων, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του μολύβδου (Pb), του νικελίου (Ni) και του διμεταλλικού συστήματος μολύβδου και νικελίου (Pb+Ni) στη μικροβιακή δραστηριότητα.

Για τη μεταχείριση M (χωρίς γλυκόζη), στο σύνολο των χρονικών διαστημάτων επώασης και για τις διαφορετικές μεταχειρίσεις (ρύπανση με Pb, με Ni και με Pb+Ni) συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 12 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης και της μεταχείρισης στην έκλυση CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 12).

**Πίνακας 12:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για το εκλυόμενο CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, για την περίπτωση της μεταχείρισης M (χωρίς γλυκόζη) για επίπεδο σημαντικότητας α=5%. Ως μεταχείριση αναφέρονται οι διαφορετικές περιπτώσεις ρύπανσης των εδαφικών δειγμάτων με Pb, Ni και με Pb+Ni, καθώς και οι μάρτυρες εδάφους (BE) (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | A.T. | B.E. | M.T.  | F     | p            |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 98   | 3    | 32,6  | 9,98  | <b>0,000</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 1005 | 8    | 125,6 | 38,45 | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 242  | 24   | 10,1  | 3,08  | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 1) παρουσιάζεται η επίδραση των βαρέων μετάλλων (Pb, Ni και Pb+Ni) στη μικροβιακή δραστηριότητα όπως αυτή παρατηρήθηκε μέσω της μέτρησης του εκλυόμενου CO<sub>2</sub>, στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών (10 μήνες). Οι μεταχειρίσεις είναι σε έδαφος χωρίς γλυκόζη (M). Πιο συγκεκριμένα:



**Διάγραμμα 1:** Αθροιστική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> (mg) στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών, στις μεταχειρίσεις BE, M-Pb, M-Ni και M-Pb+Ni. (Όπου BE: μάρτυρες εδάφους, M-Pb: έδαφος και μόλυβδος, M-Ni: έδαφος και νικέλιο και M-Pb+Ni: έδαφος και μόλυβδος και νικέλιο).

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι, στη περίπτωση της μεταχείρισης M (έδαφος χωρίς γλυκόζη), η διαφοροποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας παρουσία μετάλλων ήταν σημαντική. Η σειρά έκλυσης CO<sub>2</sub> στις μεταχειρίσεις με Pb, με Ni και με Pb+Ni ήταν η εξής:

$$BE > M - Pb > M - Ni > M - Pb+Ni$$

Όπως παρατηρείται, η μεταχείριση με Pb+Ni παρουσίασε τη χαμηλότερη έκλυση CO<sub>2</sub>. Αυτό συμβαίνει διότι ο μόλυβδος, ως γνωστόν, όπως και το νικέλιο, σε υψηλή συγκέντρωση είναι τοξικός για τους μικροοργανισμούς (Khan et al., 2007). Άρα ο συνδυασμός των δύο στοιχείων επιφέρει μεγαλύτερα προβλήματα στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι μάρτυρες εδάφους (BE), επομένως, (στους οποίους δεν έχουν προστεθεί βαρέα μέταλλα) θα παρουσιάζουν μεγαλύτερη έκλυση CO<sub>2</sub>. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των δύο στοιχείων. Οι Rai et al. (1989), οι οποίοι εξέτασαν τις επιπτώσεις της συνδυασμένης δράσης μολύβδου και νικελίου σε ορισμένες φυσικές διεργασίες του κυανοβακτηριδίου *Nostoc muscorum*, βρήκαν ότι οι σχέσεις μεταξύ των δύο μετάλλων ήταν ανταγωνιστικές. Μάλιστα, ο ανταγωνισμός αυτός προερχόταν εξίσου από τα δύο μέταλλα, καθώς με κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του ενός, επηρεαζόταν άμεσα η συγκέντρωση του άλλου.

Μετά τα ρυπασμένα με Pb+Ni δείγματα ακολουθούν τα ρυπασμένα με Ni στη μειούμενη έκλυση CO<sub>2</sub>. Στα δείγματα που έχουν ρυπανθεί με νικέλιο παρατηρείται ακόμα χαμηλότερη έκλυση CO<sub>2</sub>, άρα και μικρότερη μικροβιακή δραστηριότητα, από εκείνα που έχουν ρυπανθεί με μόλυβδο. Οι Babich et al. (1982), αναφέρουν ότι η παρουσία νικελίου μειώνει την έκλυση CO<sub>2</sub> από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς, άρα και τη δραστηριότητα τους. Η μελέτη των παραπάνω επικεντρώνεται στην τοξικότητα του νικελίου για τους εδαφικούς μικροοργανισμούς και τα αποτελέσματα της προσθήκης του στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους.

Τέλος, τα δείγματα που ρυπάνθηκαν με Pb παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη έκλυση CO<sub>2</sub>, ανάμεσα στα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα δείγματα. Ο Pb, ως γνωστόν, είναι τοξικός για τους μικροοργανισμούς σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτή η τοξικότητα επηρεάζει την ανάπτυξή τους και κατ' επέκταση την μικροβιακή αναπνευστική δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Το παραπάνω έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης των Debosz et al. (1985), οι οποίοι ασχολήθηκαν με την τοξικότητα του μολύβδου σε εδάφη



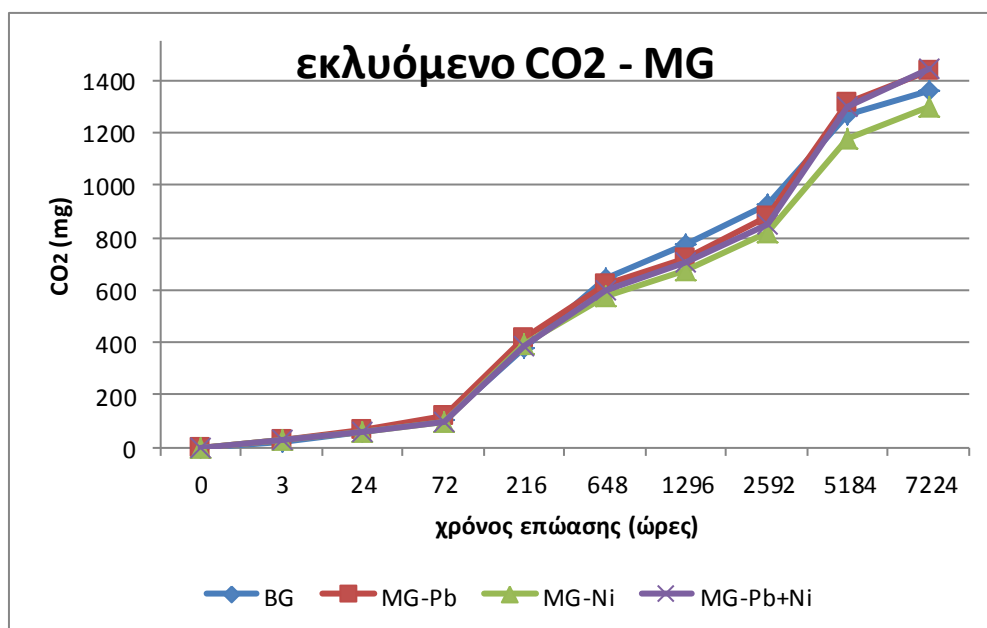
όπως αυτή προσδιορίζεται μέση της εδαφικής αναπνοής. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη μολύβδου στο έδαφος συντέλεσε στην μείωση της ανοργανοποίησης του άνθρακα. Επίσης, ο Zhang (2009) αναφέρει ότι ο μόλυβδος, σε ποσότητες μεγαλύτερες από 0,5 ppm στο έδαφος, παρεμποδίζει τη μικροβιακή ανάπτυξη. Μια άλλη έρευνα, η οποία διεξήχθη από τους Bringmark et al. (1998) παραθέτει ότι η μείωση του εκλυόμενου CO<sub>2</sub> από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς ήταν 20% στην περίπτωση προσθήκης Pb στο έδαφος. Με την παρεμποδιστική δράση και σε ορισμένες περιπτώσεις τοξικότητα του Pb για τους μικροοργανισμούς συμφωνούν και οι Chen et al. (2014), οι Shi et al. (2002), οι Khan et al. (2007) και οι Jinlong et al. (2013).

Για τη μεταχείριση MG (με γλυκόζη), στο σύνολο των χρονικών διαστημάτων επώασης και για τις διαφορετικές μεταχειρίσεις (ρύπανση με Pb, με Ni και με Pb+Ni) συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 13 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης και της μεταχείρισης στην έκλυση CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 13).

**Πίνακας 13:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για το εκλυόμενο CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς, για την περίπτωση της μεταχείρισης MG (με γλυκόζη) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$ . Ως μεταχείριση αναφέρονται οι διαφορετικές περιπτώσεις ρύπανσης των εδαφικών δειγμάτων με Pb, Ni και με Pb+Ni, καθώς και οι μάρτυρες εδάφους (B) (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 5914        | 3           | 1971        | 5,2      | <b>0,002</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 196E4       | 8           | 245E3       | 641,6    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 522E2       | 24          | 2177        | 5,7      | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 2) αποτυπώνεται η αθροιστική κατανομή της έκλυσης του CO<sub>2</sub> από τους μικροοργανισμούς σε έδαφος παρουσία γλυκόζης (MG). Παρουσιάζεται επίσης η επίδραση του μολύβδου (Pb), του νικελίου (Ni) και του διμεταλλικού συστήματος μολύβδου-νικελίου (Pb+Ni), στη μικροβιακή δραστηριότητα, στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών.



**Διάγραμμα 2:** Αθροιστική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> (mg) στο χρονικό διάστημα 3 έως και 7224 ωρών, στις μεταχειρίσεις BG, MG-Pb, MG-Ni και MG-Pb+Ni. (Όπου BG: μάρτυρες γλυκόζης, MG-Pb: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο, MG-Ni: έδαφος με γλυκόζη και νικέλιο και MG-Pb+Ni: έδαφος με γλυκόζη, μόλυβδο και νικέλιο).

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι, στη περίπτωση της μεταχείρισης MG (έδαφος με γλυκόζη) η σειρά έκλυσης CO<sub>2</sub> στις μεταχειρίσεις με Pb, με Ni και με Pb+Ni ήταν η εξής:

$$\text{MG - Pb+Ni} > \text{MG - Pb} > \text{BG} > \text{MG - Ni}$$

Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα που είναι ρυπασμένα με μόλυβδο παρουσιάζουν υψηλότερη έκλυση CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν μόνο νικέλιο και με τους μάρτυρες γλυκόζης (στους οποίους δεν έχουν προστεθεί βαρέα μέταλλα). Μια πιθανή ερμηνεία για αυτό είναι η ενδεχόμενη συνεργιστική δράση των δύο βαρέων μετάλλων, παρουσία γλυκόζης. Αξίζει να σημειωθεί ότι το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει εντονότερα στα δύο τελευταία χρονικά διαστήματα επώασης (5184 και 7224 ώρες), ενώ στην πλειοψηφία των προηγούμενων χρόνων η σειρά έκλυσης CO<sub>2</sub> από τα δείγματα είναι: BG > MG - Pb > MG - Pb+Ni > MG - Ni.

Επίσης, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στην περίπτωση της MG μεταχείρισης, οι διαφορές ανάμεσα στο εκλυόμενο CO<sub>2</sub> από τα δείγματα BG, MG - Pb, MG - Ni και MG -

Pb+Ni δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Φαίνεται να επικρατεί το φαινόμενο σκίασης της γλυκόζης (masking effect), σύμφωνα με το οποίο, επειδή η παρουσία γλυκόζης προκάλεσε δραματική αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας, αυτή επισκιάζει οποιεσδήποτε άλλες διαφοροποιήσεις οφείλονται στην παρουσία των βαρέων μετάλλων.

Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι οι μεταχειρίσεις με γλυκόζη (MG) παρουσίασαν πολύ υψηλότερη έκλυση CO<sub>2</sub>, (στην M μεταχείριση η υψηλότερη τιμή εκλυόμενου CO<sub>2</sub> ήταν 48, ενώ στην MG ήταν 1400 mg) άρα και μικροβιακή δραστηριότητα, σε σχέση με τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M). Το παραπάνω ήταν αναμενόμενο διότι η προσθήκη γλυκόζης στο έδαφος συνεπάγεται προσθήκη άνθρακα. Ο άνθρακας αποτελεί θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Παρατηρούμε επίσης ότι στην περίπτωση της MG μεταχείρισης, η έκλυση CO<sub>2</sub> από τα δείγματα, ανάλογα με τα μέταλλα με τα οποία έχουν ρυπανθεί αλλάζει σε σχέση με τη M μεταχείριση. Συγκεκριμένα, τη μικρότερη έκλυση CO<sub>2</sub> την προκαλούν τα δείγματα που έχουν ρυπανθεί με νικέλιο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι οι μεταχειρίσεις με Pb+Ni (στην περίπτωση M) και οι μεταχειρίσεις με Ni (στην περίπτωση MG) ήταν αυτές που προκάλεσαν τη μικρότερη έκλυση CO<sub>2</sub>. Η ρύπανση, δηλαδή, με Ni φαίνεται να προκαλεί την μεγαλύτερη επίσχεση μικροβιακής δραστηριότητας, η οποία αυξάνεται όταν υπάρχει παράλληλη ρύπανση με Pb (μεταχείριση χωρίς γλυκόζη). Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην τοξικότητα του νικελίου για τους μικροοργανισμούς. Σύμφωνα με τους Li et al. (2011), η παρουσία Ni επηρεάζει σημαντικά τη μικροβιακή κοινότητα. Σε πείραμα που έκαναν σε ενεργό ιλύ, παρατήρησαν ότι μετά από προσθήκη νικελίου αρκετά από τα υπάρχοντα είδη μικροοργανισμών εξαλείφθηκαν και αντικαταστάθηκαν από νέα βακτήρια, ανθεκτικά στο Ni. Και οι Hu et al. (2004) συμφωνούν ότι η παρουσία Ni παρεμποδίζει τη μικροβιακή δραστηριότητα και βιομάζα.

Από την άλλη, ανάμεσα στις περιπτώσεις ρύπανσης του εδάφους με βαρέα μέταλλα, η μεταχείριση με Pb ήταν και στη περίπτωση M και η μεταχείριση με Pb+Ni στην περίπτωση MG, ήταν αυτές που προκάλεσαν τη μεγαλύτερη έκλυση CO<sub>2</sub>, άρα και τη μεγαλύτερη μικροβιακή δραστηριότητα. Αυτό πιθανότατα συνέβη διότι ο μόλυβδος είναι λιγότερο τοξικός για τους μικροοργανισμούς από ότι το νικέλιο. Επίσης είναι πιθανή η συνεργιστική

δράση των δύο στοιχείων παρουσία γλυκόζης να προκαλέσει την αυξημένη έκλυση CO<sub>2</sub> στη MG μεταχείριση.

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι και στις 2 μεταχειρίσεις (M και MG), ο ρυθμός αναπνοής αυξάνεται μετά τις 72 ώρες επώασης.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 14) παρουσιάζεται το σύνολο των στατιστικά σημαντικών διαφορών για τις μετρήσεις του εκλυόμενου από μικροοργανισμούς CO<sub>2</sub> στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές προέκυψαν μετά από ανάλυση διασποράς σύμφωνα με το Tukey's Test σε επίπεδο σημαντικότητας 5%. Τα γράμματα υποδηλώνουν την παρουσία ή απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς (παρουσία κοινού γράμματος ανάμεσα στις μεταχειρίσεις σημαίνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς), ενώ οι αστερίσκοι υποδηλώνουν το επίπεδο της σημαντικότητας της διαφοράς (\*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$  ).

**Πίνακας 14:** Συνολική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων των βαρέων μετάλλων (Pb, Ni, Pb+Ni) όπως προέκυψε μετά από στατιστική ανάλυση διασποράς σύμφωνα με το Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς (M : μεταχείριση χωρίς γλυκόζη, MG: μεταχείριση με γλυκόζη, B: μάρτυρες, Pb: δείγματα ρυπασμένα με μόλυβδο, Ni: δείγματα ρυπασμένα με νικέλιο, Pb+Ni: δείγματα ρυπασμένα με μόλυβδο και νικέλιο).

|                           |       | M Μεταχείριση |    |     |       | MG Μεταχείριση |     |     |       |
|---------------------------|-------|---------------|----|-----|-------|----------------|-----|-----|-------|
|                           |       | B             | Pb | Ni  | Pb+Ni | B              | Pb  | Ni  | Pb+Ni |
| 3 ώρες<br>(0,125 μέρες)   | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 24 ώρες<br>(1 ημέρα)      | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 72 ώρες<br>(3 ημέρες)     | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 216 ώρες<br>(9 ημέρες)    | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 648 ώρες<br>(27 ημέρες)   | B     | a             |    |     |       | a              | *   | *** |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       | *              | b   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       | ***            |     | b   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | ab    |
| 1296 ώρες<br>(54 ημέρες)  | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 2592 ώρες<br>(108 ημέρες) | B     | a             |    |     |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | a  |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     |                |     |     | a     |
| 5184 ώρες<br>(216 ημέρες) | B     | a             |    |     |       | a              | *** |     | ***   |
|                           | Pb    |               | a  |     |       | ***            | b   | **  |       |
|                           | Ni    |               |    | a   |       |                | **  | a   | ***   |
|                           | Pb+Ni |               |    |     | a     | ***            |     | *** | b     |
| 7224 ώρες<br>(301 ημέρες) | B     | a             |    | *** |       | a              |     |     |       |
|                           | Pb    |               | ab |     |       |                | a   |     |       |
|                           | Ni    | ***           |    | b   | ***   |                |     | a   |       |
|                           | Pb+Ni |               |    | *** | a     |                |     |     | a     |

Με τη βοήθεια του παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της μεταχείρισης M (χωρίς γλυκόζη) και έως το χρονικό διάστημα των 5184 ωρών (216 ημέρες), δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στις διαφορετικές μεταχειρίσεις (B, Pb, Ni και Pb+Ni). Στις 7224 ώρες, ωστόσο, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στην μεταχείριση με Ni και στους μάρτυρες εδάφους (B). Αυτή η διαφορά είναι της τάξης του 1 ‰, σύμφωνα με το Tukey's Test. Με άλλα λόγια, παρατηρούμε ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα, τα δείγματα που είναι ρυπασμένα με Ni εκλύουν στατιστικά σημαντικώς μικρότερη ποσότητα CO<sub>2</sub> από τους μάρτυρες εδάφους. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το νικέλιο είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς και συνεπώς περιορίζει τη δραστηριότητά τους.

Επιπλέον, στο χρονικό διάστημα των 7224 ωρών παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στη μεταχείριση με Ni και σε αυτή με Pb+Ni, με το εκλυόμενο CO<sub>2</sub> των δειγμάτων με Ni να υπερέχει. Αυτή η διαφοροποίηση είναι της τάξης του 1 ‰ σύμφωνα με το Tukey's Test .

Στην περίπτωση της MG μεταχείρισης (με γλυκόζη), υπάρχουν περισσότερες στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις μεταχειρίσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι, ενώ μέχρι και τις 216 ώρες (9 ημέρες), αλλά και στις 1296, 2592 και 7224 ώρες (108, 216 και 301 ημέρες αντίστοιχα) δεν παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις, στα υπόλοιπα χρονικά διαστήματα υπάρχουν. Στις 648 ώρες (27 ημέρες), οι μάρτυρες γλυκόζης (B) διαφέρουν και από τα δείγματα με Pb αλλά και από τα δείγματα με Ni, με το εκλυόμενο από τους μάρτυρες CO<sub>2</sub> να υπερέχει. Οι παραπάνω διαφορές είναι της τάξης του 5 % και 1 ‰ αντίστοιχα, σύμφωνα με το Tukey's Test.

Στις 5184 ώρες (216 ημέρες), τέλος, παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις μεταχειρίσεις. Πιο συγκεκριμένα, η μεταχειρίσεις με Pb και με Pb+Ni διαφέρουν από τους μάρτυρες γλυκόζης (B). Παρατηρούμε επίσης ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα, οι μεταχειρίσεις με Pb εκλύουν την υψηλότερη ποσότητα CO<sub>2</sub>, υψηλότερη ακόμα και από τους μάρτυρες γλυκόζης. Αυτές οι διαφορές είναι της τάξης του 1 ‰. Έπειτα, οι μεταχειρίσεις με Ni διαφέρουν και με τις μεταχειρίσεις με Pb (διαφορά της τάξης του 1 %), αλλά και με τις μεταχειρίσεις με Pb+Ni (διαφορά της τάξης του 1 ‰), με το Pb+Ni να εκλύει την υψηλότερη ποσότητα CO<sub>2</sub>, ακολουθούμενο από τον Pb και τέλος το Ni.

## 6.2: Κλασμάτωση Μολύβδου

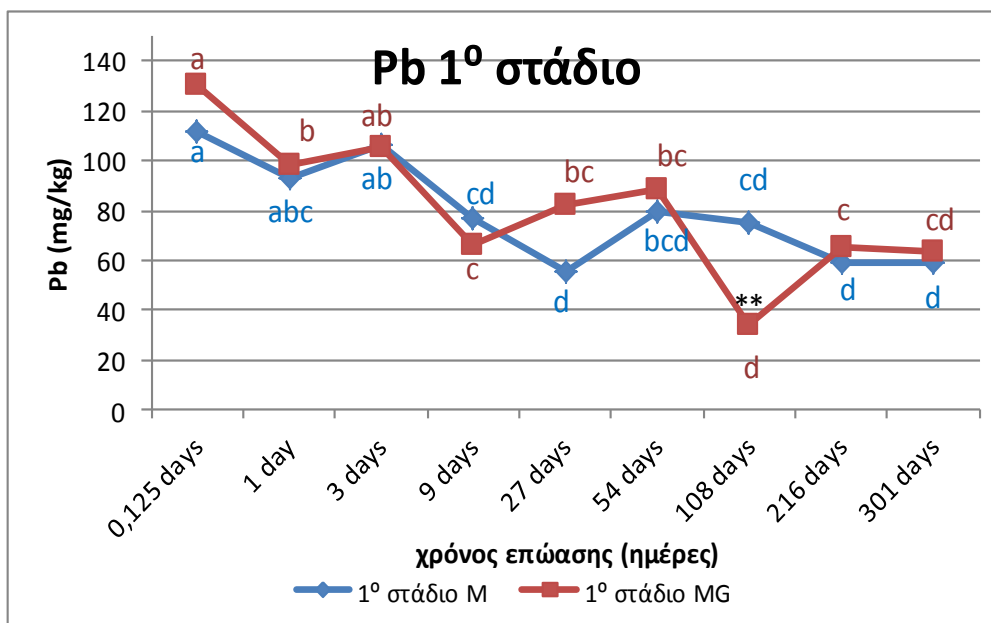
### 6.2.1: 1<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον μόλυβδο, στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις ανταλλάξιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 15 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 15). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 15:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 62          | 1           | 62          | 0,44     | 0,512        |
| <b>Χρόνος</b>               | 329E2       | 8           | 4107        | 28,72    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 6009        | 8           | 751         | 5,29     | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 3) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου (Pb) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο (ανταλλάξιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 3:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του μολύβδου μειώνεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα του εδάφους. Ανάλογα αποτελέσματα για τη μείωση της συγκέντρωσης του Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα του στοιχείου βρήκαν και οι Jalali et al. (2008), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του χρόνου στην κλασμάτωση βαρέων μετάλλων σε ασβεστώδες έδαφος στο Ιράν. Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση της μεταχείρισης M αλλά και στην περίπτωση της μεταχείρισης MG.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της μεταχείρισης M, στο χρονικό διάστημα από 0,125 μέρες (3 ώρες) έως και 216 μέρες, η συγκέντρωση του μετάλλου μειώνεται από 111,8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισοδυναμεί με το 20% της συνολικής συγκέντρωσης του Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα στη M μεταχείριση) σε 59,1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (11% του Pb στο 1<sup>ο</sup> στάδιο M). Σε αυτό το χρονικό διάστημα η επίδραση του χρόνου, στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, είναι στατιστικά σημαντική στις 9 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 3. Ανάλογη μείωση παρουσιάζεται και στην περίπτωση μεταχείρισης MG, όπου η συγκέντρωση μειώνεται από 130,1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (23% του συνολικού Pb στο 1<sup>ο</sup> στάδιο MG) σε 65,3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (11%). Εδώ η επίδραση του χρόνου έχει στατιστική σημαντικότητα στις 9, στις 108 και στις 216 ημέρες.



Επίσης, στις 108 μέρες υπάρχει έντονη διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις του μολύβδου, στη μεταχείριση M και MG. Στην πρώτη περίπτωση, η συγκέντρωση του στοιχείου είναι  $75,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (13 %), ενώ στη MG είναι  $33,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (6%). Αυτή η διαφοροποίηση μεταξύ των μεταχειρίσεων M και MG είναι στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 1% σύμφωνα με το Tukey's Test. Στο παραπάνω χρονικό διάστημα, δηλαδή, με τη χρήση γλυκόζης μειώθηκε πολύ περισσότερο η ανταλλάξιμη μορφή του μολύβδου. Αυτό το ποσοστό αναπληρώνεται στη συνέχεια, στο αναγώγιμο κλάσμα του μολύβδου, όπου η συγκέντρωση του στοιχείου παρουσία γλυκόζης είναι υψηλότερη από αυτήν εν απουσία γλυκόζης. Συμπεραίνουμε, επομένως, ότι και ο χρόνος και ο συνδυασμός χρόνου και μεταχείρισης επηρέασαν σημαντικά τη συγκέντρωση του Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα (Πίνακας 15).

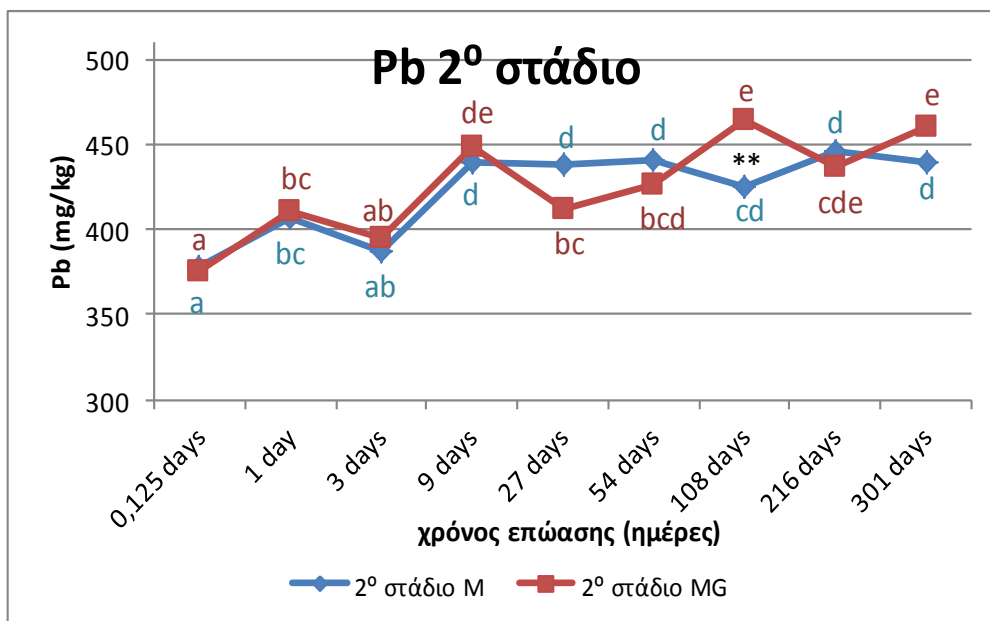
### 6.2.2: 2<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον μόλυβδο, στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις αναγώγιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 16 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 16). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 16:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 202         | 1           | 202         | 1,2      | 0,278        |
| <b>Χρόνος</b>               | 438E2       | 8           | 5480        | 32,62    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 6284        | 8           | 786         | 4,68     | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου (Pb) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο (αναγώγιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 4:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγωγίμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει έντονη διαφοροποίηση μεταξύ των μεταχειρίσεων M και MG. Η γενική τάση είναι να αυξάνεται η συγκέντρωση του μολύβδου με το χρόνο. Στη M μεταχείριση, ο χρόνος επώασης προκαλεί στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 0,125 και 9 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 4. Στη MG μεταχείριση, οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στο χρόνο εντοπίζονται στις 0,125, 9 και 108 ημέρες.

Η μείωση της συγκέντρωσης του στοιχείου παρουσία γλυκόζης (MG) που παρατηρήθηκε στο ανταλλάξιμο κλάσμα, ισοσταθμίζεται πλέον στο αναγώγιμο κλάσμα. Πιο συγκεκριμένα, στις 108 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb στη M μεταχείριση είναι  $424,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , ενώ στη MG μεταχείριση είναι  $464,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Η MG μεταχείριση παρουσιάζει δηλαδή υψηλότερη συγκέντρωση μολύβδου από την M, σε αυτό το κλάσμα, κατά 7%. Αυτή η διαφοροποίηση των μεταχειρίσεων είναι στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 1%.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η γλυκόζη δεν επηρέασε σημαντικά το αναγώγιμο κλάσμα του στοιχείου στις περισσότερες περιπτώσεις, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 16. Εφόσον το ανταλλάξιμο κλάσμα παρουσιάζει αρκετά μειωμένη συγκέντρωση, τα υπόλοιπα κλάσματα θα παρουσιάζουν αντίστοιχα αυξημένη.

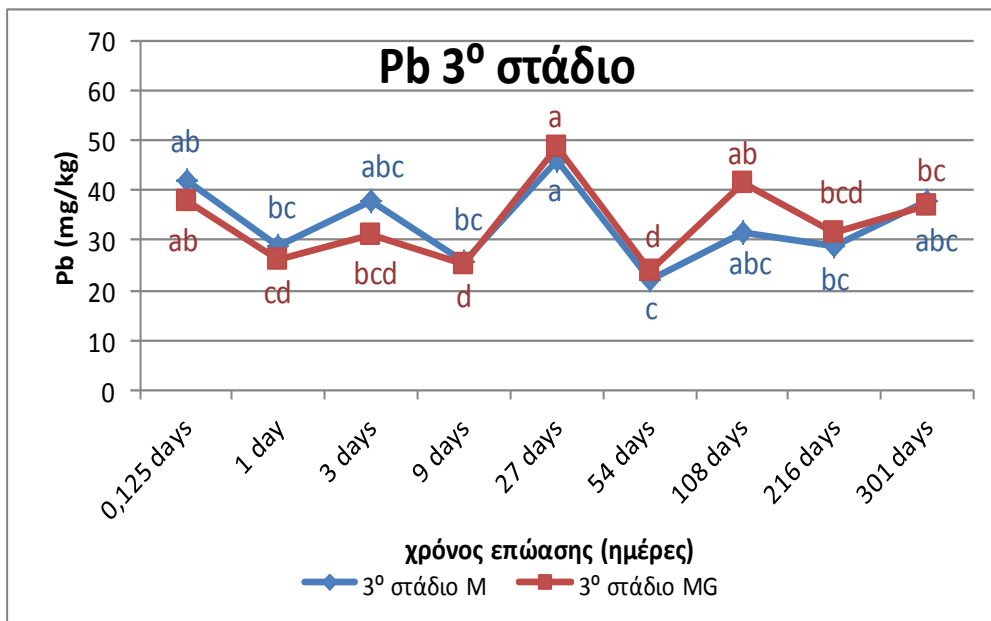
### 6.2.3: 3<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον μόλυβδο, στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις οξειδώσιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 17 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Αντίθετα, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση της μεταχείρισης (M, MG) (Πίνακας 17).

**Πίνακας 17:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 2           | 1           | 2,5         | 0,07     | 0,797        |
| <b>Χρόνος</b>               | 3936        | 8           | 492         | 13,31    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 380         | 8           | 47,6        | 1,29     | 0,270        |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 5) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου (Pb) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο (οξειδώσιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 5:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρείται ότι από το χρονικό διάστημα των 108 ημερών κι έπειτα, σταθεροποιείται η συγκέντρωση του μολύβδου στο οξειδώσιμο κλάσμα. Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση της μεταχείρισης MG, αλλά και στην μεταχείριση M. Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 27 και στις 54 ημέρες. Στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 1, 27 και 54 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 5.

Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων (M και MG) που αποτυπώνεται στο χρονικό διάστημα των 108 ημερών είναι πολύ μικρή, περίπου στο 1% των συγκεντρώσεων του μετάλλου και δεν είναι στατιστικά σημαντική σύμφωνα με το Tukey's Test. Συμπεραίνουμε, επομένως, ότι ο χρόνος επώασης ήταν ο κύριος παράγοντας που επηρέασε τη συγκέντρωση του Pb στο οξειδώσιμο κλάσμα (Πίνακας 17).

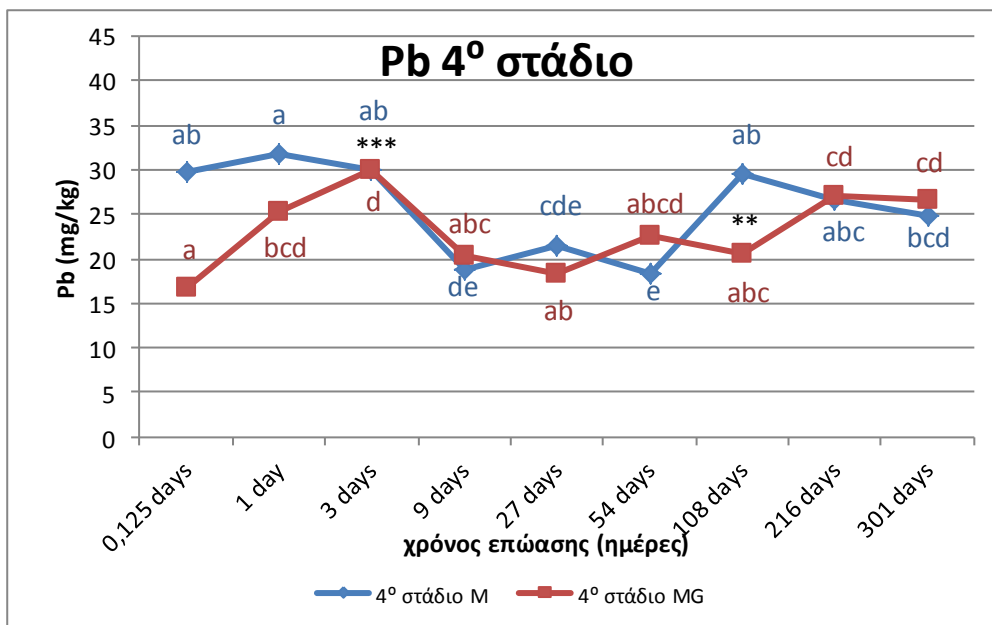
#### **6.2.4: 4<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για τον μόλυβδο, στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις υπολειμματικές μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 18 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (γλυκόζη, μη γλυκόζη) στη συγκέντρωση των υπολειμματικών μορφών του μετάλλου σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου (Πίνακας 18)

**Πίνακας 18:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 122,4       | 1           | 122,4       | 14,18    | <b>0,000</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 935,7       | 8           | 177         | 13,55    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 531         | 8           | 66,4        | 7,69     | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 6) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μόλυβδου (Pb) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο (υπολειμματικό κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 6:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

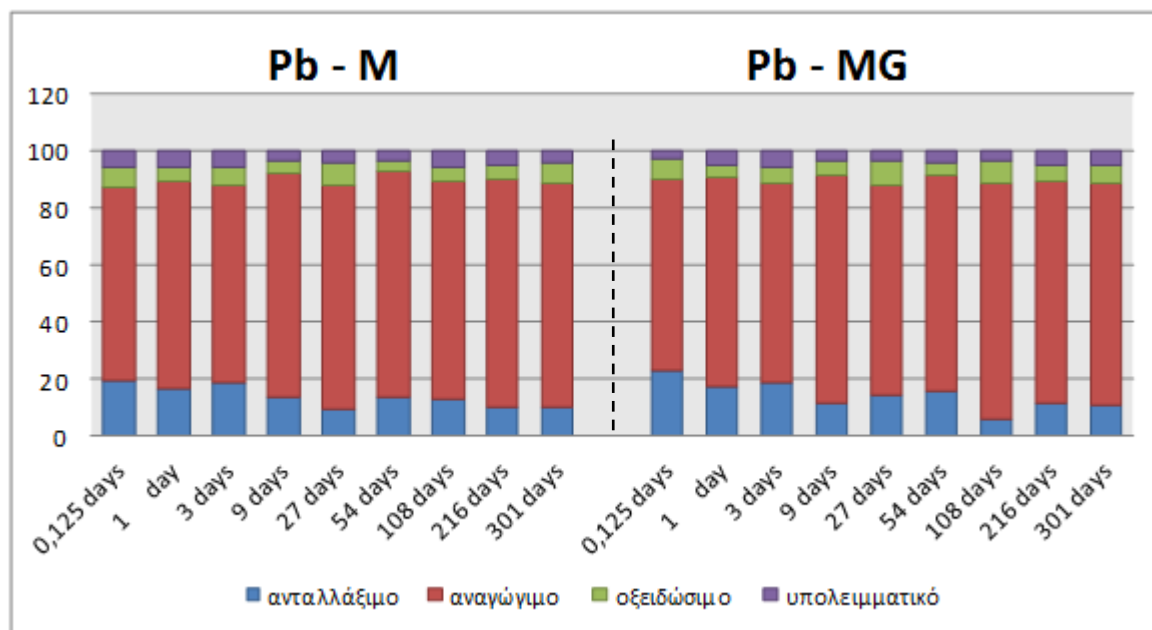
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχει διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του μολύβδου στο υπολειμματικό κλάσμα, ανάμεσα στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG). Πιο συγκεκριμένα, στις 0,125 ημέρες (3 ώρες), ο Pb στη M μεταχείριση υπερिशύει από τον αντίστοιχο της MG μεταχείρισης κατά 2,3% (M:  $29,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ενώ MG:  $16,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Αυτή η διαφοροποίηση είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 1%. Ανάλογη διαφοροποίηση αποτυπώνεται και στις 108 ημέρες, όπου η M μεταχείριση υπερिशύει κατά 1,6% έναντι της MG. (M:  $29,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ενώ MG:  $20,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Και αυτή η διαφοροποίηση είναι στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο 1% σύμφωνα με το Tukey's Test.

Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 9 και στις 108 ημέρες. Στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 0,125 και 9 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 6. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι και ο χρόνος επώασης και η μεταχείριση επηρέασαν τη συγκέντρωση του Pb στο υπολειμματικό στάδιο (Πίνακας 18).

Γενικά, οι ανταλλάξιμες μορφές των στοιχείων, οι οποίες είναι χαλαρά συγκρατημένες στο εδαφικό κolloειδές, τείνουν να μετακινούνται / μετατρέπονται σε πιο ισχυρά δεσμευμένες μορφές, με το πέρασ του χρόνου. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι σε όλα τα στάδια, με εξαίρεση το ανταλλάξιμο, υπάρχει σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του μολύβδου μετά τις 108 ημέρες.

Τέλος, στις περισσότερες περιπτώσεις η παρουσία ή μη γλυκόζης δεν προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του Pb. Εξαίρεση αποτελούν οι 108 ημέρες στο 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> στάδιο (ανταλλάξιμες, αναγώγιμες και υπολειμματικές μορφές του στοιχείου αντίστοιχα) της τροποποιημένης BCR, καθώς και οι 0,125 ημέρες (3 ώρες) του 4<sup>ου</sup> σταδίου.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 7) αποτυπώνεται η συνολική κατανομή του Pb σε όλους τους χρόνους της μελέτης, ως επί τοις εκατό άθροισμά του και στα τέσσερα κλάσματα της μεθόδου. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μεταχείριση άνευ γλυκόζης (M) και τα αποτελέσματα από τη μεταχείριση με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 7:** Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων μολύβδου (Pb) των τεσσάρων κλασμάτων (ανταλλάξιμο: κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ, αναγώγιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά, οξειδώσιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά, υπολειμματικό: υπολειμματικό κλάσμα) για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του Pb στις 2 μεταχειρίσεις συμπεραίνουμε ότι ο χρόνος επώασης είχε καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά κι τη συγκέντρωση του μετάλλου, ενώ η προσθήκη γλυκόζης φαίνεται να είχε μικρή επίδραση. Φαίνεται πως, η διαθεσιμότητα μολύβδου (η κατανομή του στα εδαφικά κλάσματα) δεν σχετίζεται με την διαθεσιμότητα υποστρωμάτων άνθρακα και την μικροβιακή δραστηριότητα.

Στην περίπτωση της MG μεταχείρισης φαίνεται πως, επειδή ο μόλυβδος δεν αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τους μικροοργανισμούς, δεν αφομοιώθηκε σημαντικά από αυτούς. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας που προκλήθηκε από την προσθήκη γλυκόζης να μη συμβάλλει ιδιαίτερα στην ακινητοποίηση του Pb, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Ni. Παρόλα αυτά, στη MG μεταχείριση παρατηρήθηκε μια μικρή (κατά 7%) αλλά σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του Pb στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) στις 108 ημέρες, σε σχέση με τη M μεταχείριση.

Επίσης παρατηρείται ότι και στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG), η κυρίαρχη χημική μορφή του Pb είναι αυτή που είναι συνδεδεμένη με τα οξείδια του Fe και του Mn (αναγώγιμο κλάσμα). Έπειτα ακολουθεί ο ανταλλάξιμος Pb, ο Pb που είναι συνδεδεμένος με την οργανική ουσία (οξειδώσιμο κλάσμα) και τέλος ο Pb που βρίσκεται στο υπολειμματικό κλάσμα. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα ευρήματα των Jalali et al. (2008). Οι προαναφερθέντες παρατήρησαν ότι ο μόλυβδος τείνει να συγκεντρώνεται στα οξείδια του Fe και του Mn σε σύγκριση με τα υπόλοιπα κλάσματα. Επιπλέον, οι Norrström et al. (1998), οι οποίοι μελέτησαν τη συγκέντρωση και κλασμάτωση βαρέων μετάλλων σε εδάφη στην άκρη του δρόμου που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε άλατα απόψυξης βρήκαν ότι το 39–54% του μολύβδου εντοπίζεται στο δεσμευμένο με τα οξείδια του Fe και του Mn.

Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στην περίπτωση της MG μεταχείρισης, η μείωση στη συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Pb στις 108 ημέρες μεταφέρθηκε σταδιακά στο 2<sup>ο</sup>, κυρίως και έπειτα στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης (αναγώγιμες και οξειδώσιμες μορφές αντίστοιχα). Αποτέλεσμα ήταν η παρατηρούμενη αύξηση του Pb σε αυτά τα στάδια. Επίσης, η αύξηση της μικροβιακής κοινότητας του εδάφους που προκλήθηκε από την προσθήκη της γλυκόζης δεν συνέβαλλε ιδιαίτερα στην ακινητοποίηση του μετάλλου.



### 6.3: Κλασμάτωση Μολύβδου, παρουσία Νικελίου Pb(+Ni)

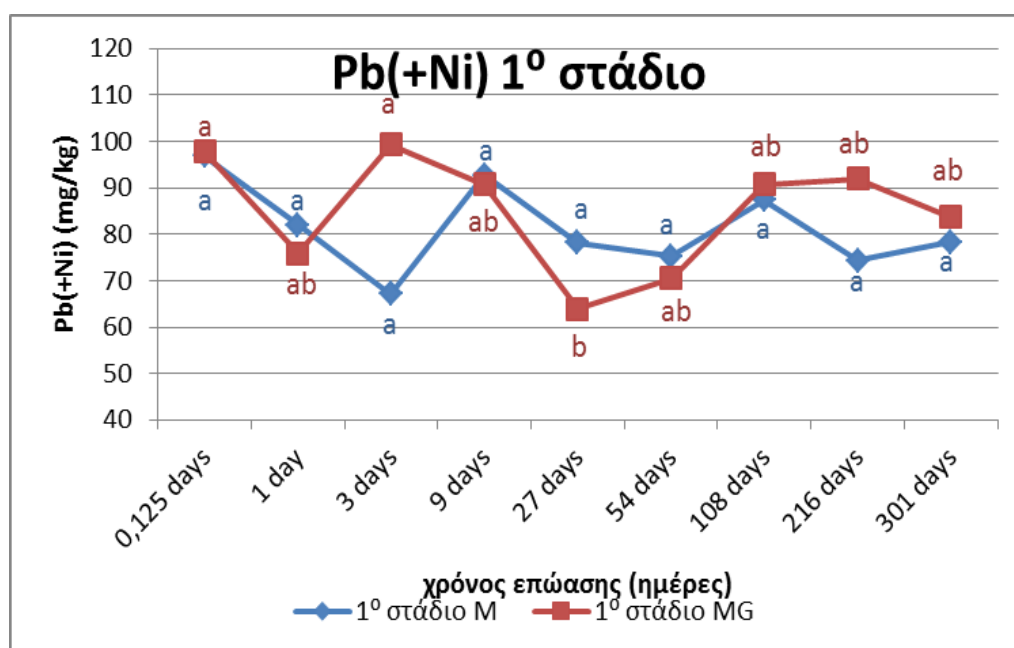
#### 6.3.1: 1<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον μόλυβδο παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)), στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις ανταλλάξιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 19 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) όπως και η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 19:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 231         | 1           | 231,4       | 1,231    | 0,27         |
| <b>Χρόνος</b>               | 4668        | 8           | 583,5       | 3,104    | <b>0,006</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 3058        | 8           | 382,3       | 2        | 0,059        |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 8) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο (ανταλλάξιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 8:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Στη μεταχείριση M, παρατηρούμε ότι στο χρονικό διάστημα από 0,125 έως και 301 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) παρουσιάζει ελαφριά μείωση, από  $97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (ισούται με 17% του συνολικού Pb(+Ni) στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου) σε  $78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (14%).

Στη MG μεταχείριση, ο Pb(+Ni) έχει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της μεταχείρισης M. Δηλαδή, σε όλο το χρονικό διάστημα (0,125 έως και 301 ημέρες), η συγκέντρωσή του παρουσιάζει ελαφριά μείωση, από  $98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (17%) σε  $84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (15%). Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) δεν παρουσιάζει καμία στατιστική σημαντικότητα, ενώ στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 0,125, 3 και 27 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 8.

Επίσης, συγκρίνοντας της τιμές του Pb(+Ni) με τις αντίστοιχες του Pb σε αυτό το στάδιο, παρατηρούμε ότι στο χρονικό διάστημα από 0,125 έως και 3 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb έχει υψηλότερη τιμή από την αντίστοιχη του Pb(+Ni), στις M μεταχειρίσεις. Αυτό σημαίνει ότι, στην προκειμένη περίπτωση, το νικέλιο δρα συνεργιστικά με το μόλυβδο. Από την άλλη, στο χρονικό διάστημα μεταξύ 9 και 301 ημερών, η συγκέντρωση του Pb είναι

χαμηλότερη από την αντίστοιχη του Pb(+Ni). Αυτό σημαίνει ότι το νικέλιο δρα ανταγωνιστικά με τον μόλυβδο, στην περίπτωση της μεταχείρισης M. Δηλαδή το Ni έχει καταλάβει κάποιες από τις θέσεις του Pb στα υπόλοιπα κλάσματα, αφήνοντας μεγάλο μέρος του Pb στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Συγκριτικά με το 1<sup>ο</sup> στάδιο του Pb στη M μεταχείριση, όπου η συγκέντρωσή του άρχιζε από 112 mg·kg<sup>-1</sup> (20%) και κατέληγε σε 59 mg·kg<sup>-1</sup> (11%), ο Pb(+Ni) παρουσιάζει μικρότερη μείωση. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωσή του ξεκινάει από 97 mg·kg<sup>-1</sup> (17%) και καταλήγει σε 78 mg·kg<sup>-1</sup> (14%).

Από τα παραπάνω διαγράμματα, στη σύγκριση του Pb με τον Pb(+Ni) στη μεταχείριση MG, φαίνεται ότι στους πρώτους χρόνους (0,125 έως και 54 ημέρες) η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του Pb. Στους μεγάλους χρόνους όμως (108 έως και 301 ημέρες) ισχύει το αντίθετο. Δηλαδή, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) είναι υψηλότερη από του Pb. Από το παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο μόλυβδος και το νικέλιο έχουν ανταγωνιστική δράση στην προκειμένη περίπτωση μεταχείρισης. Δηλαδή, το Ni έχει καταλάβει κάποιες από τις θέσεις του μολύβδου στα υπόλοιπα κλάσματα, με αποτέλεσμα ο Pb(+Ni) να έχει παραμείνει σε μεγαλύτερο ποσοστό στο ανταλλάξιμο κλάσμα.

Συγκρίνοντας τη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) στο σύνολο των χρόνων επώασης, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν πολύ μικρές διαφοροποιήσεις (της τάξης του 1,6%). Στα χρονικά διαστήματα των 0,125, 3, 108, 216 και 301 ημερών υπερισχύει η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη MG μεταχείριση, ενώ στις 1, 9, 27 και 54 ημέρες υπερισχύει η M μεταχείριση. Οι παραπάνω διαφορές, ωστόσο δεν είναι στατιστικά σημαντικές σύμφωνα με το Tukey's Test. Συμπεραίνουμε, οπότε, ότι η μεταχείριση δεν προκάλεσε διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Ο μόνος παράγοντας που επέδρασε σε αυτή την περίπτωση ήταν ο χρόνος, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τον Πίνακα 19.

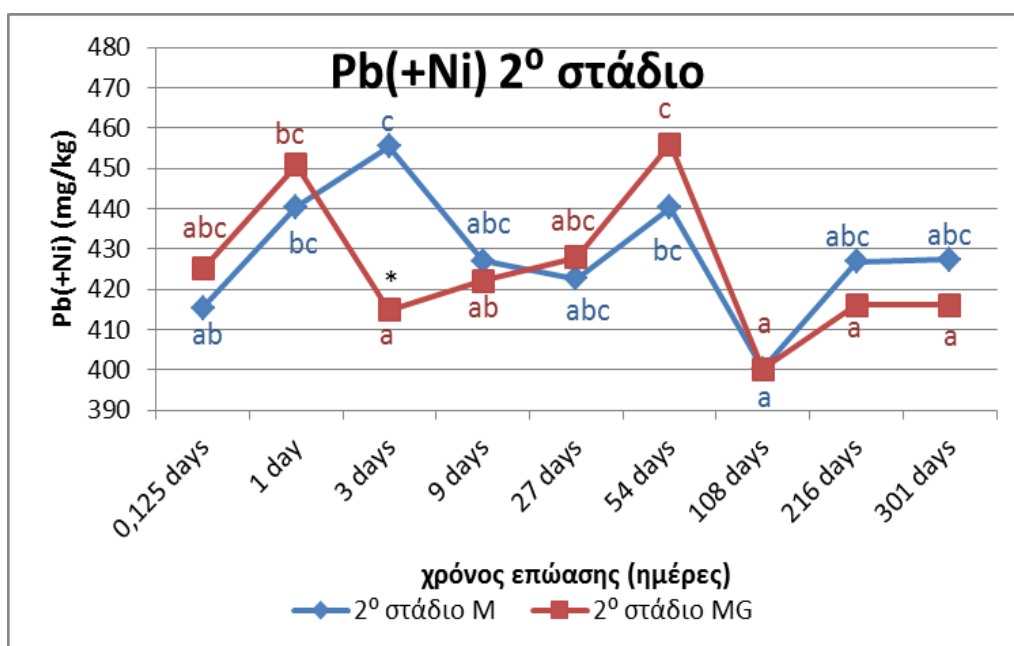
### 6.3.2: 2<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον Pb(+Ni), στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις αναγώγιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 20 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 20). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 20:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 150         | 1           | 150         | 0,754    | 0,389        |
| <b>Χρόνος</b>               | 136Ε2       | 8           | 1696        | 8,510    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 4630        | 8           | 579         | 2,904    | <b>0,009</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 9) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο (αναγώγιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 9:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρείται ότι και στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) υπάρχει ίδια τάση. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του Pb(+Ni) στη μεταχείριση M ξεκινάει από  $415 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισοδυναμεί με 74% του συνολικού Pb(+Ni) στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου) και καταλήγει σε  $427 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (76%), ενώ με τη μεταχείριση με γλυκόζη ξεκινάει από  $425 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (76%) και καταλήγει σε  $416 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (74%). Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 108 ημέρες, ενώ στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 3 και 108 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 9.

Επιπλέον παρατηρείται ότι στο αναγώγιμο κλάσμα δεν υπάρχουν σημαντικές αυξομειώσεις στην καμπύλη των συγκεντρώσεων του Pb(+Ni) ανάμεσα στις 2 μεταχειρίσεις. Οι διαφορές τους είναι περίπου 2%, με τη M μεταχείριση να υπερτερεί στις 3, 9, 108, 216 και 301 ημέρες, ενώ η MG υπερτερεί τις υπόλοιπες. Στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο μεταχειρίσεις υπάρχει μόνο στις 3 ημέρες. Αυτή είναι της τάξης του 5%, σύμφωνα με το Tukey's Test.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο χρόνος επώασης και ο συνδυασμός χρόνου και μεταχείρισης επηρέασαν τη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο αναγώγιμο κλάσμα, ενώ ο παράγοντας της μεταχείρισης είχε ελάχιστη συνεισφορά (Πίνακας 20).

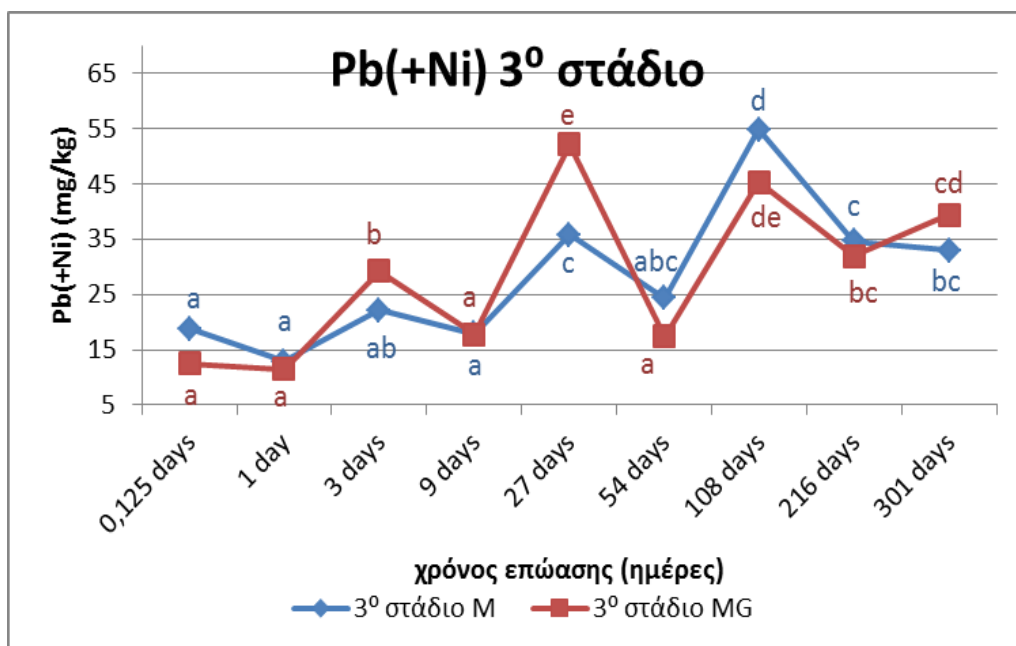
### 6.3.3: 3<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για τον Pb(+Ni), στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις οξειδώσιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 21 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) όπως και η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 21:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 0           | 1           | 0           | 0        | 1,000        |
| <b>Χρόνος</b>               | 105E2       | 8           | 1307        | 55,12    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 0           | 8           | 0           | 0,00     | 1,000        |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 10) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο (οξειδώσιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 10:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Όπως στο αναγώγιμο κλάσμα, έτσι και στο οξειδώσιμο, οι καμπύλες των δύο μεταχειρίσεων (M και MG) παρουσιάζουν την ίδια τάση. Πιο συγκεκριμένα, στη M μεταχείριση και στο σύνολο των χρόνων, η συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου ξεκινάει στις 0,125 ημέρες από  $19 \text{ mg kg}^{-1}$  (ισοδυναμεί με 3% του συνολικού Pb(+Ni) στη M μεταχείριση για αυτό το στάδιο) για να καταλήξει στις 301 ημέρες σε  $33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (6%). Αντίστοιχα, στη MG μεταχείριση, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) ξεκινάει από  $13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (2%) και καταλήγει σε  $39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (7%). Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα, στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 27, 108 και 216 ημέρες, ενώ στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 3, 27 και 108 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 10.

Επίσης, στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της μεθόδου, όπως και στο 2<sup>ο</sup>, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις καμπύλες των δύο μεταχειρίσεων. Πιο συγκεκριμένα, αυξομειώνονται κατά 1,3% και στις 3, 27 και 301 ημέρες υπερτερεί η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη μεταχείριση MG, ενώ τις υπόλοιπες υπερτερεί η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη μεταχείριση M. Οι παραπάνω διαφορές, ωστόσο, δεν θεωρούνται στατιστικά σημαντικές

σύμφωνα με το Tukey's Test. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο παράγοντας ο οποίος προκάλεσε διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο οξειδώσιμο κλάσμα του μετάλλου είναι ο χρόνος επώασης και όχι η μεταχείριση (Πίνακας 21).

#### **6.3.4: 4<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

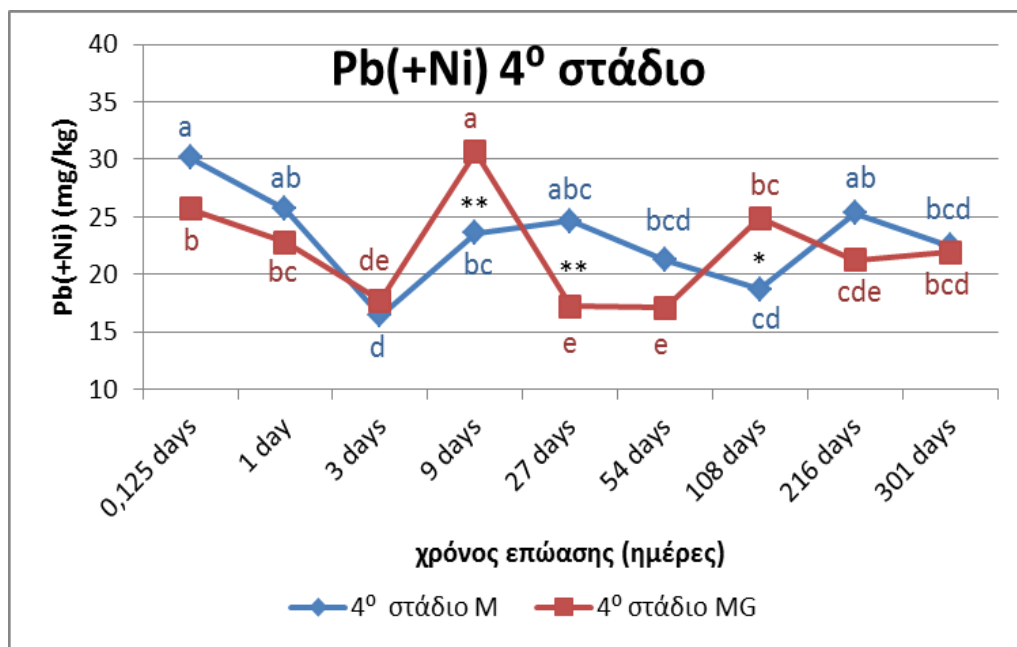
Για τον Pb(+Ni), στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις υπολειμματικές μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 22 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Ανονα. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 22). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 22:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση Pb(+Ni) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, ρ: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 18,3        | 1           | 18,30       | 3,47     | 0,068        |
| <b>Χρόνος</b>               | 781,5       | 8           | 97,69       | 18,56    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 394,8       | 8           | 49,35       | 9,37     | <b>0,000</b> |



Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 11) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο (υπολειμματικό κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



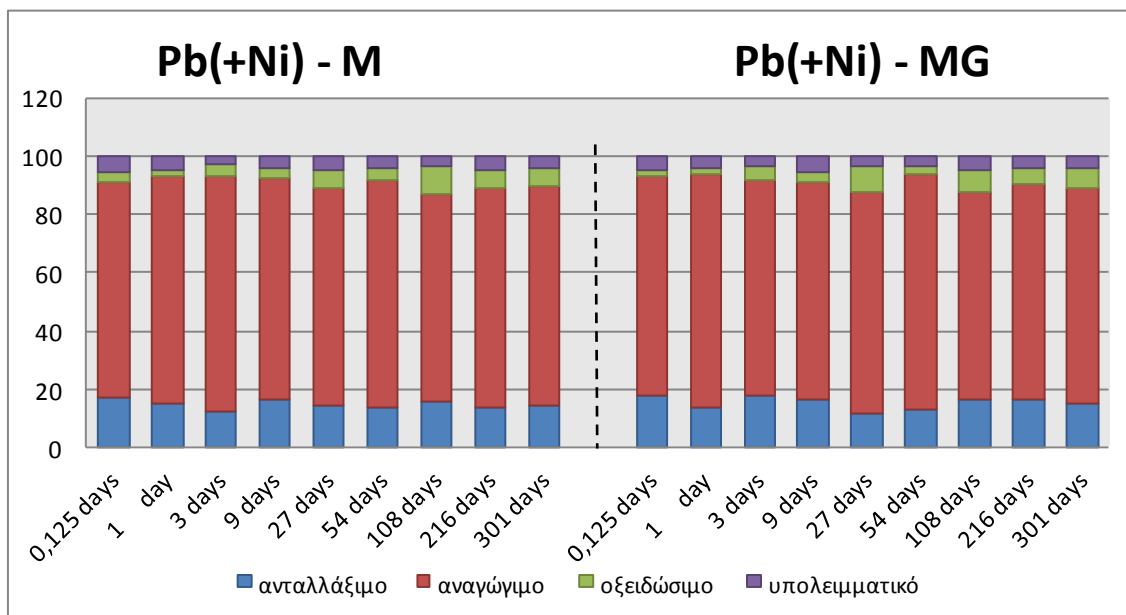
**Διάγραμμα 11:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη M μεταχείριση παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα, στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 3 και στις 216 ημέρες, ενώ στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 3, 9 και 108 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 11.

Επίσης, παρατηρούμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του Pb(+Ni) στο υπολειμματικό κλάσμα, ανάμεσα στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG). Πιο συγκεκριμένα, στις 9 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη MG μεταχείριση είναι  $31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με 5% του συνολικού Pb(+Ni) στη MG μεταχείριση σε αυτό το στάδιο), ενώ στη M μεταχείριση είναι  $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (5%). Αυτή η διαφορά είναι και στατιστικά σημαντική, με επίπεδο σημαντικότητας 1%, σύμφωνα με το Tukey's Test.

Η επόμενη στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στις μεταχειρίσεις λαμβάνει χώρα στις 27 ημέρες, όπου η συγκέντρωση του Pb(+Ni) με τη M μεταχείριση υπερέχει έναντι της MG μεταχείρισης κατά 1,3%. Και αυτή η διαφοροποίηση έχει επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας ίσο με 1%. Τέλος, στις 108 ημέρες, η MG μεταχείριση προσδίδει υπολειμματικό Pb(+Ni) ίσο με  $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (4%), ενώ η M ανέρχεται στα  $19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (3%). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο χρόνος επώασης, όπως και ο συνδυασμός χρόνου και μεταχειρίσεις επηρέασαν τη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο υπολειμματικό κλάσμα.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 12) αποτυπώνεται η συνολική κατανομή του Pb(+Ni) σε όλους τους χρόνους της μελέτης, ως επί τοις εκατό άθροισμά του και στα τέσσερα κλάσματα της μεθόδου. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μεταχείριση άνευ γλυκόζης (M) και τα αποτελέσματα από τη μεταχείριση με γλυκόζη MG).



**Διάγραμμα 12:** Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων μολύβδου παρουσία νικελίου (Pb(+Ni)) των τεσσάρων κλασμάτων (ανταλλάξιμο: κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ, αναγώγιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά, οξειδώσιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά, υπολειμματικό: υπολειμματικό κλάσμα) για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του Pb(+Ni) στις 2 μεταχειρίσεις συμπεραίνουμε ότι ο χρόνος επώασης είχε καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά κι τη συγκέντρωση του μετάλλου, ενώ η προσθήκη γλυκόζης φαίνεται να είχε μικρή επίδραση.

Επιπλέον, κλασμάτωση του Pb δεν διαφοροποιείται σημαντικά από την ταυτόχρονη παρουσία ρύπανσης με Ni, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων 7 και 12. Παρατηρούμε ότι σε όλα τα στάδια, τις περισσότερες φορές, η διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων M και MG είναι μικρότερη του 3%. Εξαιρέση αποτελούν οι ακόλουθες περιπτώσεις: Στις 3 ημέρες του 1<sup>ου</sup> σταδίου, η μεταχείριση M παρουσίασε μείωση του Pb(+Ni) στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Αυτή η μείωση αγγίζει το 12% (6% χαμηλότερο από την αντίστοιχη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη MG μεταχείριση) και είναι από τις χαμηλότερες τιμές σε όλο το υπό μελέτη χρονικό διάστημα.

Έπειτα, στις 3 ημέρες του 2<sup>ου</sup> σταδίου, στη μεταχείριση M, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του Pb(+Ni) στο αναγώγιμο κλάσμα. Αυτή η αύξηση συνδέεται άμεσα με τη μείωση που έλαβε χώρα στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα του ανταλλάξιμου κλάσματος. Μάλιστα, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στις 3 ημέρες του 2<sup>ου</sup> σταδίου είναι και η υψηλότερη τιμή σε όλο το υπό μελέτη χρονικό διάστημα.

Στις 27 ημέρες του 1<sup>ου</sup> σταδίου, στη μεταχείριση MG, η τιμή του Pb(+Ni) είναι η χαμηλότερη που συναντάται σε όλο το ανταλλάξιμο κλάσμα. Είναι ακόμα χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του Pb(+Ni) στη μεταχείριση M στις 27 ημέρες.

Άλλη μία περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις του Pb(+Ni) στις δύο μεταχειρίσεις παρουσιάζουν διαφορά μεγαλύτερη από 3% εμφανίζεται στις 54 ημέρες του 2<sup>ου</sup> σταδίου. Στην MG μεταχείριση, ο Pb(+Ni) παρουσιάζει συγκέντρωση στο αναγώγιμο κλάσμα 456 mg ·kg<sup>-1</sup> (81%), ποσοστό που είναι κατά 2,8% μεγαλύτερο από την αντίστοιχη μεταχείριση.

Στις 27 ημέρες του 3<sup>ου</sup> σταδίου, στη μεταχείριση MG, η συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο οξειδώσιμο κλάσμα είναι 52 mg·kg<sup>-1</sup> (9%), ποσοστό που είναι κατά 3% υψηλότερο από την αντίστοιχη συγκέντρωση του Pb(+Ni) στη M μεταχείριση. Αυτή είναι και η μεγαλύτερη διαφορά των δύο μεταχειρίσεων στο οξειδώσιμο κλάσμα, σε όλους τους υπό μελέτη χρόνους.

Ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι και στις δύο μεταχειρίσεις, το μεγαλύτερο ποσοστό του Pb(+Ni) βρίσκεται στο αναγώγιμο κλάσμα (Jalali et al., 2008). Πιο συγκεκριμένα, η μέση συγκέντρωση του Pb(+Ni) στο αναγώγιμο κλάσμα είναι 76% και στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG). Έπειτα ακολουθεί η συγκέντρωσή του στο ανταλλάξιμο (14% στη M μεταχείριση και 15% στη MG), στο οξειδώσιμο (5% και στις δύο μεταχειρίσεις) και τέλος στο υπολειμματικό κλάσμα (4% και στις δύο μεταχειρίσεις) (Norrström et al., 1998).

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια ελαφρά υψηλότερη παρουσία Pb(+Ni) στο ανταλλάξιμο κλάσμα στα τελικά στάδια επώασης, συγκριτικά με την εφαρμογή ρύπανσης με Pb μόνο.

## 6.4: Κλασμάτωση Νικελίου

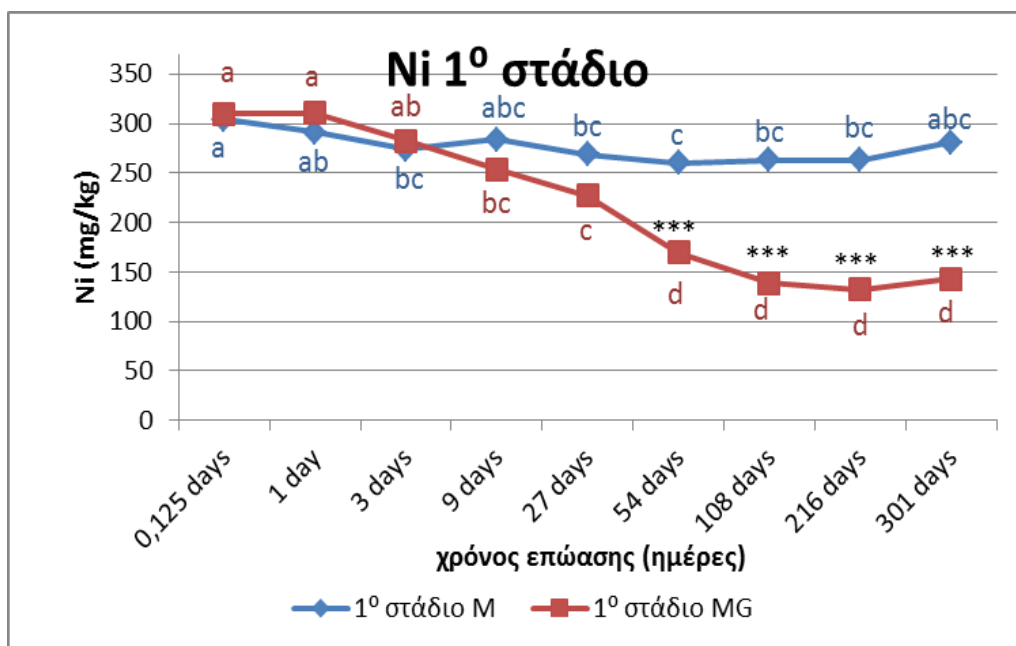
### 6.4.1: 1<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για το νικέλιο, στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις ανταλλάξιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 23 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (M, MG) στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni σε αυτό το στάδιο (Πίνακας 23).

**Πίνακας 23:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση Ni στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 608E2       | 1           | 608E2       | 208,4    | <b>0,000</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 118E3       | 8           | 147E2       | 50,5     | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 653E2       | 8           | 8164        | 28,0     | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 13) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο (ανταλλάξιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 13:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Στην περίπτωση της μεταχείρισης M, παρατηρούμε ότι υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου, μέχρι και τις 216 ημέρες. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση από  $304,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με 55% του συνολικού νικελίου του 1<sup>ου</sup> σταδίου στη μεταχείριση M) που είναι στις 0,125 ημέρες (3 ώρες) πέφτει σε  $262,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με το 48% του Ni στη M μεταχείριση). Έπειτα, η συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνεται ξανά για να επανέλθει στο  $281,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (51%) (redistribution). Δηλαδή, ένα ποσοστό από τις επόμενες μορφές του μετάλλου (αναγώγιμη, οξειδώσιμη) μεταφέρθηκε στην αναγώγιμη μορφή του νικελίου, προκειμένου, στις 301 ημέρες, αυτό να επανέλθει σχεδόν στην αρχική συγκέντρωση που είχε στις 0,125 ημέρες (3 ώρες).

Στη μεταχείριση MG του νικελίου, στο χρονικό διάστημα ανάμεσα στις 0,125 και 301 ημέρες, μπορεί να ισχύει η ίδια ανακατανομή (redistribution) που συμβαίνει την μεταχείριση M. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του νικελίου στο ανταλλάξιμο κλάσμα ξεκινάει από  $309,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με το 56% του Ni στη MG μεταχείριση) στις 0,125 μέρες, στη συνέχεια μειώνεται σε  $132 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (24% του Ni στη MG μεταχείριση) στις 216 μέρες και τέλος αυξάνεται λίγο, ως τα  $142,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (26%) στις 301 μέρες. Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni δεν παρουσιάζει καμία στατιστική

σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, ενώ στη MG μεταχείριση οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην επίδραση του χρόνου εντοπίζονται στις 54 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 13.

Μια άλλη σημαντική πληροφορία που λαμβάνουμε από το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι η προσθήκη γλυκόζης μείωσε σημαντικά το νικέλιο που ήταν σε ανταλλάξιμη μορφή. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της γλυκόζης από τις 54 έως και τις 301 ημέρες σχεδόν υποδιπλασίασε τη συγκέντρωση του νικελίου: στις 54 ημέρες η M είναι  $260,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48% δηλαδή του συνολικού Ni στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου), ενώ η MG ισούται με  $169,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (δηλαδή 31%). Αυτή η διαφοροποίηση ανάμεσα στις μεταχειρίσεις είναι στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 1% σύμφωνα με το Tukey's Test. Στις 108 μέρες η M είναι  $262,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48%) ενώ η MG είναι  $139 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (25%). Και αυτή η διαφοροποίηση είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 1%. Στη συνέχεια, υπάρχει και στις 216 ημέρες στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση, σε επίπεδο σημαντικότητας 1%, όπου η M μεταχείριση δίνει συγκέντρωση ανταλλάξιμου νικελίου ίση με  $262,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48%) ενώ η MG δίνει ανταλλάξιμο νικέλιο ίσο με  $132 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (24%). Τέλος, στις 301 ημέρες η M μεταχείριση δίνει ανταλλάξιμο νικέλιο ίσο με  $281,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (51%) ενώ η MG δίνει  $142,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με 26%). Δηλαδή, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του Ni στο ανταλλάξιμο κλάσμα επηρεάστηκαν σαφώς από τη μεταχείριση (M ή MG).

Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο ανταλλάξιμο κλάσμα, η συγκέντρωση του νικελίου παρουσία γλυκόζης είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη στη μεταχείριση χωρίς γλυκόζη κατά 25%. Αυτό το ποσοστό του στοιχείου μοιράστηκε στα υπόλοιπα στάδια (7% στο αναγώγιμο και 19% στο οξειδώσιμο κλάσμα).

Τέλος, και με τις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) υπάρχει αισθητή μείωση της συγκέντρωσης των ανταλλάξιμων μορφών του νικελίου στο σύνολο του χρονικού διαστήματος μελέτης. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην επίδραση του χρόνου επώασης. Με άλλα λόγια, δηλαδή, με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του νικελίου τείνει να μειωθεί από το ανταλλάξιμο κλάσμα και να μεταφερθεί στα υπόλοιπα. Το παραπάνω έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Ma et al. (1997), οι οποίοι εξέτασαν την κλασμάτωση του Cd, του Cu, του Ni και του Zn σε επιβαρυμένα εδάφη τα οποία προέρχονταν από γεωργικές και βιομηχανικές περιοχές της Αμερικής. Αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του νικελίου μειώνεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα, ενώ

αυξάνεται στα υπόλοιπα. Συμπεραίνουμε, οπότε ότι και ο χρόνος και η μεταχείριση επηρέασαν σημαντικά τη συγκέντρωση του Ni στο ανταλλάξιμο κλάσμα (Πίνακας 23).

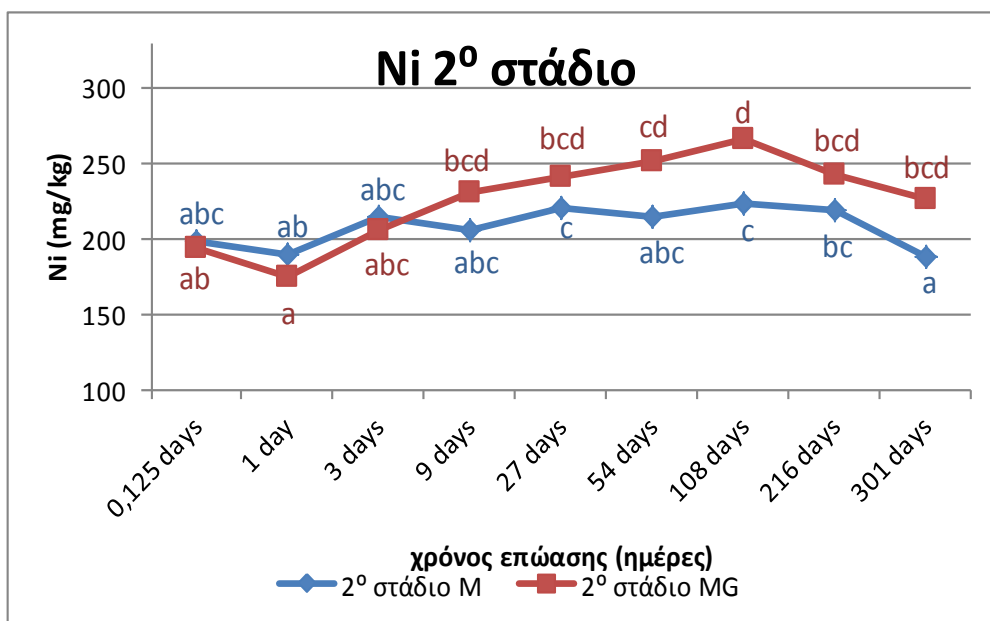
#### **6.4.2: 2<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για το νικέλιο, στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις αναγώγιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 24 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (γλυκόζη, μη γλυκόζη) στη συγκέντρωση των αναγώγιμων μορφών του μετάλλου σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Απονα. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου (Πίνακας 24).

**Πίνακας 24:** Ανάλυση διασποράς (Απονα) για τη συγκέντρωση Ni στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 5747        | 1           | 5747        | 19,7     | <b>0,000</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 257Ε2       | 8           | 3213        | 11,01    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 7517        | 8           | 940         | 3,2      | <b>0,005</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 14) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο (αναγώγιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 14:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 2ο στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώνιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Στην περίπτωση της μεταχείρισης M, παρατηρούμε ότι στο χρονικό διάστημα από 0,125 έως και 3 ημέρες, η συγκέντρωση του νικελίου στο αναγώνιμο κλάσμα αυξήθηκε ελαφρά, από  $198 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισοδυναμεί με 36% του συνολικού νικελίου στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου) σε  $214 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισοδυναμεί με 39%). Από τις 9 έως και τις 216 ημέρες, η συγκέντρωση του μετάλλου είναι σταθερή, ενώ στις 301 ημέρες η συγκέντρωση του επανέρχεται στο  $188 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (34%), κοντά δηλαδή στην αρχική του συγκέντρωση. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανακατανομής (redistribution) που έγινε στο πρώτο στάδιο. Δηλαδή η αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου που παρατηρήθηκε στις 301 ημέρες του 1<sup>ου</sup> σταδίου εξισορροπείται με μείωση της συγκέντρωσής του στο 2<sup>ο</sup> στάδιο.

Στην περίπτωση της μεταχείρισης με γλυκόζη (MG), παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου από  $194 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (35%) σε  $266 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48%) στο χρονικό διάστημα μεταξύ 0,125 και 108 ημέρες. Έπειτα από τις 108 έως και τις 301 ημέρες, η συγκέντρωση αυτή μειώνεται ελαφρά, από  $266 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (48%) σε  $227 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (42%).



Στη Μ μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Νι παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 301 ημέρες, ενώ στην ΜG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου δεν προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 14.

Γενικά συμπεραίνεται ότι η προσθήκη γλυκόζης αύξησε το ποσοστό του νικελίου στο αναγώγιμο κλάσμα. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων (Μ και ΜG), φαίνεται πως η μεταχείριση ΜG δίνει υψηλότερη συγκέντρωση νικελίου στο αναγώγιμο κλάσμα, αλλά αυτή η διαφορά είναι κατά μέσο όρο 3% και δεν είναι στατιστικά σημαντική σύμφωνα με το Tukey's Test. Συμπεραίνουμε, οπότε ότι και ο χρόνος και η μεταχείριση επηρέασαν σημαντικά τη συγκέντρωση του Νι στο αναγώγιμο κλάσμα (Πίνακας 24).

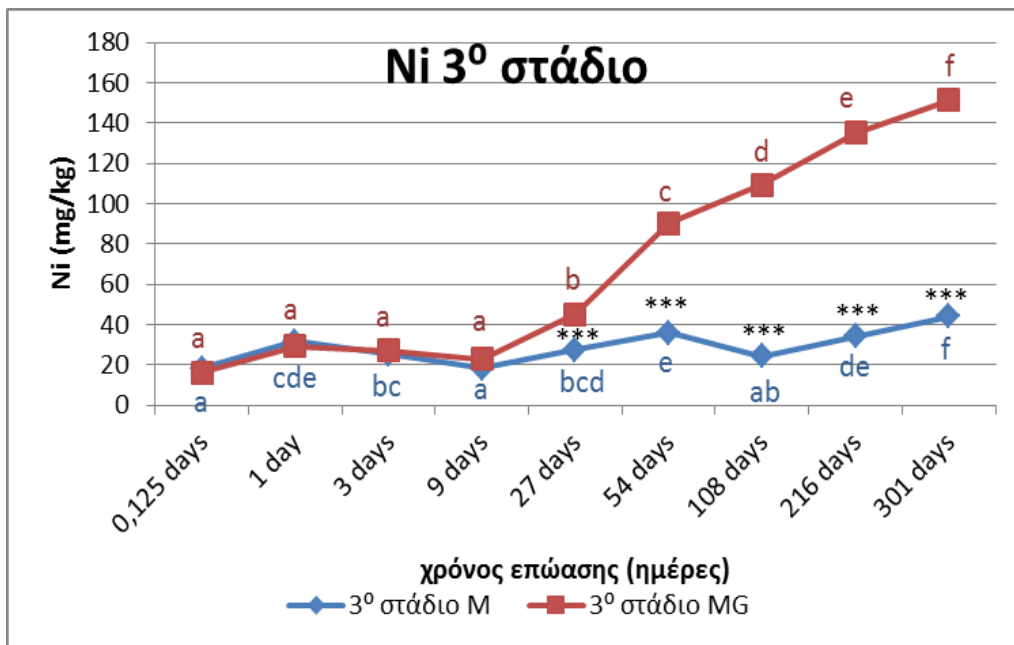
### **6.4.3: 3<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για το νικέλιο, στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις οξειδώσιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 25 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (Μ, ΜG) στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Νι στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου (Πίνακας 25).

**Πίνακας 25:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση Νι στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>    |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|-------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 299E2       | 1           | 2,99E+04    | 1328     | <b>0,00</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 561E2       | 8           | 7016        | 312      | <b>0,00</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 346E2       | 8           | 4329        | 192      | <b>0,00</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 15) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο (οξειδώσιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (Μ) και με γλυκόζη (ΜG).



**Διάγραμμα 15:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδώσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρούμε ότι, στη μεταχείριση M, έχει μεταφερθεί συνολικά πολύ μικρό ποσοστό του νικελίου σε αυτό το στάδιο (5%). Επίσης, όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, στο χρονικό διάστημα μεταξύ 0,125 και 1 ημέρας, η συγκέντρωση του νικελίου αυξάνεται πολύ λίγο από  $18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (3%) σε  $32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (6%). Στη συνέχεια, από 3 ημέρες μέχρι και τις 216 ημέρες σταθεροποιείται, ενώ από 216 έως και 301 ημέρες υπάρχει μια μικρή αύξηση, από  $34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (6%) σε  $44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (8%) στη συγκέντρωση του μετάλλου στο οξειδώσιμο κλάσμα.

Η μεταχείριση MG παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενη τάση στο οξειδώσιμο κλάσμα. Στο σύνολο των χρόνων επώασης, φτάνει μέχρι και το σχεδόν τετραπλάσιο από τη συγκέντρωση του νικελίου στη M μεταχείριση. Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 0,125, 9, 54, 216 και 301 ημέρες, ενώ στην MG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 27, 54, 108, 216 και 301 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 15.

Συγκρίνοντας τις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) παρατηρούμε ότι, ενώ στα πρώτα χρονικά διαστήματα (δηλαδή στις 0,125, 1, 3 και 9 ημέρες) οι τιμές τους είναι εξαιρετικά κοντινές, από τις 27 έως και τις 301 ημέρες διαφοροποιούνται έντονα. Πιο συγκεκριμένα, ενώ στις 27 ημέρες η συγκέντρωση του νικελίου στη μεταχείριση M είναι  $27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ίση δηλαδή με 5% του συνολικού Ni στη μεταχείριση M σε αυτό το στάδιο), το νικέλιο με τη MG μεταχείριση ανέρχεται στα  $45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (8%) στο ίδιο χρονικό διάστημα. Αυτή η διαφορά είναι και στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 1%.

Έπειτα, στις 54 ημέρες, το Ni με την MG μεταχείριση υπερέχει έναντι στο Ni με τη M μεταχείριση κατά 10%. Και αυτή η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο σημαντικότητας 1%. Στις 108, 216 και 301 ημέρες, η διαφορά της MG με τη M ισούται με 16, 17 και 20% αντίστοιχα, η οποία είναι στατιστικά σημαντική, με επίπεδο σημαντικότητας 1% σύμφωνα με το Tukey's Test.

Συμπεραίνουμε, οπότε ότι και ο χρόνος και η μεταχείριση επηρέασαν σημαντικά τη συγκέντρωση του Ni στο οξειδώσιμο κλάσμα (Πίνακας 25).

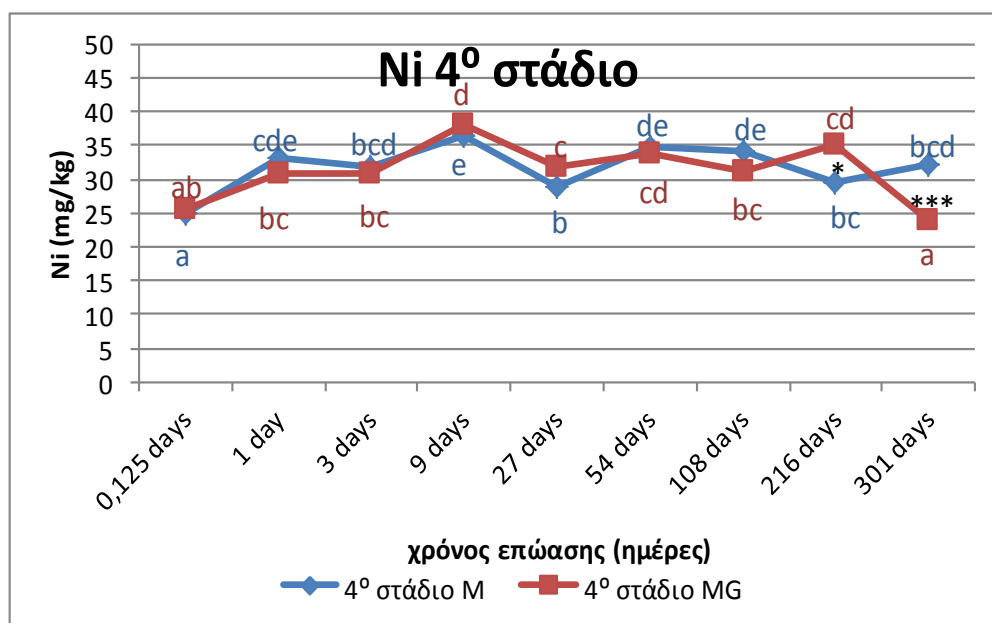
#### **6.4.4: 4<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για το Ni, στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις υπολειμματικές μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 26 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 26). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 26:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση Ni στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 5,1         | 1           | 5,15        | 1,24     | 0,27         |
| <b>Χρόνος</b>               | 781,9       | 8           | 97,73       | 23,47    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 240,1       | 8           | 30,02       | 7        | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 16) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο (υπολειμματικό κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 16:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου (Ni) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

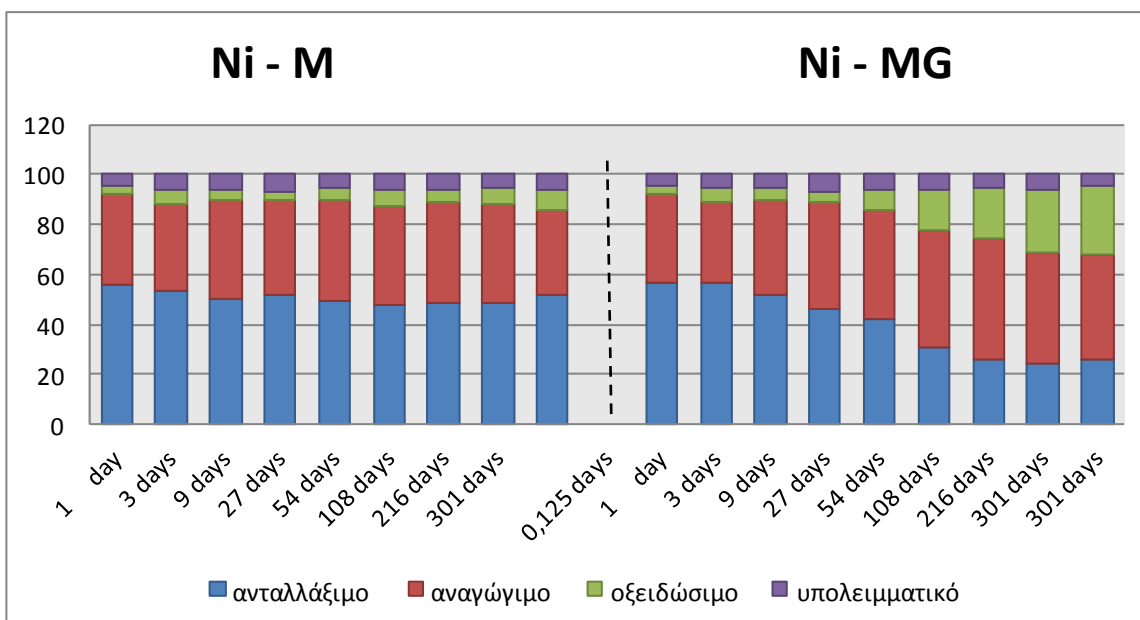
Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 0,125, 9, 27 και 216 ημέρες, ενώ στην MG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 9, 27 και 301 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 16.

Επίσης, συμπεραίνουμε ότι οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του Ni με δύο μεταχειρίσεις (M και MG) είναι σχετικά μικρές. Στις 0,125, 9, 27 και 216 ημέρες υπερिशύει το Ni με τη MG μεταχείριση, ενώ στις 1, 3, 54, 108 και 301 ημέρες υπερिशύει το Ni με τη M μεταχείριση.

Διαφοροποιήσεις με στατιστική σημαντικότητα σύμφωνα με το Tukey's Test υπάρχουν στις 216 και στις 301 ημέρες μόνο. Συγκεκριμένα, στις 216 ημέρες η συγκέντρωση του Ni με την MG μεταχείριση είναι  $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (που ισούται με 6% του συνολικού Ni με την MG μεταχείριση σε αυτό το στάδιο), ενώ το Ni με την M μεταχείριση ισούται με  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (δηλαδή 5%). Αυτή η διαφορά έχει επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 5%.

Στις 301 ημέρες, αντίθετα, η M μεταχείριση υπερισχύει έναντι της MG κατά 1,5%, διαφορά με επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 1%. Επειδή όμως παρατηρείται σταθερή τάση στη συγκέντρωση του Ni και στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) και η διαφορά τους στο σύνολο των χρονικών διαστημάτων κυμαίνεται στο 0,5%, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συγκέντρωση του Ni δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα από τη μεταχείριση σε αυτό το κλάσμα, γεγονός που συμφωνεί με τον Πίνακα 26.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 17) αποτυπώνεται η συνολική κατανομή του Ni σε όλους τους χρόνους της μελέτης, ως επί τοις εκατό άθροισμά του και στα τέσσερα κλάσματα της μεθόδου. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μεταχείριση άνευ γλυκόζης (M) και τα αποτελέσματα από τη μεταχείριση με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 17:** Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων νικελίου (Ni) των τεσσάρων κλασμάτων (ανταλλάξιμο: κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ, αναγώγιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά, οξειδώσιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά, υπολειμματικό: υπολειμματικό κλάσμα) για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες).

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 13 - 17, η προσθήκη γλυκόζης επηρεάζει σημαντικά την κατανομή/διαθεσιμότητα του νικελίου στα 3 πρώτα κλάσματα του εδάφους (ανταλλάξιμο, αναγώγιμο και οξειδώσιμο). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το ανταλλάξιμο κλάσμα, στη μεταχείριση MG, υποδιπλασιάστηκε στους μεγάλους χρόνους, σε σχέση με τη μεταχείριση M. Επιπλέον, η μεταχείριση με γλυκόζη αύξησε το οξειδώσιμο κλάσμα του μετάλλου κατά 25%, ενώ η M το αύξησε κατά 5% μόνο.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από το Διάγραμμα 17 είναι ότι το μεγαλύτερο μέρος του Ni τοποθετείται στο ανταλλάξιμο κλάσμα, σε αντίθεση με το Pb που έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση στο αναγώγιμο. Έπειτα ακολουθεί το αναγώγιμο Ni, το οξειδώσιμο και τέλος το υπολειμματικό. Με την υπεροχή της συγκέντρωσης του Ni στο ανταλλάξιμο κι έπειτα στο αναγώγιμο κλάσμα συμφωνούν και τα ευρήματα της μελέτης των Ma et al. (1997).

Επίσης, οι Achiba et al. (2009), οι οποίοι μελέτησαν την πενταετή επίδραση δημοτικών αποβλήτων στην κατανομή και κινητικότητα βαρέων μετάλλων, παρατήρησαν ότι μετά από εφαρμογή οργανικών υλικών στο έδαφος παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του Ni στο οξειδώσιμο κλάσμα στο πέρας του χρόνου. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα διαγράμματα 15 και 17, όπου αποτυπώνεται ξεκάθαρα η υπεροχή της συγκέντρωσης του Ni στη μεταχείριση MG (όπου υπάρχει εφαρμογή γλυκόζης ως οργανικού υλικού) έναντι της αντίστοιχης συγκέντρωσης στη M μεταχείριση.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του Ni στις δύο μεταχειρίσεις στο σύνολο των χρόνων επώασης, παρατηρούμε ότι και ο χρόνος, αλλά και η μεταχείριση επηρέασαν σημαντικά τη διαθεσιμότητα του μετάλλου.

Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μείωση της συγκέντρωσης του Ni στο ανταλλάξιμο κλάσμα στη MG μεταχείριση μεταφέρθηκε σταδιακά στο αναγώγιμο και κυρίως το οξειδώσιμο κλάσμα του μετάλλου. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και το Ni στη M μεταχείριση, αν και με μικρότερη τάση.

## 6.5: Κλασμάτωση Νικελίου, παρουσία Μολύβδου Ni(+Pb)

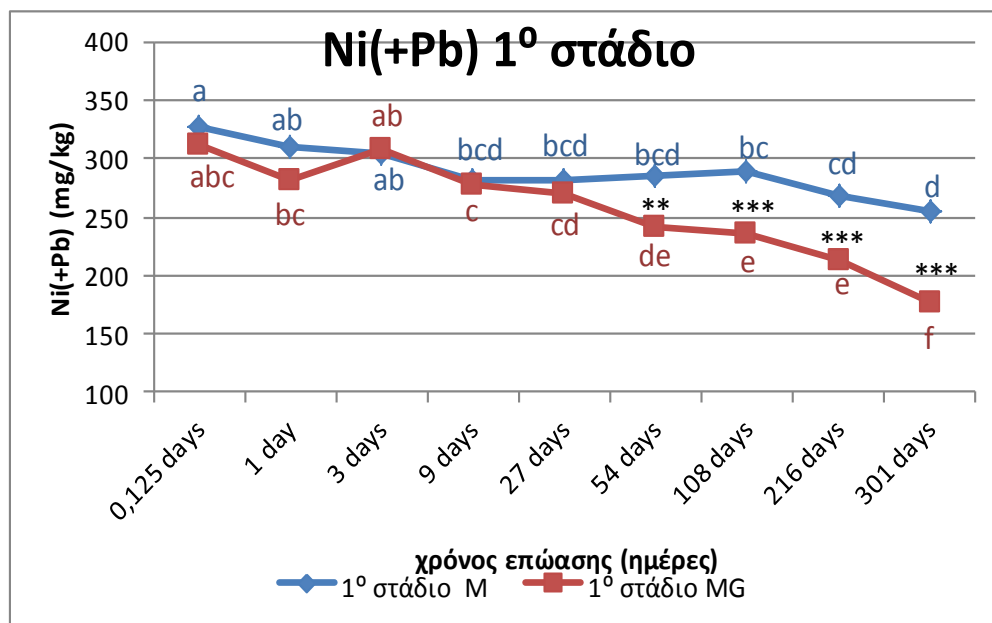
### 6.5.1: 1ο Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για το νικέλιο παρουσία μολύβδου, στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις ανταλλάξιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 27 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (M, MG) στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni σε αυτό το στάδιο (Πίνακας 27).

**Πίνακας 27:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 187E2       | 1           | 187E2       | 110,0    | <b>0,000</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 685E2       | 8           | 8568        | 50,4     | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 121E2       | 8           | 1514        | 8,90     | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 18) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο (ανταλλάξιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 18:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (ανταλλάξιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις μεταχειρίσεων, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, στη μεταχείριση M, από 328 mg kg<sup>-1</sup> (ισοδυναμεί με 61% του συνολικού Ni(+Pb) στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου) που ήταν αρχικά στις 0,125 ημέρες καταλήγει σε 254 mg kg<sup>-1</sup> (50%) στις 301 ημέρες.

Στην μεταχείριση MG, η συγκέντρωση Ni(+Pb) μειώνεται από 312 mg·kg<sup>-1</sup> (58%) που ήταν αρχικά στις 0,125 ημέρες, σε 176 mg·kg<sup>-1</sup> (32%) στις 301 ημέρες. Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) δεν παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, ενώ στην MG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 9 και 301 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 18.

Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του Ni(+Pb) με τις αντίστοιχες του Ni και με τις δύο μεταχειρίσεις, στο ανταλλάξιμο κλάσμα, παρατηρούμε ότι διαφοροποιούνται έντονα. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της μεταχείρισης M, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) είναι υψηλότερη από αυτήν του Ni, κατά 4% περίπου στα περισσότερα χρονικά



διαστήματα. Αυτό σημαίνει ότι ο μόλυβδος δρα ανταγωνιστικά ως προς το νικέλιο, καταλαμβάνοντας τις θέσεις του στα επόμενα στάδια, με αποτέλεσμα την παραμονή μεγαλύτερου ποσοστού Ni(+Pb) στο ανταλλάξιμο κλάσμα.

Στην περίπτωση της μεταχείρισης MG, η σύγκριση των συγκεντρώσεων του Ni(+Pb) με το Ni δείχνει ακόμα πιο έντονα την ανταγωνιστική δράση των δύο στοιχείων. Σε αυτή την περίπτωση οι αριθμητικές διαφορές του Ni(+Pb) και του Ni κυμαίνονται από 1% έως και 18%. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει για μια ακόμη φορά την ανταγωνιστικότητα των δύο στοιχείων που καταλήγει στο Ni(+Pb) να καταλαμβάνει μεγαλύτερο ποσοστό του ανταλλάξιμου κλάσματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι έως και τις 27 ημέρες, οι δύο μεταχειρίσεις παρουσιάζουν ίδια τάση. Από τις 54 ημέρες όμως και μετά, η μεταχείριση MG προκαλεί πιο έντονη μείωση στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Πιο συγκεκριμένα, ενώ η συγκέντρωση του Ni(+Pb) στη μεταχείριση M στις 54 ημέρες ισούται με  $284 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ισούται με 52% του συνολικού Ni(+Pb) στη M μεταχείριση αυτού του σταδίου), στη MG μεταχείριση ισούται με  $241 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (δηλαδή 44%). Αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων είναι και στατιστικά σημαντική, σύμφωνα με το Tukey's Test, σε επίπεδο σημαντικότητας 1%.

Μια άλλη στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) αποτυπώνεται στις 108 ημέρες. Εκεί, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) στη μεταχείριση M είναι  $290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (53%) και στη μεταχείριση MG είναι  $235 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (43%). Αυτή η διαφορά έχει επίπεδο σημαντικότητας 1%.

Τέλος, οι δύο μεταχειρίσεις διαφοροποιούνται και στις 216 και στις 301 ημέρες, με τη M μεταχείριση να υπερέχει κατά 10% και 14% αντίστοιχα, έναντι της MG. Και αυτές οι διαφοροποιήσεις χαρακτηρίζονται από επίπεδο σημαντικότητας 1%. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι και ο χρόνος επώασης και η μεταχείριση επηρέασαν έντονα τη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο ανταλλάξιμο κλάσμα (Πίνακας 27).

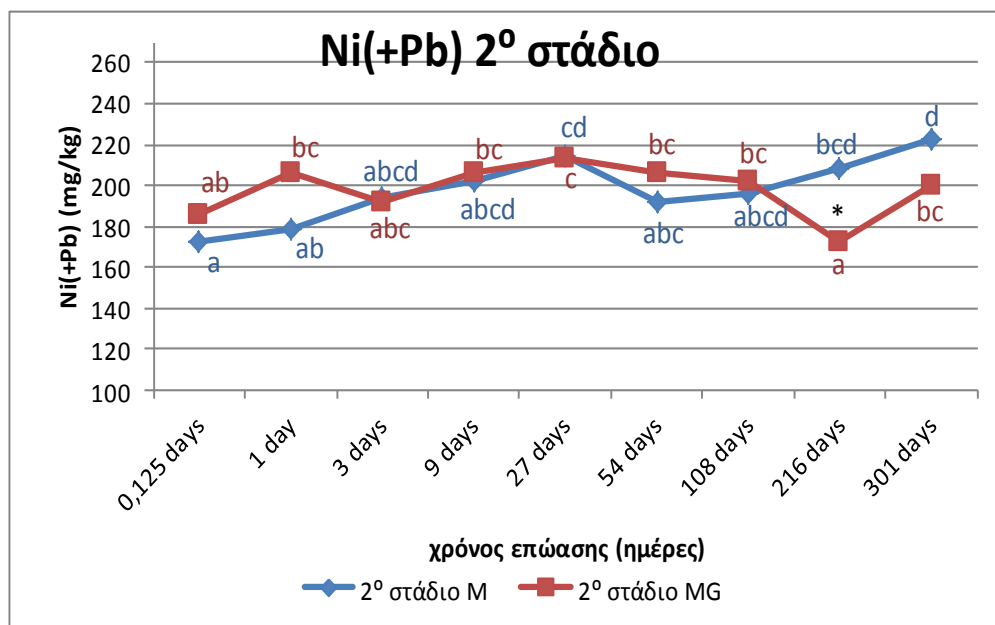
### 6.5.2: 2<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR

Για το νικέλιο παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις αναγώγιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 28 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου επώασης στη συγκέντρωση των μορφών αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) (Πίνακας 28). Αντίθετα, η μεταχείριση (M, MG) δεν έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni στις περισσότερες περιπτώσεις αυτού του σταδίου.

**Πίνακας 28:** Ανάλυση διασποράς (Anova) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώγιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | <b>A.T.</b> | <b>B.E.</b> | <b>M.T.</b> | <b>F</b> | <b>p</b>     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 7           | 1           | 6,8         | 0,048    | 0,827        |
| <b>Χρόνος</b>               | 7494        | 8           | 936,8       | 6,617    | <b>0,000</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 5955        | 8           | 744,4       | 5,258    | <b>0,000</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 19) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο (αναγώγιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 19:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (αναγώνιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\* :  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του Ni(+Pb) αυξάνεται και στις δύο μεταχειρίσεις (M και MG). Δηλαδή, εφόσον το ανταλλάξιμο κλάσμα του πρώτου σταδίου μειώθηκε, παρατηρείται αύξηση στα υπόλοιπα στάδια της μεθόδου.

Στην περίπτωση της MG μεταχείρισης, στις 216 ημέρες υπάρχει ανακατανομή (redistribution) της συγκέντρωσης του Ni(+Pb). Δηλαδή, ενώ η συγκέντρωση του Ni(+Pb) ξεκίνησε από  $186 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (34%) και στη συνέχεια ακολούθησε αυξητική πορεία, στις 216 ημέρες επανήλθε κοντά στο αρχικό της ποσοστό, στα  $173 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (32%).

Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) δεν παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, ενώ στην MG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 216 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 19.

Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του Ni(+Pb) με τις αντίστοιχες του Ni και με τις δύο μεταχειρίσεις, στο αναγώνιμο κλάσμα, παρατηρούμε ότι διαφοροποιούνται έντονα. Πιο συγκεκριμένα, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση του Ni είναι υψηλότερη

από αυτή του Ni(+Pb). Εξαίρεση αποτελεί το χρονικό διάστημα των 301 ημερών, στη μεταχείριση M, όπου η συγκέντρωση του Ni(+Pb) είναι υψηλότερη από αυτή του Ni, κατά 5%. Επίσης στη μεταχείριση με γλυκόζη (MG), στη 1 ημέρα, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) είναι υψηλότερη από αυτή του Ni, κατά 6%. Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις, δηλαδή, φαίνεται πως ο μόλυβδος δρα ανταγωνιστικά με το νικέλιο.

Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις και στις 2 μεταχειρίσεις, η συγκέντρωση του Ni είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του Ni(+Pb), με διαφορές μεταξύ 0,5% και 13%. Η υψηλότερες διαφορές στη συγκέντρωση των δύο μορφών του στοιχείου παρατηρούνται στη μεταχείριση MG στις 108 και 216 ημέρες (διαφορά 11% και 13% αντίστοιχα από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του Ni(+Pb)). Έτσι συμπεραίνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις του οξειδώσιμου κλάσματος, ο μόλυβδος δρα συνεργιστικά με το νικέλιο.

Τέλος, στα χρονικά διαστήματα των 216 και 301 ημερών, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) στη μεταχείριση MG είναι χαμηλότερη από αυτή στη μεταχείριση M κατά 7% και 4% αντίστοιχα. Ωστόσο, μόνο η διαφοροποίηση των μεταχειρίσεων στις 216 ημέρες είναι στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 5%. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο χρόνος επώασης, καθώς και ο συνδυασμός χρόνου και μεταχείρισης επηρέασαν την κατανομή και τη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο αναγώγιμο κλάσμα (Πίνακας 28).

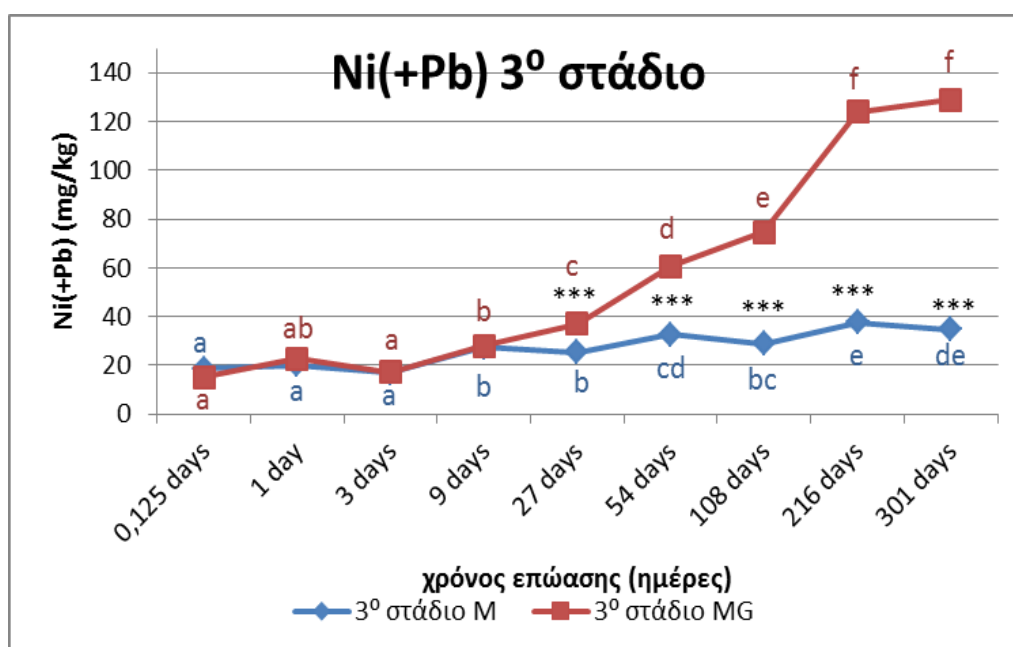
### **6.5.3: 3<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για το νικέλιο παρουσία μολύβδου, στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις οξειδώσιμες μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 29 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (M, MG) στη συγκέντρωση των μορφών του αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni σε αυτό το στάδιο (Πίνακας 29).

**Πίνακας 29:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδωσιμες μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (A.T.: άθροισμα τετραγώνων, B.E.: βαθμοί ελευθερίας, M.T.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, p: επίπεδο σημαντικότητας).

|                             | A.T.  | B.E. | M.T.  | F    | p           |
|-----------------------------|-------|------|-------|------|-------------|
| <b>Μεταχείριση</b>          | 157E2 | 1    | 157E2 | 1799 | <b>0,00</b> |
| <b>Χρόνος</b>               | 417E2 | 8    | 5218  | 598  | <b>0,00</b> |
| <b>Μεταχείριση x Χρόνος</b> | 230E2 | 8    | 2879  | 330  | <b>0,00</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 20) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο (οξειδωσιμο κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 20:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 3<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (οξειδωσιμες μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι, στο χρονικό διάστημα μεταξύ 0,125 και 9 ημερών, η συγκέντρωση του Ni(+Pb), και με τις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) παρουσιάζει ίδια τάση και ίδια ποσοστά αύξησης. Στη M μεταχείριση η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα, στα εν

συνεχία χρονικά διαστήματα, στις 9, 54 και 216 ημέρες ενώ στην MG μεταχείριση η επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 9, 27, 54 και 108 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 20.

Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του Ni(+Pb) με τις αντίστοιχες του Ni και με τις δύο μεταχειρίσεις, στο οξειδώσιμο κλάσμα, παρατηρούμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση, αν και σε μικρό ποσοστό. Στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση του Ni είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του Ni(+Pb) κατά 3% περίπου, με μεγαλύτερες διαφορές στις 54, 108 και 301 ημέρες με τη MG μεταχείριση (5%, 6% και 5% αντίστοιχα). Αυτό υποδηλώνει τη συνεργιστική δράση του μολύβδου επί του νικελίου.

Έπειτα, συγκρίνοντας την επίδραση της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του μετάλλου, παρατηρούμε ότι στο χρονικό διάστημα από 27 έως και 301 ημέρες, η συγκέντρωση του Ni(+Pb) παραμένει σταθερή στη M μεταχείριση, ενώ η αντίστοιχη στη μεταχείριση MG αυξάνεται αρκετά (από 7% σε 24%). Αυτό το γεγονός συνδέεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του Ni(+Pb) στο 1<sup>ο</sup> στάδιο, παρουσία γλυκόζης. Δηλαδή, η γλυκόζη προώθησε την μετατροπή του Ni(+Pb) από ανταλλάξιμο σε πιο ισχυρά δεσμευόμενο κλάσμα. Αυτή η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του Ni(+Pb) ανάμεσα στις δύο μεταχειρίσεις είναι και στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 1%, σύμφωνα με το Tukey's Test. Ανάλογα, στις 54, 108, 216 και 301 ημέρες, η μεταχείριση MG προκαλεί πολύ μεγαλύτερη αύξηση στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο οξειδώσιμο κλάσμα, από ότι η M μεταχείριση. Και αυτές οι διαφοροποιήσεις χαρακτηρίζονται από επίπεδο σημαντικότητας 1%. Συμπεραίνουμε, οπότε ότι και ο χρόνος επώασης και η μεταχείριση επηρέασαν άμεσα τη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο οξειδώσιμο κλάσμα (Πίνακας 29).

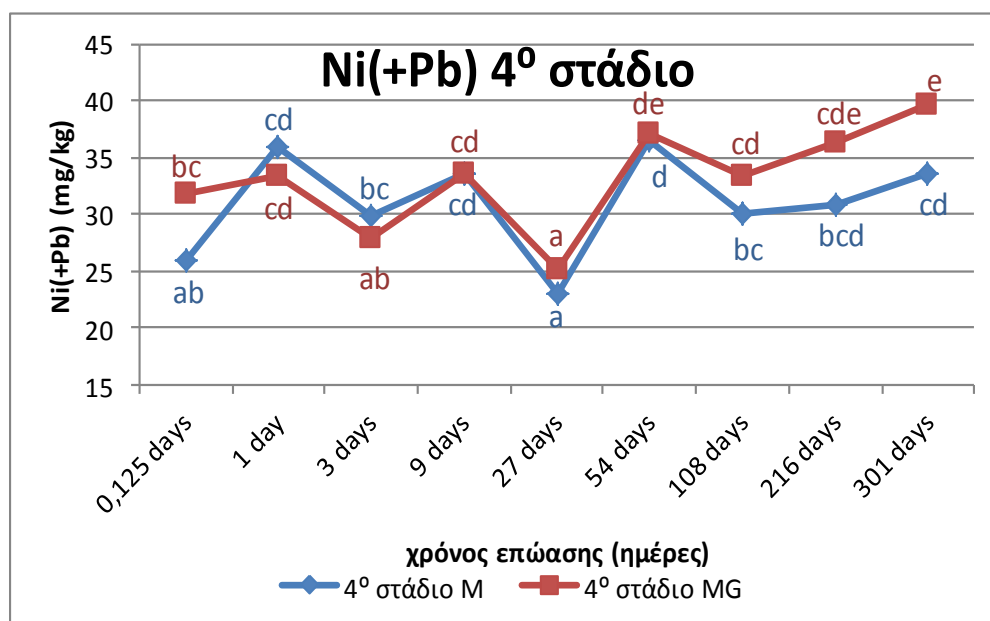
#### **6.5.4: 4<sup>ο</sup> Στάδιο τροποποιημένης BCR**

Για το νικέλιο παρουσία μολύβδου, στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της κλασμάτωσης, δηλαδή στις υπολειμματικές μορφές του στοιχείου, συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του Πίνακα 30 ότι υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του χρόνου επώασης, όσο και της μεταχείρισης (M, MG) στη συγκέντρωση των μορφών του αυτών, σύμφωνα με την ανάλυση διασποράς Anova. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων (χρόνου και μεταχείρισης) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση του Ni σε αυτό το στάδιο (Πίνακας 30).

**Πίνακας 30:** Ανάλυση διασποράς (Ανονα) για τη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=5\%$  (οι έντονοι αριθμοί δείχνουν στατιστικά σημαντική επίδραση) (Α.Τ.: άθροισμα τετραγώνων, Β.Ε.: βαθμοί ελευθερίας, Μ.Τ.: μέσα τετράγωνα, F: παράγοντας διασποράς, ρ: επίπεδο σημαντικότητας).

|                      | A.T. | B.E. | M.T.  | F     | ρ            |
|----------------------|------|------|-------|-------|--------------|
| Μεταχείριση          | 79   | 1    | 79,5  | 13,16 | <b>0,001</b> |
| Χρόνος               | 1109 | 8    | 138,7 | 22,96 | <b>0,000</b> |
| Μεταχείριση x Χρόνος | 178  | 8    | 22,3  | 3,69  | <b>0,002</b> |

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 21) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο (υπολειμματικό κλάσμα) στο πέρας του χρόνου στις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG).



**Διάγραμμα 21:** Επίδραση του χρόνου και της μεταχείρισης στη συγκέντρωση του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο της διαδικασίας κλασμάτωσης (υπολειμματικές μορφές) για τις μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη (M) και με γλυκόζη (MG). Οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με Tukey's HSD test ( $\alpha \leq 0,05$ ), όπου \*:  $p < 0,05$ , \*\*:  $p < 0,01$  και \*\*\*:  $p < 0,001$ . Παρουσία κοινού γράμματος υποδηλώνει απουσία στατιστικά σημαντικής διαφοράς.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση του Ni(+Pb) στη M μεταχείριση παρουσιάζει στατιστική σημαντικότητα, στα εν συνεχεία χρονικά διαστήματα, στις 1, 27 και 54 ημέρες ενώ στην MG μεταχείριση η

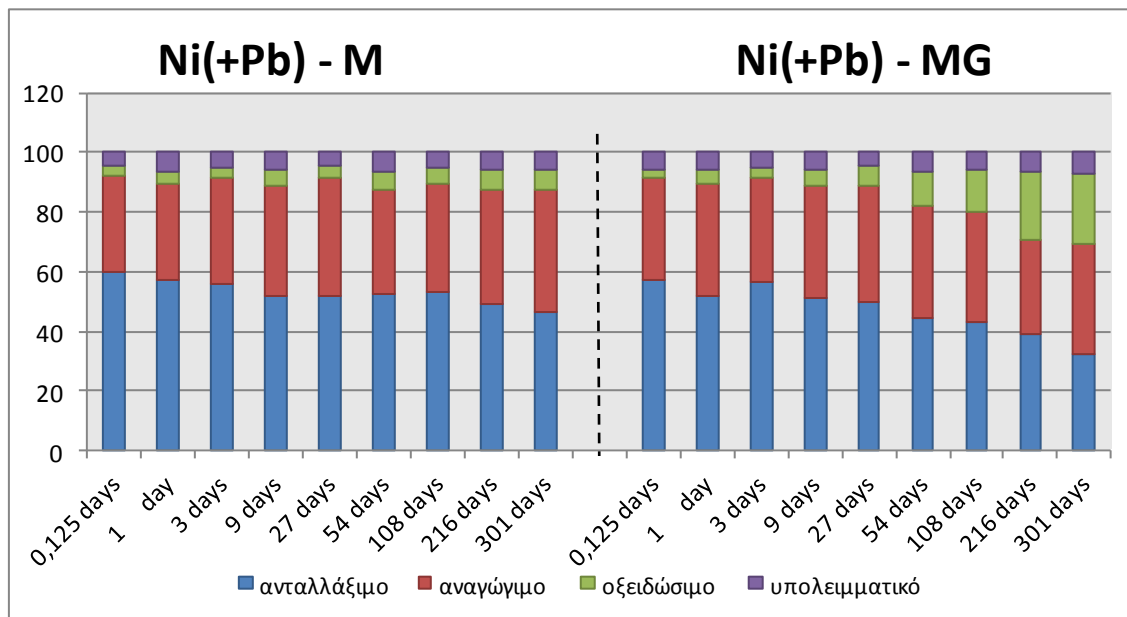
επίδραση του χρόνου προκαλεί στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις 3, 9, 27 και 54 ημέρες, όπως φαίνεται από την εναλλαγή των δεικτών στο Διάγραμμα 21.

Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του Ni(+Pb) με τις αντίστοιχες του Ni και με τις δύο μεταχειρίσεις, στο υπολειμματικό κλάσμα, παρατηρούμε ότι και με τις δύο μεταχειρίσεις, τις περισσότερες φορές η συγκέντρωση του Ni(+Pb) είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του Ni σε αυτό το στάδιο. Οι διαφορές τους, ωστόσο, είναι, κατά μέσο όρο 0,3% για τη M μεταχείριση και 1% για τη MG μεταχείριση, δηλαδή πολύ χαμηλές. Αυτό υποδηλώνει ότι, έστω και σε μικρό ποσοστό, ο μόλυβδος δρα ανταγωνιστικά με το νικέλιο σε αυτό το στάδιο, καταλαμβάνοντας κάποιες από τις θέσεις του στα υπόλοιπα κλάσματα και αφήνοντάς το σε μεγαλύτερο ποσοστό στο υπολειμματικό κλάσμα.

Με τη βοήθεια του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο υπολειμματικό κλάσμα παρουσιάζει ίδια τάση και με τις 2 μεταχειρίσεις (M και MG). Ωστόσο, η μεταχείριση MG προσδίδει υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι η M στο σύνολο των χρονικών διαστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλότερες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στις 0,125 ημέρες (3 ώρες), στις 216 ημέρες και στις 301 ημέρες. Αυτές οι διαφοροποιήσεις όμως είναι της τάξης του 1% και δεν παρουσιάζουν στατιστική σημαντικότητα σύμφωνα με το Tukey's Test. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι και ο χρόνος επώασης και η μεταχείριση παίζουν σημαντικό ρόλο στην συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο υπολειμματικό κλάσμα του μετάλλου.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 22) αποτυπώνεται η συνολική κατανομή του Ni(+Pb) σε όλους τους χρόνους της μελέτης, ως επί τοις εκατό άθροισμά του και στα τέσσερα κλάσματα της μεθόδου. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μεταχείριση άνευ γλυκόζης (M) και τα αποτελέσματα από τη μεταχείριση με γλυκόζη MG).





**Διάγραμμα 22:** Κατανομή % ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)) των τεσσάρων κλασμάτων (ανταλλάξιμο: κλάσμα διαλυτό σε ασθενές οξύ, αναγώγιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά, οξειδώσιμο: κλάσμα συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά, υπολειμματικό: υπολειμματικό κλάσμα) για τις μεταχειρίσεις άνευ γλυκόζης (M) και με γλυκόζη (MG) στους χρόνους από 0,125 ημέρες (3 ώρες) έως και 301 ημέρες (10 μήνες).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του Ni(+Pb) με τις δύο μεταχειρίσεις (M και MG) στο σύνολο των υπό μελέτη χρονικών διαστημάτων, διαπιστώνουμε ότι και ο χρόνος επώασης και η μεταχείριση έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην κατανομή του στα τέσσερα κλάσματα (Πίνακες 27, 29 και 30). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η κλασμάτωση του Ni δεν διαφοροποιείται σημαντικά από την ταυτόχρονη παρουσία ρύπανσης με Pb, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων 17 και 22.

Παρατηρούμε επίσης ότι η προσθήκη γλυκόζης μείωσε ταχύτερα το Ni(+Pb) στο ανταλλάξιμο κλάσμα και το αύξησε στα υπόλοιπα. Πιο συγκεκριμένα, η συνολική συγκέντρωση του Ni(+Pb) στο ανταλλάξιμο κλάσμα με τη M μεταχείριση κυμαίνεται από 47% έως 60%, ενώ με τη MG μεταχείριση κυμαίνεται από 32% έως 57%. Στα υπόλοιπα κλάσματα η συγκέντρωση του Ni(+Pb) με τη MG μεταχείριση είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη με τη M μεταχείριση (κατά 0,1% στο αναγώγιμο, 5% στο οξειδώσιμο και 0,4% στο υπολειμματικό κλάσμα). Θα ήταν ασφαλές, λοιπόν, να συμπεράνουμε ότι η γλυκόζη υποβοηθά τη μετατροπή του Ni(+Pb) από ανταλλάξιμη μορφή σε πιο ισχυρά δεσμευόμενη και κατά συνέπεια ακινητοποιημένη από το έδαφος και τους μικροοργανισμούς του (Dousis et al., 2011). Τέλος, παρατηρούμε ότι και στις δύο μεταχειρίσεις, η μεγαλύτερη

συγκέντρωση του Ni(+Pb) βρίσκεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Με αυτά τα ευρήματα συμφωνούν και οι Achiba et al. (2009).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Σε αυτό το σημείο αξίζει να υπενθυμιστεί ότι οι μεταχειρίσεις χωρίς γλυκόζη αναφέρονται ως M μεταχειρίσεις, ενώ οι μεταχειρίσεις με γλυκόζη αναφέρονται ως MG μεταχειρίσεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- ✓ Η διαθεσιμότητα των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.
- ✓ Η προσθήκη γλυκόζης ενισχύει τη μείωση της ανωτέρω διαθεσιμότητας.
- ✓ Σε όλα τα χρονικά διαστήματα επώασης, το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου (Pb) που προστέθηκε στο έδαφος, παρέμεινε στο αναγώγιμο κλάσμα, ανεξάρτητα από την ταυτόχρονη παρουσία νικελίου (Ni).
- ✓ Αντίθετα, και στις δύο μεταχειρίσεις, το μεγαλύτερο μέρος του νικελίου (Ni) παρέμεινε στο ανταλλάξιμο κλάσμα, ανεξάρτητα από την ταυτόχρονη παρουσία μολύβδου (Pb). Στην MG μεταχείριση του νικελίου, το ανταλλάξιμο κλάσμα άρχισε να μειώνεται από τις 54 ημέρες επώασης κι έπειτα, ενώ παρατηρήθηκε αντίστοιχη αύξηση των υπόλοιπων κλασμάτων.
- ✓ Στην διάρκεια της επώασης παρατηρείται μια μικρή τάση μείωσης του ανταλλάξιμου κλάσματος και αντίστοιχης αύξησης του αναγώγιμου (Pb, Pb(+Ni)) και του οξειδώσιμου (Ni, Ni(+Pb)).
- ✓ Με την προσθήκη γλυκόζης (μεταχείριση MG) δεν παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις στην κλασμάτωση του Pb. Αντίθετα, στην περίπτωση του Ni, παρατηρείται δραστική «μετακίνηση» του Ni από το ανταλλάξιμο κλάσμα στο οξειδώσιμο και το αναγώγιμο (Ni) και στο οξειδώσιμο (Ni(+Pb)).
- ✓ Η προσθήκη γλυκόζης αποτέλεσε μια σημαντική πηγή ενέργειας (αυξημένη έκλυση CO<sub>2</sub>), αλλά και δομικού άνθρακα για τη μικροβιακή κοινότητα του εδάφους. όπως

φαίνεται και από την έντονα αυξημένη έκλυση CO<sub>2</sub> από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς, κατά την εφαρμογή των MG μεταχειρίσεων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας τους και την επακόλουθη ακινητοποίηση σημαντικών ποσοτήτων του Ni από τις 54 ημέρες και μετά. Αυτό μπορεί να επηρέασε τα αποτελέσματα με τρεις τρόπους:

1. Ακινητοποίηση σημαντικών ποσοτήτων του πιο διαθέσιμου Ni (του ανταλλάξιμου) από τις 54 ημέρες και μετά στην αυξημένη μικροβιακή βιομάζα.
  2. Μεταφορά του Ni σε άλλες μορφές μέσω μείωσης του δυναμικού οξειδοαναγωγής (αναπνευστική δραστηριότητα) και επικράτησης πρόσκαιρων τοπικών αναγωγικών φαινομένων.
  3. Σταθεροποίηση του Ni σε μικροβιακούς μεταβολίτες.
- ✓ Δεν παρατηρήθηκε κάτι αντίστοιχο για τον Pb, πιθανώς γιατί αναπτύσσει πιο σταθερές θέσεις και μηχανισμούς συγκράτησης που επηρεάζονται λιγότερο από την εδαφική μικροβιακή δραστηριότητα (εμφανίζεται εξ αρχής κυρίως στο αναγώγιμο και όχι στο ανταλλάξιμο κλάσμα).
  - ✓ Η επισχετική δράση του Ni στην μικροβιακή δραστηριότητα είναι μεγαλύτερη από αυτήν του Pb και πιθανότατα, σχετίζεται με την μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα του Ni (κυρίως στο ανταλλάξιμο κλάσμα), συγκριτικά με τον Pb (κυρίως στο αναγώγιμο κλάσμα).
  - ✓ Το παραπάνω αποτέλεσμα συνάδει με το σενάριο 1 για τον τρόπο επίδρασης της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας στην κλασμάτωση των μετάλλων: «Ακινητοποίηση σημαντικών ποσοτήτων του πιο διαθέσιμου Ni (του ανταλλάξιμου) από τις 54 ημέρες και μετά στην αυξημένη μικροβιακή βιομάζα».
  - ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Pb και για τις 2 μεταχειρίσεις στα διαφορετικά εδαφικά κλάσματα, ακολουθεί την σειρά:

$$Pb_{\text{αναγώγιμος}} > Pb_{\text{ανταλλάξιμος}} > Pb_{\text{οξειδώσιμος}} > Pb_{\text{υπολειμματικός}}$$

- ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Pb(+Ni) και για τις 2 μεταχειρίσεις στα διαφορετικά κλάσματα, ακολουθεί την σειρά:

$$\text{Pb(+Ni)}_{\text{αναγώγιμος}} > \text{Pb(+Ni)}_{\text{ανταλλάξιμος}} > \text{Pb(+Ni)}_{\text{οξειδώσιμος}} > \text{Pb(+Ni)}_{\text{υπολειμματικός}}$$

- ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Ni για τη M μεταχείριση στα διαφορετικά κλάσματα, ακολουθεί τη σειρά:

$$\text{Ni}_{\text{ανταλλάξιμο}} > \text{Ni}_{\text{αναγώγιμο}} > \text{Ni}_{\text{οξειδώσιμο}} > \text{Ni}_{\text{υπολειμματικό}}$$

- ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Ni για τη MG μεταχείριση στα διαφορετικά κλάσματα, ακολουθεί τη σειρά:

$$\text{Ni}_{\text{αναγώγιμο}} > \text{Ni}_{\text{οξειδώσιμο}} > \text{Ni}_{\text{ανταλλάξιμο}} > \text{Ni}_{\text{υπολειμματικό}}$$

- ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Ni(+Pb) για τη M μεταχείριση στα διαφορετικά κλάσματα, ακολουθεί τη σειρά:

$$\text{Ni(+Pb)}_{\text{αναγώγιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{οξειδώσιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{ανταλλάξιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{υπολειμματικό}}$$

- ✓ Στον τελικό χρόνο επώασης (301 ημέρες), η συγκέντρωση του Ni(+Pb) για τη MG μεταχείριση στα διαφορετικά κλάσματα, ακολουθεί τη σειρά:

$$\text{Ni(+Pb)}_{\text{αναγώγιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{ανταλλάξιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{οξειδώσιμο}} > \text{Ni(+Pb)}_{\text{υπολειμματικό}}$$

- ✓ Η διαφοροποίηση της σταθεροποίησης του Ni σε σύγκριση με τον Pb παρουσία γλυκόζης φαίνεται να σχετίζεται με τους διαφορετικούς μηχανισμούς και θέσεις προσρόφησης των δύο μετάλλων στα εδάφη και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

## I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσση

1. **Achiba, W.B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N., Gallali, T., (2009).** Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 130: 156 – 163.
2. **Alloway, B.J. (1995).** Heavy metals in soils. Blackie Academic Professional, Second Edition
3. **Anderson, P.R., Christensen, T.H., (1988).** Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science*. 39: 15 – 22.
4. **Asada, K., Saito, H., Nishimura, T., (2011).** Effects of subsoil hardpan on the leaching of zinc and copper in soils amended with swine manure. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 15: 259 – 265.
5. **Babich, H., Stotzky, G., (1982).** Toxicity of nickel to microorganisms in soil: Influence of some physicochemical characteristics. *Environmental Pollution (Series A)* 29: 303-315.
6. **Benitez, L.N., Dubois, J.P., (1999).** Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 74: 289 – 303.
7. **Bolan, N.S., Duraisamy, V.P., (2003).** Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: A review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*. 41: 533 – 555.
8. **Bringmark, L., Bringmark, E., Samuelsson, B., (1998).** Effects on mor layer respiration by small experimental additions of mercury and lead. *The Science of the Total Environment*. 213: 115 – 119.
9. **Chamon, A.S., Gerzabek, M.H., Mondol, M.N., Ullah, S.M., Rahman, M., Blum, W.E.H., (2005).** Influence of soil amendments on heavy metal accumulation in crops on polluted soils of Bangladesh. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36: 907 – 924.
10. **Chen, H.S., Huang, Q.Y., Liu, L.N., Cai, P., Liang, W., Li, M., (2010).** Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: Influence on growth of pakchoi (*Brassica chinensis* L.) . *Pedosphere*. 20: 63 – 70.
11. **Chen, Q., Wuang, H., Yang, B., He, F., (2014).** The combined effects of atrazine and lead (Pb): Relative microbial activities and herbicide dissipation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 102: 93 – 99.

12. **Clemente, G. F., Cigna, Rossi, L., Santaroni, G.P., (1977).** Trace element intake and excretion in the Italian population. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 37: 549 – 558.
13. **Debosz, K., Babich, H., Stotzky, G., (1985).** Toxicity of lead to soil respiration: Mediation by clay minerals, humic acids, and compost. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. 35: 517 – 524.
14. **Denkhaus, E., Salnikow, K., (2002).** Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology / Hematology*. 42: 35 – 56.
15. **Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer – Lafèche, M., (2008).** Metal-Contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 12: 188 – 209.
16. **Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer – Lafèche, M., (2008).** Soil washing for metal removal : A review of physical / chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*. 152: 1 – 31.
17. **Disalvo, R. M., Sherrard, J. H. (1980).** The stimulation of nitrification at low nickel concentrations. *Industrial Wastewater Treatment-Nitrification*, 175 - 182.
18. **Dixon, N.E., Gazzola, C., Blakeley, R.L., Zerner, B., (1975).** Jack Bean urease (EC 3.5.1.5). A metalloenzyme. A simple biological role for nickel? *Journal of the American Chemical Society*. 97: 4131 – 4133.
19. **Dousis, P., Anastopoulos, I., Gasparatos, D., Ehaliotis, C., Massas, I., (2013).** Effects of time and glucose-C on the fractionation of Zn and Cu in a slightly acidic soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 44: 722 – 732.
20. **Dudley, L.M., McNea, B.L., Baham, J.E., (1986).** Time-dependent changes in soluble organics, copper, nickel, and zinc from sludge amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 15: 188 – 192.
21. **Erel, Y., Veron, A., Halicz, L., (1997).** Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 4495 – 4505.
22. **Eskew, D.L., Welch, R.M., Cary, E.E., (1983).** Nickel: An essential micronutrient for legumes and possibly all higher plants. *Science*. 222: 621 – 623.
23. **Farrell, M., Perkins, W.T., Hobbs, P.J., Griffith, G.W., Jones, D.L., (2010).** Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution*. 158: 55 – 64.
24. **Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., (2006).** Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*. 50: 132 – 140

25. **Friedland, A.J., Johnson, A.H., Siccama, T.G., (1984).** Trace metal content of the forest floor in the green mountains of Vermont: Spatial and temporal patterns. 21: 161- 170.
26. **Gikas, P., (2008).** Single and combined effects of Nickel (Ni(II)) and Cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review. Journal of Hazardous Materials. 159: 187 – 203.
27. **Gregson, S.K., Alloway, B.J., (1984).** Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. Journal of Soil Science. 35: 55 – 61.
28. **Harpe, S. C., Manoharan, R., Mavinic, D. S., Randall, C. W. (1996).** Chromium and nickel toxicity during the biotreatment of high ammonia landfill leachate. Water Environment Research 68(1): 19 - 24.
29. **Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., Heikkinen, H., (2013).** Selective adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions using chitosan - MAA nanoparticles. International Journal of Biological Macromolecules. 61: 251 – 263.
30. **Hsu, W., Hseu, Z., Jien, S., (2012).** The effects of pine bark compost on the distribution of Cd and Pb in organic fractions over time in contaminated soils. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 17: 38 – 44
31. **Hu, Z., Chandra, n K., Grasso, D., Smet, s B.F., (2004).** Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors. Water Research. 38: 3949 – 3959.
32. **Hughes, M.K., Lepp, N.W., Philipps, D.A., (1980).** Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. Advances in Ecological Research. 11: 217 – 327.
33. **Ibrahim, A. M. (1988).** Heavy metal inhibition of resting nitrifying bacteria. 43rd Purdue university industrial waste conference proceedings. 309 - 311.
34. **Jalali, M., Khanlari, Z.V., (2008).** Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. Geoderma. 143: 26 – 40.
35. **Jinlong, Y., Guixiang, Q., Cheng, D., (2013).** Effects of the combined pollution of lead and cadmium on soil urease activity and nitrification. Procedia Environmental Sciences. 18: 78 – 83.
36. **Kabata – Pendias, A., (2004).** Soil – plant transfer of trace elements – an environmental issue. Geoderma. 122: 143 – 149.
37. **Kelly, J., Thornton, I., Simpson, P.R., (1996).** Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. Applied Geochemistry. 11: 363 – 370.

38. **Khan, D.H., Frankland, B., (1984).** Celluolytic activity and root biomass Production in some metal – contaminated soils. *Environmental Pollution (Series A)*. 33: 63 – 74.
39. **Khan, S., Cao, Q., Hesham, A., Xia, Y., He, J., (2007).** Soil enzymatic activities and microbial community structure with different application rates of Cd and Pb. *Journal of Environmental Sciences*. 19: 834 – 840.
40. **Kirchgessner, M., Perth, J., Schnegg, A., (1980).** Deficient nickel supply and the content of calcium, magnesium and phosphorus in the bone of growing rats. *Archiv fur Tierernahrung*. 30: 805 – 810.
41. **Klute A., (1986).** *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods.*
42. **Komjarova, I., Blust, R., (2008).** Multi-metal interactions between Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in water flea *Daphnia magna* , a stable isotope experiment. *Aquatic Toxicology*. 90: 138 – 144.
43. **Li, J., Liu, Y., Zhang, T., Wang, L., Liu, X., Dai, R., (2011).** The effects of Ni (II) on properties of bulking activated sludge and microbial analysis on sludge using 16S rDNA gene. *Bioresource Technology*. 102: 3783 – 3789.
44. **Liao, M., Chen, C., Zeng, L., Huang, C., (2006).** Influence of lead acetate on soil microbial biomass and community structure in two different soils with the growth of Chinese gabbage (*Brassica chinensis*). *Chemosphere*. 66: 1197 – 1205.
45. **Loveless J. E., Painter H. A. (1968).** The influence of metal ion concentrations and pH value on the growth of a nitrosomonas strain isolated from activated sludge. *Journal of General Microbiology*. 52(1).
46. **Ma, L.Q., Rao, G.N., (1997).** Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*. 26: 259 – 264.
47. **Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., Millán, E., (2000).** Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*. 110: 3 – 9.
48. **Martin, G., Richard, Y. (1982).** Elements of the Inhibition of Nitrifying Bacteria. *Water Science and Technology*. 14(6-7): 781 - 794.
49. **Meiklejohn, J. (1950).** The isolation of *Nitrosomonas europaea* in pure culture. *The Journal of General Microbiology*. 4: 185-191.
50. **Meyers, P.A., Pratt, L.M., Nagy, B., (1992).** Introduction to geochemistry of metalliferous black shales . *Chemical Geology*. 99: vii – xi.
51. **Morales Futralan, C., Kan, C., Dalida, M.L., Hsien, K., Pascua, C., Wan, M., (2011).** Comparative and competitive adsorption of copper, lead and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*. 83: 528 – 536.



52. **Mossop, K.F., Davidson, C.M., (2003).** Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*. 478: 111 – 118.
53. **Norrström, A.C., Jacks, G., (1998).** Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *The Science of the Total Environment*. 218: 161 – 174.
54. **Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., (1988).** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature Land*. 333: 134 – 139
55. **Nwachukwu, O.I., Pulford, I.D., (2011).** Microbial respiration as an indication of metal toxicity in contaminated organic materials and soil. *Journal of Hazardous Materials*. 185: 1140 – 1147
56. **Nwachukwu, O.I. , Pulford, I.D., (2009).** Soil metal immobilization and ryegrass uptake of lead, copper and zinc as affected by application of organic materials as soil amendments in a short-term greenhouse trial. *Soil Use and Management*. 25: 159 – 167.
57. **Oliveira, L., Antia, N.J., (1986).** Some observations on the urea-degrading enzyme of the diatom *Cyclotella Cryptica* and the role of nickel in its production. *Journal of Plankton Research*. 8: 235 – 242.
58. **Olson, K.W., Skogerboe, R.K., (1975).** Identification of soil lead compounds from automotive sources. *Environmental Science and Technology*. 9: 227 – 230.
59. **Park, J. H., Lamb, D., Paneeryasamy, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J.,( 2011).** Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 185: 549 – 574
60. **Pejic, B., Vukcevic, M., Kostic, M., Skundrica, P.,(2009).** Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition. *Journal of Hazardous Materials*. 164: 146–153.
61. **Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S., (1994).** Complexation study of humic acids with cadmium (II) and lead (II). *Analytica Chimica Acta*. 284: 525 – 537.
62. **Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López- Sánchez, J. F., Rauret, G., (2008).** Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*. 152: 330 – 341.
63. **Rai, L.C., Raizada, M., (1989).** Effect of bimetallic combinations of Ni, Cr, Pb on growth, uptake of nitrate and ammonia, <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> fixation and nitrogenase activity of *Nostoc muscorum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 17: 75 – 85.

64. **Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., Lopez – Sanchez, J.F., (2010).** Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilization in different types of soils. *Analytica Chimica Acta*. 662: 128 – 136.
65. **Rauret, G., (1998).** Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*. 46: 449 – 455.
66. **Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., (1999).** Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382: 317 – 327.
67. **Selim, H.M., (2012).** Transport and retention of heavy metal in soils: Competitive sorption. From the book: *Competitive Sorption and Transport of Trace Elements in Soils and Geological Media*. CRC/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
68. **Shaheen, S.M., (2009).** Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*. 153: 61 – 68.
69. **Shi, W., Bischoff, M., Turko, R., Konopka, A., (2002).** Long-term effects of chromium and lead upon the activity of soil microbial communities. *Applied Soil Ecology*. 21: 169 – 177.
70. **Shukla, S.R., Pai, R.S., Shendarkar, A.D., (2006).** Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology*. 47: 141–147.
71. **Shuman, L.M., Dudka, S., Das, K., (2002).** Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 33: 737 – 748.
72. **Skinner, F.A., Walker, N., (1961).** Growth of *Nitrosomonas europaea* in batch and continuous culture. *Archiv für Mikrobiologie* 38: 339 – 349.
73. **Tapia, Y., Cala, V., Eymar, E., Frutos, I., Gárate, A., Masaguer, A., (2010).** Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium. *Bioresource Technology*. 101: 5437 – 5443.
74. **Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blsson, M., (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* . 51: 844 – 851.
75. **Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., (1994).** Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*. 286: 423 – 429.
76. **Tomlinson, T. G., Boon, A. G., Trotman, N. A. (1966).** Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal. *The Journal of Applied Bacteriology*. 29 (2).

77. **Ure, A.M., Berrow, M.L., (1982).** The elemental constituents of soils. Environmental chemistry, a review of the literature published up to mid-1980. 2: 94 – 204.
78. **Van Herwijnen, R., Hutchings, T.R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A.J., Johns, M.L., Ouki, S.K., (2007).** Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. Environmental Pollution. 150: 347 – 354.
79. **Waara, K. O., Wilander, A. (1985).** Effects of heavy metals on nitrification studied with chemostat technique. Verh. Internat. Verein. Limnol. 22.
80. **Wang, S., Mulligan, C.N., (2009).** Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. Chemosphere. 74: 274 – 279.
81. **Wixson, N.G., Davies B.E., (1994).** Determination of Cd and Cu in soils. Environmental Science & Technology 28: 26A – 31A.
82. **Yetis, U., Gokcay, C.F., (1989).** Effect of Nickel (II) on activated sludge. Wat. Res. 23: 1003 – 1007.
83. **Yeung, C.H., (2010).** Functional stability and adaptation of nitrifying bioreactor communities stressed by nickel. Ph.D Thesis. Civil and Environmental Engineering, Stanford University.
84. **Žemberyová M., Barteková J., Hagarová I., (2006).** The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. Talanta. 70: 973 – 978.
85. **Žemberyová, M., Hagarová, I., Zimová, J., Barteková, J., Kuss, H.-M., (2010).** Determination of molybdenum in extracts of soil and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure. Talanta. 82: 582 – 586.
86. **Zeng, L., Liao, M., Chen, C., Huang, C., (2006).** Effects of lead contamination on soil microbial activity and rice physiological indices in soil – Pb – rice (*Oryza sativa* L.) system. Chemosphere 65: 567 – 574.
87. **Zhang, Y., (2009).** Nitrification in premise plumbing and its effect on corrosion and water quality degradation. Ph.D. Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University.
88. **Zhang, W., Tong, L., Yuan, Y., Zhuang, L., Huang, H., Qiu, R., (2011).** Metal mobility and fraction distribution in a multimetal contaminated soil chemically stabilized with different agents. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 15: 266 – 274
89. **Zimdahl, R.L., Skogerboe, R.K., (1977).** Behavior of lead in soil. Environmental Science and Technology. 11: 1202 – 1207.

90. **Zimmerman, A. J., Weindorf, D. C., (2010).** Heavy metal and trace metal analysis in soils by sequential extraction: A review of procedures. International Journal of Analytical Chemistry.

## Ελληνική

1. **Ασημακόπουλος, Ι., (2005).** Εργαστηριακές ασκήσεις των μαθημάτων: Γονιμότητα Εδάφους, Αναλύσεις Φυτών και Εδαφών - Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων και Λιπάσματα – Λιπάνσεις. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Γ.Π.Α.
2. **Γασπαράτος, Δ., Καραβασίλης, Σ., Γιαννακοπούλου, Φ., (2011).** Ασκήσεις Γενικής Εδαφολογίας. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Γ.Π.Α.
3. **Δούσης, Π., (2011).** Επίδραση του χρόνου και του οργανικού υποστρώματος στη διαθεσιμότητα των Zn, Cu, Pb και Ni σε όξινο έδαφος. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Γ.Π.Α.
4. **Καλλιάνου, Χ. (2007).** Σημειώσεις του μαθήματος Περιβαλλοντικής Εδαφολογίας. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Γ.Π.Α.
5. **Μήτσιος, Ι., (2004).** Γονιμότητα Εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών και Βαρέα Μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Εκδόσεις Zymel, Αθήνα.
6. **Μουστάκας, Ν., (2007).** Σημειώσεις για το μάθημα: Αναλύσεις Φυτών – Εδαφών, Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Γ.Π.Α.
7. **Σαμουργιαννίδης Γ., (2010).** Συγκριτική δοκιμή δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης των Cu, Zn, Fe, Mn, Pb και Cd σε όξινα εδάφη. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα Εδαφολογίας και Διαχείρισης Εδαφικών Πόρων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Γεωπονική Σχολή.

## **II. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

### **Αποτελέσματα των αναλύσεων**

**Πίνακας 31:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb</b>                           |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b> |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 118,07                      | 363,47                      | 47,77                       | 31,77                       |
| M2                                  | 104,02                      | 383,65                      | 43,81                       | 29,59                       |
| M3                                  | 127,59                      | 367,87                      | 41,38                       | 24,23                       |
| M4                                  | 97,51                       | 395,60                      | 34,67                       | 33,31                       |
| <b>Average</b>                      | <b>111,80</b>               | <b>377,65</b>               | <b>41,91</b>                | <b>29,72</b>                |
| MG1                                 | 156,24                      | 338,96                      | 49,79                       | 16,09                       |
| MG2                                 | 115,63                      | 395,80                      | 33,30                       | 16,35                       |
| MG3                                 | 123,46                      | 382,89                      | 36,41                       | 18,31                       |
| MG4                                 | 125,07                      | 386,61                      | 32,77                       | 16,62                       |
| <b>Average</b>                      | <b>130,10</b>               | <b>376,07</b>               | <b>38,07</b>                | <b>16,84</b>                |
| <b>Επώαση 1 ημέρας</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 101,87                      | 402,63                      | 25,64                       | 30,94                       |
| M2                                  | 90,59                       | 404,01                      | 36,24                       | 30,25                       |
| M3                                  | 79,14                       | 417,96                      | 27,82                       | 36,15                       |
| M4                                  | 99,80                       | 405,73                      | 25,54                       | 30,00                       |
| <b>Average</b>                      | <b>92,85</b>                | <b>407,58</b>               | <b>28,81</b>                | <b>31,83</b>                |
| MG1                                 | 98,72                       | 416,22                      | 23,35                       | 22,79                       |
| MG2                                 | 98,96                       | 409,62                      | 26,87                       | 25,63                       |
| MG3                                 | 96,64                       | 413,61                      | 23,84                       | 26,99                       |
| MG4                                 | 100,08                      | 404,57                      | 30,76                       | 25,67                       |
| <b>Average</b>                      | <b>98,60</b>                | <b>411,00</b>               | <b>26,20</b>                | <b>25,27</b>                |
| <b>Επώαση 3 ημερών</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 112,76                      | 402,09                      | 18,04                       | 28,19                       |
| M2                                  | 118,00                      | 383,85                      | 25,98                       | 33,25                       |
| M3                                  | 101,04                      | 384,18                      | 50,29                       | 25,57                       |
| M4                                  | 92,54                       | 377,96                      | 57,64                       | 32,94                       |
| <b>Average</b>                      | <b>106,09</b>               | <b>387,02</b>               | <b>37,99</b>                | <b>29,99</b>                |
| MG1                                 | 86,06                       | 409,32                      | 35,05                       | 30,65                       |
| MG2                                 | 114,84                      | 382,48                      | 33,77                       | 29,99                       |
| MG3                                 | 113,38                      | 388,06                      | 30,51                       | 29,13                       |
| MG4                                 | 106,60                      | 398,69                      | 25,83                       | 29,95                       |
| <b>Average</b>                      | <b>105,22</b>               | <b>394,64</b>               | <b>31,29</b>                | <b>29,93</b>                |

**Πίνακας 32:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb</b>               |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 9 ημερών</b>  |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 66,48                       | 450,48                      | 25,01                       | 19,10                       |
| M2                      | 69,04                       | 451,28                      | 21,90                       | 18,87                       |
| M3                      | 73,54                       | 442,48                      | 24,37                       | 20,70                       |
| M4                      | 100,11                      | 413,67                      | 30,91                       | 16,39                       |
| <b>Average</b>          | <b>77,29</b>                | <b>439,48</b>               | <b>25,55</b>                | <b>18,76</b>                |
| MG1                     | 67,18                       | 449,08                      | 24,42                       | 20,40                       |
| MG2                     | 57,30                       | 448,08                      | 33,39                       | 22,32                       |
| MG3                     | 71,43                       | 446,26                      | 24,15                       | 19,24                       |
| MG4                     | 69,28                       | 452,54                      | 19,58                       | 19,68                       |
| <b>Average</b>          | <b>66,30</b>                | <b>448,99</b>               | <b>25,38</b>                | <b>20,41</b>                |
| <b>Επώαση 27 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 50,82                       | 439,67                      | 51,19                       | 19,41                       |
| M2                      | 55,13                       | 439,49                      | 46,66                       | 19,81                       |
| M3                      | 55,39                       | 438,32                      | 45,16                       | 22,21                       |
| M4                      | 60,47                       | 433,90                      | 41,97                       | 24,74                       |
| <b>Average</b>          | <b>55,45</b>                | <b>437,84</b>               | <b>46,24</b>                | <b>21,54</b>                |
| MG1                     | 76,88                       | 423,30                      | 46,25                       | 14,65                       |
| MG2                     | 74,81                       | 420,48                      | 48,22                       | 17,57                       |
| MG3                     | 96,79                       | 389,72                      | 53,33                       | 21,23                       |
| MG4                     | 78,94                       | 414,54                      | 48,11                       | 19,49                       |
| <b>Average</b>          | <b>81,85</b>                | <b>412,01</b>               | <b>48,98</b>                | <b>18,24</b>                |
| <b>Επώαση 54 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 70,19                       | 451,51                      | 21,43                       | 17,95                       |
| M2                      | 86,83                       | 434,98                      | 21,64                       | 17,62                       |
| M3                      | 81,43                       | 437,15                      | 23,77                       | 18,73                       |
| M4                      | 79,14                       | 442,01                      | 21,06                       | 18,87                       |
| <b>Average</b>          | <b>79,40</b>                | <b>441,41</b>               | <b>21,97</b>                | <b>18,29</b>                |
| MG1                     | 96,99                       | 424,92                      | 20,21                       | 18,96                       |
| MG2                     | 74,21                       | 438,91                      | 23,33                       | 24,63                       |
| MG3                     | 74,70                       | 434,08                      | 30,29                       | 22,01                       |
| MG4                     | 108,76                      | 406,99                      | 20,84                       | 24,48                       |
| <b>Average</b>          | <b>88,66</b>                | <b>426,23</b>               | <b>23,67</b>                | <b>22,52</b>                |

**Πίνακας 33:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου (Pb), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb</b>                |                             |                             |                             |                             |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 108 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 95,05                       | 404,32                      | 29,79                       | 31,92                       |
| M2                       | 81,22                       | 418,87                      | 30,70                       | 30,29                       |
| M3                       | 68,28                       | 434,37                      | 30,87                       | 27,57                       |
| M4                       | 56,58                       | 441,85                      | 34,17                       | 28,49                       |
| <b>Average</b>           | <b>75,28</b>                | <b>424,85</b>               | <b>31,38</b>                | <b>29,56</b>                |
| MG1                      | 38,89                       | 459,67                      | 41,37                       | 21,15                       |
| MG2                      | 37,33                       | 458,94                      | 43,26                       | 21,56                       |
| MG3                      | 33,31                       | 465,59                      | 42,24                       | 19,94                       |
| MG4                      | 26,26                       | 475,78                      | 39,65                       | 19,39                       |
| <b>Average</b>           | <b>33,95</b>                | <b>464,99</b>               | <b>41,63</b>                | <b>20,51</b>                |
| <b>Επώαση 216 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 52,60                       | 452,43                      | 28,89                       | 27,15                       |
| M2                       | 46,75                       | 457,92                      | 28,41                       | 28,00                       |
| M3                       | 61,04                       | 446,85                      | 27,06                       | 26,13                       |
| M4                       | 75,87                       | 429,51                      | 30,72                       | 24,98                       |
| <b>Average</b>           | <b>59,07</b>                | <b>446,68</b>               | <b>28,77</b>                | <b>26,56</b>                |
| MG1                      | 72,05                       | 433,25                      | 28,11                       | 27,67                       |
| MG2                      | 83,66                       | 412,34                      | 39,05                       | 26,03                       |
| MG3                      | 43,82                       | 460,93                      | 29,85                       | 26,49                       |
| MG4                      | 61,75                       | 441,19                      | 29,86                       | 28,27                       |
| <b>Average</b>           | <b>65,32</b>                | <b>436,93</b>               | <b>31,72</b>                | <b>27,12</b>                |
| <b>Επώαση 301 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 60,08                       | 441,54                      | 35,87                       | 23,59                       |
| M2                       | 62,10                       | 431,50                      | 40,42                       | 27,06                       |
| M3                       | 53,04                       | 444,03                      | 36,24                       | 27,78                       |
| M4                       | 61,78                       | 439,60                      | 39,12                       | 20,58                       |
| <b>Average</b>           | <b>59,25</b>                | <b>439,17</b>               | <b>37,91</b>                | <b>24,75</b>                |
| MG1                      | 76,08                       | 434,83                      | 31,04                       | 19,13                       |
| MG2                      | 53,80                       | 455,19                      | 32,00                       | 20,08                       |
| MG3                      | 60,05                       | 427,69                      | 39,61                       | 33,72                       |
| MG4                      | 50,92                       | 438,39                      | 37,84                       | 33,93                       |
| <b>Average</b>           | <b>60,21</b>                | <b>439,03</b>               | <b>35,12</b>                | <b>26,71</b>                |



**Πίνακας 34:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου ( $Pb(+Ni)$ ), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb(+Ni)</b>                      |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b> |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 96,20                       | 407,49                      | 25,31                       | 32,08                       |
| M2                                  | 104,00                      | 412,54                      | 14,47                       | 30,06                       |
| M3                                  | 113,39                      | 395,24                      | 22,09                       | 30,36                       |
| M4                                  | 73,68                       | 445,81                      | 13,44                       | 28,15                       |
| <b>Average</b>                      | <b>96,82</b>                | <b>415,27</b>               | <b>18,83</b>                | <b>30,16</b>                |
| MG1                                 | 73,75                       | 449,65                      | 13,24                       | 24,45                       |
| MG2                                 | 90,79                       | 433,74                      | 14,27                       | 22,27                       |
| MG3                                 | 119,29                      | 398,10                      | 14,63                       | 29,05                       |
| MG4                                 | 107,27                      | 418,73                      | 8,08                        | 27,00                       |
| <b>Average</b>                      | <b>97,78</b>                | <b>425,06</b>               | <b>12,56</b>                | <b>25,69</b>                |
| <b>Επώαση 1 ημέρας</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 46,14                       | 474,38                      | 19,38                       | 21,17                       |
| M2                                  | 102,85                      | 421,74                      | 9,88                        | 26,61                       |
| M3                                  | 77,55                       | 440,82                      | 14,85                       | 27,86                       |
| M4                                  | 101,63                      | 424,90                      | 7,52                        | 27,03                       |
| <b>Average</b>                      | <b>82,04</b>                | <b>440,46</b>               | <b>12,91</b>                | <b>25,67</b>                |
| MG1                                 | 61,56                       | 467,91                      | 8,02                        | 23,58                       |
| MG2                                 | 68,51                       | 459,53                      | 8,87                        | 24,17                       |
| MG3                                 | 95,67                       | 430,52                      | 12,51                       | 22,39                       |
| MG4                                 | 77,97                       | 445,70                      | 16,51                       | 20,89                       |
| <b>Average</b>                      | <b>75,93</b>                | <b>450,91</b>               | <b>11,48</b>                | <b>22,76</b>                |
| <b>Επώαση 3 ημερών</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 69,93                       | 453,39                      | 22,31                       | 15,45                       |
| M2                                  | 66,10                       | 451,98                      | 26,18                       | 16,83                       |
| M3                                  | 62,87                       | 465,85                      | 17,15                       | 15,20                       |
| M4                                  | 69,83                       | 450,26                      | 22,77                       | 18,22                       |
| <b>Average</b>                      | <b>67,18</b>                | <b>455,37</b>               | <b>22,10</b>                | <b>16,43</b>                |
| MG1                                 | 102,05                      | 409,49                      | 33,75                       | 15,79                       |
| MG2                                 | 95,17                       | 420,94                      | 26,85                       | 18,11                       |
| MG3                                 | 95,62                       | 415,35                      | 30,97                       | 19,14                       |
| MG4                                 | 104,35                      | 413,53                      | 25,41                       | 17,79                       |
| <b>Average</b>                      | <b>99,30</b>                | <b>414,83</b>               | <b>29,25</b>                | <b>17,71</b>                |

**Πίνακας 35:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου ( $Pb(+Ni)$ ), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb(+Ni)</b>          |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 9 ημερών</b>  |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 91,86                       | 430,74                      | 15,96                       | 22,52                       |
| M2                      | 91,45                       | 423,44                      | 20,20                       | 25,98                       |
| M3                      | 117,08                      | 404,31                      | 17,88                       | 21,82                       |
| M4                      | 70,17                       | 449,30                      | 17,46                       | 24,15                       |
| <b>Average</b>          | <b>92,64</b>                | <b>426,95</b>               | <b>17,88</b>                | <b>23,62</b>                |
| MG1                     | 109,29                      | 396,70                      | 23,72                       | 31,37                       |
| MG2                     | 70,62                       | 442,74                      | 16,41                       | 31,31                       |
| MG3                     | 102,89                      | 416,00                      | 12,60                       | 29,59                       |
| MG4                     | 79,88                       | 432,79                      | 18,14                       | 30,27                       |
| <b>Average</b>          | <b>90,67</b>                | <b>422,06</b>               | <b>17,72</b>                | <b>30,64</b>                |
| <b>Επώαση 27 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 94,53                       | 407,84                      | 34,30                       | 24,41                       |
| M2                      | 60,98                       | 439,66                      | 37,61                       | 22,82                       |
| M3                      | 85,38                       | 418,64                      | 32,77                       | 24,29                       |
| M4                      | 71,47                       | 423,95                      | 38,59                       | 27,06                       |
| <b>Average</b>          | <b>78,09</b>                | <b>422,52</b>               | <b>35,82</b>                | <b>24,65</b>                |
| MG1                     | 60,71                       | 427,48                      | 54,34                       | 18,55                       |
| MG2                     | 69,82                       | 429,76                      | 45,68                       | 15,82                       |
| MG3                     | 58,17                       | 430,90                      | 53,89                       | 18,12                       |
| MG4                     | 66,74                       | 423,37                      | 54,48                       | 16,48                       |
| <b>Average</b>          | <b>63,86</b>                | <b>427,88</b>               | <b>52,10</b>                | <b>17,24</b>                |
| <b>Επώαση 54 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 75,28                       | 440,85                      | 25,03                       | 19,93                       |
| M2                      | 63,74                       | 452,60                      | 22,95                       | 21,79                       |
| M3                      | 75,29                       | 440,71                      | 24,39                       | 20,69                       |
| M4                      | 86,38                       | 426,85                      | 25,20                       | 22,64                       |
| <b>Average</b>          | <b>75,17</b>                | <b>440,25</b>               | <b>24,39</b>                | <b>21,26</b>                |
| MG1                     | 72,60                       | 454,87                      | 18,09                       | 15,51                       |
| MG2                     | 62,74                       | 464,63                      | 17,20                       | 16,52                       |
| MG3                     | 80,20                       | 445,28                      | 15,66                       | 19,95                       |
| MG4                     | 66,61                       | 459,32                      | 18,68                       | 16,46                       |
| <b>Average</b>          | <b>70,54</b>                | <b>456,03</b>               | <b>17,41</b>                | <b>17,11</b>                |

**Πίνακας 36:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του μολύβδου παρουσία νικελίου ( $Pb(+Ni)$ ), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

| <b>Pb(+Ni)</b>           |                             |                             |                             |                             |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 108 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 97,93                       | 394,54                      | 48,03                       | 20,57                       |
| M2                       | 76,67                       | 402,75                      | 62,65                       | 19,00                       |
| M3                       | 75,84                       | 407,51                      | 58,47                       | 19,26                       |
| M4                       | 99,19                       | 395,91                      | 49,90                       | 16,08                       |
| <b>Average</b>           | <b>87,41</b>                | <b>400,18</b>               | <b>54,76</b>                | <b>18,73</b>                |
| MG1                      | 87,82                       | 400,50                      | 49,82                       | 22,94                       |
| MG2                      | 82,19                       | 412,84                      | 42,27                       | 23,78                       |
| MG3                      | 86,96                       | 410,02                      | 39,48                       | 24,62                       |
| MG4                      | 105,79                      | 377,24                      | 49,75                       | 28,30                       |
| <b>Average</b>           | <b>90,69</b>                | <b>400,15</b>               | <b>45,33</b>                | <b>24,91</b>                |
| <b>Επώαση 216 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 65,29                       | 421,45                      | 43,66                       | 30,68                       |
| M2                       | 76,85                       | 424,10                      | 35,93                       | 24,20                       |
| M3                       | 80,71                       | 430,66                      | 26,81                       | 22,90                       |
| M4                       | 74,37                       | 431,04                      | 32,14                       | 23,53                       |
| <b>Average</b>           | <b>74,30</b>                | <b>426,81</b>               | <b>34,63</b>                | <b>25,33</b>                |
| MG1                      | 96,84                       | 411,63                      | 32,08                       | 20,53                       |
| MG2                      | 95,46                       | 412,45                      | 30,60                       | 22,57                       |
| MG3                      | 93,26                       | 417,32                      | 29,49                       | 21,01                       |
| MG4                      | 81,88                       | 423,00                      | 35,28                       | 20,91                       |
| <b>Average</b>           | <b>91,86</b>                | <b>416,10</b>               | <b>31,86</b>                | <b>21,26</b>                |
| <b>Επώαση 301 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 71,20                       | 427,59                      | 40,68                       | 21,61                       |
| M2                       | 77,78                       | 423,65                      | 29,77                       | 29,87                       |
| M3                       | 86,86                       | 427,32                      | 29,31                       | 17,59                       |
| M4                       | 77,50                       | 430,76                      | 31,97                       | 20,85                       |
| <b>Average</b>           | <b>78,33</b>                | <b>427,33</b>               | <b>32,93</b>                | <b>22,48</b>                |
| MG1                      | 67,28                       | 434,05                      | 37,19                       | 22,55                       |
| MG2                      | 97,89                       | 401,36                      | 42,65                       | 19,18                       |
| MG3                      | 73,55                       | 423,96                      | 39,97                       | 23,60                       |
| MG4                      | 95,83                       | 405,17                      | 37,67                       | 22,40                       |
| <b>Average</b>           | <b>83,64</b>                | <b>416,14</b>               | <b>39,37</b>                | <b>21,93</b>                |

**Πίνακας 37:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| Ni                           |                       |                       |                       |                       |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες) |                       |                       |                       |                       |
|                              | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                           | 325,35                | 181,51                | 15,50                 | 22,77                 |
| M2                           | 287,24                | 214,89                | 18,24                 | 24,77                 |
| M3                           | 305,77                | 195,82                | 18,31                 | 25,23                 |
| M4                           | 298,89                | 198,99                | 20,82                 | 26,43                 |
| <b>Average</b>               | <b>304,31</b>         | <b>197,81</b>         | <b>18,22</b>          | <b>24,80</b>          |
| MG1                          | 300,90                | 201,72                | 15,88                 | 26,64                 |
| MG2                          | 305,69                | 201,67                | 12,85                 | 24,93                 |
| MG3                          | 318,91                | 183,62                | 16,93                 | 25,68                 |
| MG4                          | 313,95                | 188,18                | 18,44                 | 24,57                 |
| <b>Average</b>               | <b>309,86</b>         | <b>193,80</b>         | <b>16,03</b>          | <b>25,46</b>          |
| Επώαση 1 ημέρας              |                       |                       |                       |                       |
|                              | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                           | 280,41                | 198,78                | 32,12                 | 33,84                 |
| M2                           | 303,18                | 179,51                | 31,63                 | 30,81                 |
| M3                           | 292,83                | 186,50                | 32,27                 | 33,55                 |
| M4                           | 287,56                | 193,18                | 30,39                 | 34,01                 |
| <b>Average</b>               | <b>291,00</b>         | <b>189,49</b>         | <b>31,60</b>          | <b>33,05</b>          |
| MG1                          | 300,99                | 184,86                | 29,50                 | 29,78                 |
| MG2                          | 335,79                | 151,80                | 28,95                 | 28,61                 |
| MG3                          | 298,86                | 182,93                | 30,89                 | 32,47                 |
| MG4                          | 305,20                | 180,05                | 27,60                 | 32,29                 |
| <b>Average</b>               | <b>310,21</b>         | <b>174,91</b>         | <b>29,23</b>          | <b>30,79</b>          |
| Επώαση 3 ημερών              |                       |                       |                       |                       |
|                              | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                           | 268,81                | 218,26                | 27,26                 | 30,81                 |
| M2                           | 286,80                | 200,20                | 25,23                 | 32,91                 |
| M3                           | 276,24                | 215,21                | 21,00                 | 32,69                 |
| M4                           | 262,94                | 222,95                | 27,95                 | 31,30                 |
| <b>Average</b>               | <b>273,69</b>         | <b>214,16</b>         | <b>25,36</b>          | <b>31,93</b>          |
| MG1                          | 267,22                | 222,06                | 25,33                 | 30,53                 |
| MG2                          | 296,09                | 190,19                | 27,01                 | 31,85                 |
| MG3                          | 270,13                | 217,11                | 28,39                 | 29,51                 |
| MG4                          | 295,14                | 191,65                | 26,77                 | 31,58                 |
| <b>Average</b>               | <b>282,14</b>         | <b>205,25</b>         | <b>26,87</b>          | <b>30,87</b>          |

**Πίνακας 38:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| Ni               |                       |                       |                       |                       |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Επώαση 9 ημερών  |                       |                       |                       |                       |
|                  | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1               | 291,97                | 199,89                | 15,38                 | 37,90                 |
| M2               | 283,86                | 205,63                | 21,12                 | 34,52                 |
| M3               | 274,17                | 216,53                | 17,52                 | 36,92                 |
| M4               | 286,49                | 203,14                | 18,51                 | 37,00                 |
| <b>Average</b>   | <b>284,12</b>         | <b>206,30</b>         | <b>18,13</b>          | <b>36,58</b>          |
| MG1              | 259,72                | 218,90                | 24,33                 | 42,19                 |
| MG2              | 199,99                | 284,47                | 23,20                 | 37,49                 |
| MG3              | 274,76                | 210,34                | 22,01                 | 38,04                 |
| MG4              | 279,31                | 209,57                | 21,77                 | 34,50                 |
| <b>Average</b>   | <b>253,44</b>         | <b>230,82</b>         | <b>22,83</b>          | <b>38,05</b>          |
| Επώαση 27 ημερών |                       |                       |                       |                       |
|                  | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1               | 256,78                | 231,15                | 26,45                 | 30,76                 |
| M2               | 277,16                | 211,25                | 27,37                 | 29,36                 |
| M3               | 279,18                | 211,90                | 27,51                 | 26,55                 |
| M4               | 261,49                | 226,11                | 28,56                 | 28,98                 |
| <b>Average</b>   | <b>268,66</b>         | <b>220,10</b>         | <b>27,47</b>          | <b>28,91</b>          |
| MG1              | 237,08                | 231,04                | 46,24                 | 30,78                 |
| MG2              | 186,62                | 284,57                | 43,80                 | 30,15                 |
| MG3              | 233,86                | 230,09                | 47,11                 | 34,08                 |
| MG4              | 251,85                | 218,94                | 42,46                 | 31,89                 |
| <b>Average</b>   | <b>227,35</b>         | <b>241,16</b>         | <b>44,90</b>          | <b>31,73</b>          |
| Επώαση 54 ημερών |                       |                       |                       |                       |
|                  | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1               | 271,78                | 202,42                | 34,89                 | 36,05                 |
| M2               | 244,33                | 230,15                | 37,60                 | 33,06                 |
| M3               | 261,31                | 215,36                | 33,26                 | 35,20                 |
| M4               | 264,53                | 207,96                | 37,69                 | 34,96                 |
| <b>Average</b>   | <b>260,49</b>         | <b>213,97</b>         | <b>35,86</b>          | <b>34,82</b>          |
| MG1              | 171,20                | 260,77                | 83,20                 | 29,98                 |
| MG2              | 209,09                | 206,86                | 94,73                 | 34,45                 |
| MG3              | 146,61                | 269,92                | 92,81                 | 35,81                 |
| MG4              | 151,80                | 268,44                | 89,80                 | 35,09                 |
| <b>Average</b>   | <b>169,68</b>         | <b>251,50</b>         | <b>90,13</b>          | <b>33,83</b>          |

**Πίνακας 39:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου (Ni), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| Ni                |                       |                       |                       |                       |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Επώαση 108 ημερών |                       |                       |                       |                       |
|                   | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                | 283,17                | 201,68                | 28,36                 | 31,93                 |
| M2                | 255,52                | 230,55                | 25,48                 | 33,59                 |
| M3                | 257,01                | 227,44                | 23,62                 | 37,07                 |
| M4                | 256,06                | 236,37                | 18,97                 | 33,75                 |
| <b>Average</b>    | <b>262,94</b>         | <b>224,01</b>         | <b>24,10</b>          | <b>34,09</b>          |
| MG1               | 147,91                | 258,47                | 106,23                | 32,54                 |
| MG2               | 146,62                | 264,48                | 107,99                | 26,05                 |
| MG3               | 131,13                | 271,15                | 109,25                | 33,61                 |
| MG4               | 130,26                | 269,41                | 113,07                | 32,40                 |
| <b>Average</b>    | <b>138,98</b>         | <b>265,88</b>         | <b>109,13</b>         | <b>31,15</b>          |
| Επώαση 216 ημερών |                       |                       |                       |                       |
|                   | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                | 278,73                | 207,28                | 30,57                 | 28,55                 |
| M2                | 237,22                | 243,15                | 32,75                 | 32,01                 |
| M3                | 274,82                | 206,78                | 34,67                 | 28,88                 |
| M4                | 260,91                | 217,26                | 38,35                 | 28,63                 |
| <b>Average</b>    | <b>262,92</b>         | <b>218,62</b>         | <b>34,09</b>          | <b>29,52</b>          |
| MG1               | 134,87                | 238,13                | 139,99                | 32,15                 |
| MG2               | 135,87                | 251,28                | 125,23                | 32,76                 |
| MG3               | 134,96                | 236,54                | 139,18                | 34,47                 |
| MG4               | 122,31                | 245,24                | 136,60                | 40,98                 |
| <b>Average</b>    | <b>132,00</b>         | <b>242,80</b>         | <b>135,25</b>         | <b>35,09</b>          |
| Επώαση 301 ημερών |                       |                       |                       |                       |
|                   | 1 <sup>ο</sup> στάδιο | 2 <sup>ο</sup> στάδιο | 3 <sup>ο</sup> στάδιο | 4 <sup>ο</sup> στάδιο |
| M1                | 268,33                | 205,73                | 38,12                 | 32,96                 |
| M2                | 289,21                | 179,58                | 45,10                 | 31,25                 |
| M3                | 274,51                | 188,79                | 49,78                 | 32,06                 |
| M4                | 293,19                | 176,60                | 43,22                 | 32,14                 |
| <b>Average</b>    | <b>281,31</b>         | <b>187,68</b>         | <b>44,06</b>          | <b>32,10</b>          |
| MG1               | 129,81                | 229,82                | 160,09                | 25,42                 |
| MG2               | 156,97                | 224,10                | 140,64                | 23,42                 |
| MG3               | 143,32                | 241,48                | 136,51                | 23,84                 |
| MG4               | 141,37                | 211,97                | 168,38                | 23,41                 |
| <b>Average</b>    | <b>142,87</b>         | <b>226,84</b>         | <b>151,41</b>         | <b>24,02</b>          |

**Πίνακας 40:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου ( $Ni(+Pb)$ ), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 0,125 έως και 3 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| <b>Ni(+Pb)</b>                      |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b> |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 326,70                      | 173,50                      | 20,72                       | 24,22                       |
| M2                                  | 340,88                      | 163,23                      | 18,66                       | 22,37                       |
| M3                                  | 332,33                      | 168,81                      | 20,95                       | 23,04                       |
| M4                                  | 311,33                      | 186,11                      | 13,85                       | 33,86                       |
| <b>Average</b>                      | <b>327,81</b>               | <b>172,91</b>               | <b>18,54</b>                | <b>25,87</b>                |
| MG1                                 | 301,97                      | 200,23                      | 13,77                       | 29,17                       |
| MG2                                 | 311,00                      | 186,87                      | 15,19                       | 32,08                       |
| MG3                                 | 316,75                      | 180,23                      | 16,03                       | 32,13                       |
| MG4                                 | 320,32                      | 175,79                      | 15,08                       | 33,95                       |
| <b>Average</b>                      | <b>312,51</b>               | <b>185,78</b>               | <b>15,02</b>                | <b>31,83</b>                |
| <b>Επώαση 1 ημέρας</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 296,12                      | 193,43                      | 18,66                       | 36,93                       |
| M2                                  | 301,38                      | 182,97                      | 19,81                       | 40,98                       |
| M3                                  | 298,55                      | 191,41                      | 22,20                       | 32,99                       |
| M4                                  | 346,93                      | 146,31                      | 19,30                       | 32,60                       |
| <b>Average</b>                      | <b>310,75</b>               | <b>178,53</b>               | <b>19,99</b>                | <b>35,87</b>                |
| MG1                                 | 278,84                      | 211,94                      | 23,47                       | 30,89                       |
| MG2                                 | 283,61                      | 205,26                      | 22,73                       | 33,54                       |
| MG3                                 | 287,68                      | 199,91                      | 24,04                       | 33,51                       |
| MG4                                 | 279,56                      | 209,43                      | 20,80                       | 35,35                       |
| <b>Average</b>                      | <b>282,42</b>               | <b>206,64</b>               | <b>22,76</b>                | <b>33,32</b>                |
| <b>Επώαση 3 ημερών</b>              |                             |                             |                             |                             |
|                                     | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                                  | 310,62                      | 187,39                      | 17,00                       | 30,14                       |
| M2                                  | 298,59                      | 196,50                      | 17,46                       | 32,60                       |
| M3                                  | 307,26                      | 193,92                      | 15,66                       | 28,29                       |
| M4                                  | 301,97                      | 196,83                      | 17,63                       | 28,71                       |
| <b>Average</b>                      | <b>304,61</b>               | <b>193,66</b>               | <b>16,94</b>                | <b>29,94</b>                |
| MG1                                 | 309,88                      | 189,38                      | 16,54                       | 29,34                       |
| MG2                                 | 312,22                      | 188,19                      | 19,63                       | 25,09                       |
| MG3                                 | 303,71                      | 198,08                      | 16,41                       | 26,94                       |
| MG4                                 | 306,23                      | 193,34                      | 15,65                       | 29,92                       |
| <b>Average</b>                      | <b>308,01</b>               | <b>192,25</b>               | <b>17,06</b>                | <b>27,82</b>                |

**Πίνακας 41:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 9 έως και 54 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| <b>Ni(+Pb)</b>          |                             |                             |                             |                             |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 9 ημερών</b>  |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 301,99                      | 186,76                      | 24,21                       | 32,19                       |
| M2                      | 262,40                      | 217,51                      | 29,90                       | 35,33                       |
| M3                      | 283,76                      | 197,16                      | 29,43                       | 34,79                       |
| M4                      | 280,11                      | 206,88                      | 25,94                       | 32,21                       |
| <b>Average</b>          | <b>282,07</b>               | <b>202,08</b>               | <b>27,37</b>                | <b>33,63</b>                |
| MG1                     | 276,06                      | 205,49                      | 28,53                       | 35,06                       |
| MG2                     | 265,53                      | 216,88                      | 28,90                       | 33,84                       |
| MG3                     | 289,78                      | 196,09                      | 27,47                       | 31,80                       |
| MG4                     | 278,44                      | 206,55                      | 26,32                       | 33,83                       |
| <b>Average</b>          | <b>277,45</b>               | <b>206,25</b>               | <b>27,81</b>                | <b>33,63</b>                |
| <b>Επώαση 27 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 275,65                      | 224,29                      | 22,56                       | 22,64                       |
| M2                      | 281,88                      | 215,53                      | 26,23                       | 21,51                       |
| M3                      | 289,71                      | 207,20                      | 27,04                       | 21,20                       |
| M4                      | 281,98                      | 211,46                      | 24,92                       | 26,78                       |
| <b>Average</b>          | <b>282,30</b>               | <b>214,62</b>               | <b>25,19</b>                | <b>23,03</b>                |
| MG1                     | 267,05                      | 217,50                      | 33,41                       | 27,18                       |
| MG2                     | 272,70                      | 214,43                      | 33,93                       | 24,08                       |
| MG3                     | 271,87                      | 209,09                      | 39,70                       | 24,48                       |
| MG4                     | 267,52                      | 212,17                      | 40,88                       | 24,58                       |
| <b>Average</b>          | <b>269,79</b>               | <b>213,30</b>               | <b>36,98</b>                | <b>25,08</b>                |
| <b>Επώαση 54 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                         | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                      | 283,48                      | 193,95                      | 31,30                       | 36,41                       |
| M2                      | 270,17                      | 202,78                      | 34,22                       | 37,97                       |
| M3                      | 285,20                      | 191,68                      | 32,25                       | 36,01                       |
| M4                      | 298,66                      | 178,07                      | 33,06                       | 35,35                       |
| <b>Average</b>          | <b>284,38</b>               | <b>191,62</b>               | <b>32,71</b>                | <b>36,44</b>                |
| MG1                     | 253,54                      | 202,41                      | 55,70                       | 33,49                       |
| MG2                     | 227,70                      | 220,64                      | 59,41                       | 37,38                       |
| MG3                     | 237,51                      | 202,95                      | 63,70                       | 40,98                       |
| MG4                     | 244,74                      | 200,63                      | 63,16                       | 36,61                       |
| <b>Average</b>          | <b>240,87</b>               | <b>206,66</b>               | <b>60,49</b>                | <b>37,12</b>                |



**Πίνακας 42:** Συγκεντρώσεις σε  $mg\ kg^{-1}$  των κλασμάτων του νικελίου παρουσία μολύβδου (Ni(+Pb)), για τις δύο μεταχειρίσεις (M, MG), για τα 4 στάδια της διαδικασίας κλασμάτωσης και για χρόνους επώασης 108 έως και 301 ημερών. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μετά από αναγωγή των  $mg\ kg^{-1}$  τα οποία υπολογίστηκαν αρχικά, στη μέση ολική συγκέντρωση του Ni στο έδαφος.

| <b>Ni(+Pb)</b>           |                             |                             |                             |                             |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Επώαση 108 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 299,27                      | 186,79                      | 29,84                       | 29,24                       |
| M2                       | 276,51                      | 209,13                      | 29,54                       | 29,97                       |
| M3                       | 280,74                      | 207,73                      | 26,42                       | 30,25                       |
| M4                       | 302,60                      | 182,46                      | 29,35                       | 30,73                       |
| <b>Average</b>           | <b>289,78</b>               | <b>196,53</b>               | <b>28,79</b>                | <b>30,05</b>                |
| MG1                      | 200,57                      | 231,49                      | 78,85                       | 34,23                       |
| MG2                      | 237,92                      | 205,56                      | 69,77                       | 31,90                       |
| MG3                      | 244,99                      | 195,69                      | 73,50                       | 30,97                       |
| MG4                      | 256,30                      | 175,89                      | 76,40                       | 36,55                       |
| <b>Average</b>           | <b>234,94</b>               | <b>202,16</b>               | <b>74,63</b>                | <b>33,41</b>                |
| <b>Επώαση 216 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 275,47                      | 203,39                      | 36,08                       | 30,21                       |
| M2                       | 259,35                      | 219,12                      | 37,89                       | 28,78                       |
| M3                       | 270,18                      | 204,91                      | 37,94                       | 32,12                       |
| M4                       | 269,14                      | 205,28                      | 38,47                       | 32,25                       |
| <b>Average</b>           | <b>268,54</b>               | <b>208,17</b>               | <b>37,59</b>                | <b>30,84</b>                |
| MG1                      | 201,11                      | 182,26                      | 126,43                      | 35,34                       |
| MG2                      | 222,52                      | 164,31                      | 124,31                      | 34,00                       |
| MG3                      | 209,51                      | 174,37                      | 124,59                      | 36,67                       |
| MG4                      | 215,92                      | 169,69                      | 120,01                      | 39,51                       |
| <b>Average</b>           | <b>212,27</b>               | <b>172,66</b>               | <b>123,83</b>               | <b>36,38</b>                |
| <b>Επώαση 301 ημερών</b> |                             |                             |                             |                             |
|                          | <b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b> | <b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b> |
| M1                       | 232,68                      | 243,24                      | 35,50                       | 33,72                       |
| M2                       | 260,58                      | 216,19                      | 34,78                       | 33,59                       |
| M3                       | 273,11                      | 205,74                      | 34,66                       | 31,62                       |
| M4                       | 250,95                      | 224,68                      | 34,01                       | 35,50                       |
| <b>Average</b>           | <b>254,33</b>               | <b>222,46</b>               | <b>34,74</b>                | <b>33,61</b>                |
| MG1                      | 164,50                      | 215,65                      | 123,91                      | 41,08                       |
| MG2                      | 200,53                      | 181,80                      | 124,05                      | 38,76                       |
| MG3                      | 181,38                      | 200,46                      | 127,04                      | 36,26                       |
| MG4                      | 157,91                      | 203,86                      | 141,17                      | 42,21                       |
| <b>Average</b>           | <b>176,08</b>               | <b>200,44</b>               | <b>129,04</b>               | <b>39,58</b>                |

**Πίνακας 43:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις M (M - Pb: έδαφος με μόλυβδο, M - Ni: έδαφος με νικέλιο, M - Pb+Ni: έδαφος με μόλυβδο και νικέλιο, M1, M2, M3, M4: οι 4 επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων) για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg δείγματος) - M μεταχειρίσεις</b> |               |               |                  |
|--|---------------|---------------|------------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b>                    |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 0             | 0,40          | 0,11             |
| M2   | 0,33          | 0,11          | 0,33             |
| M3   | 0             | 0,55          | 0,55             |
| M4   | 0,11          | 0,55          | 0,55             |
| <b>Average</b>   | <b>0,11</b>   | <b>0,40</b>   | <b>0,39</b>      |
| <b>Επώαση 24 ωρών (1 ημέρα)</b>                        |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 3,52          | 2,42          | 2,86             |
| M2   | 3,52          | 3,52          | 1,98             |
| M3   | 3,74          | 2,86          | 3,52             |
| M4   | 2,64          | 2,42          | 2,20             |
| <b>Average</b>   | <b>3,36</b>   | <b>2,81</b>   | <b>2,64</b>      |
| <b>Επώαση 72 ωρών (3 ημέρες)</b>                       |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 3,74          | 0             | 0                |
| M2   | 1,98          | 0,22          | 0                |
| M3   | 4,18          | 0,22          | 0                |
| M4   | 0             | 0,22          | 0                |
| <b>Average</b>   | <b>2,48</b>   | <b>0,16</b>   | <b>0</b>         |
| <b>Επώαση 216 ωρών (9 ημέρες)</b>                      |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 6,38          | 5,28          | 1,76             |
| M2   | 6,16          | 4,84          | 2,20             |
| M3   | 5,94          | 4,4           | 3,96             |
| M4   | 5,28          | 4,84          | 4,40             |
| <b>Average</b>   | <b>5,94</b>   | <b>4,84</b>   | <b>3,08</b>      |
| <b>Επώαση 648 ωρών (27 ημέρες)</b>                     |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 4,25          | 5,28          | 2,93             |
| M2   | 2,49          | 3,81          | 2,93             |
| M3   | 0             | 5,13          | 1,61             |
| M4   | 3,81          | 6,89          | 4,25             |
| <b>Average</b>   | <b>2,64</b>   | <b>5,28</b>   | <b>2,93</b>      |

**Πίνακας 44:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις M (M - Pb: έδαφος με μόλυβδο, M - Ni: έδαφος με νικέλιο, M - Pb+Ni: έδαφος με μόλυβδο και νικέλιο) και ολικές ποσότητες εκλυόμενου CO<sub>2</sub>, για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg) δείγματος - M μεταχειρίσεις</b> |               |               |                  |
|--|---------------|---------------|------------------|
| <b>Επώαση 1296 ωρών (54 ημέρες)</b>                    |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 9,53          | 8,36          | 7,92             |
| M2   | 9,68          | 9,68          | 6,60             |
| M3   | 9,24          | 10,12         | 7,48             |
| M4   | 9,68          | 5,28          | 7,70             |
| <b>Average</b>   | <b>9,53</b>   | <b>8,36</b>   | <b>7,43</b>      |
| <b>Επώαση 2592 ωρών (108 ημέρες)</b>                   |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 4,62          | 2,42          | 0                |
| M2   | 2,20          | 4,84          | 0                |
| M3   | 6,60          | 4,84          | 0                |
| M4   | 3,52          | 0             | 3,52             |
| <b>Average</b>   | <b>4,24</b>   | <b>3,03</b>   | <b>0,88</b>      |
| <b>Επώαση 5184 ωρών (216 ημέρες)</b>                   |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 9,9           | 2,42          | 0                |
| M2   | 14,3          | 1,98          | 0                |
| M3   | 6,38          | 6,38          | 0                |
| M4   | 0             | 0             | 0                |
| <b>Average</b>   | <b>7,64</b>   | <b>2,69</b>   | <b>0</b>         |
| <b>Επώαση 7224 ωρών (301 ημέρες)</b>                   |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 4,4           | 15,84         | 0,88             |
| M2   | 5,72          | 12,32         | 8,36             |
| M3   | 4,40          | 12,32         | 4,84             |
| M4   | 15,40         | 8,80          | 5,72             |
| <b>Average</b>   | <b>7,48</b>   | <b>12,32</b>  | <b>4,95</b>      |
| <b>Ολικό CO<sub>2</sub></b>                            |               |               |                  |
|  | <b>M - Pb</b> | <b>M - Ni</b> | <b>M - Pb+Ni</b> |
| M1   | 46,35         | 42,42         | 16,46            |
| M2   | 46,38         | 41,32         | 22,40            |
| M3   | 40,48         | 46,82         | 21,96            |
| M4   | 40,44         | 29,00         | 28,34            |
| <b>Average</b>   | <b>43,41</b>  | <b>39,89</b>  | <b>22,29</b>     |

**Πίνακας 45:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις MG (MG - Pb: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο, MG - Ni: έδαφος με γλυκόζη και νικέλιο, MG - Pb+Ni: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο και νικέλιο, MG1, MG2, MG3, MG4: οι 4 επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων) για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg) δείγματος - MG μεταχειρίσεις</b> |                |                |                   |
|---|----------------|----------------|-------------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b>                     |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 30,25          | 30,25          | 29,15             |
| MG2   | 29,15          | 26,95          | 28,05             |
| MG3   | 28,05          | 26,95          | 26,95             |
| MG4   | 29,15          | 26,95          | 26,95             |
| <b>Average</b>  | <b>29,15</b>   | <b>27,78</b>   | <b>27,78</b>      |
| <b>Επώαση 24 ωρών (1 ημέρα)</b>                         |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 34,10          | 29,70          | 29,70             |
| MG2   | 35,20          | 31,90          | 29,70             |
| MG3   | 36,30          | 33,00          | 29,70             |
| MG4   | 34,10          | 29,70          | 29,70             |
| <b>Average</b>  | <b>34,93</b>   | <b>31,08</b>   | <b>29,70</b>      |
| <b>Επώαση 72 ωρών (3 ημέρες)</b>                        |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 59,84          | 36,74          | 37,84             |
| MG2   | 59,84          | 35,64          | 37,84             |
| MG3   | 58,74          | 41,14          | 37,84             |
| MG4   | 57,64          | 37,84          | 36,74             |
| <b>Average</b>  | <b>59,02</b>   | <b>37,84</b>   | <b>37,56</b>      |
| <b>Επώαση 216 ωρών (9 ημέρες)</b>                       |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 301,84         | 282,04         | 295,24            |
| MG2   | 297,44         | 306,24         | 297,44            |
| MG3   | 287,54         | 300,74         | 294,14            |
| MG4   | 302,94         | 304,04         | 287,54            |
| <b>Average</b>  | <b>297,44</b>  | <b>298,27</b>  | <b>293,59</b>     |
| <b>Επώαση 648 ωρών (27 ημέρες)</b>                      |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 206,21         | 188,61         | 204,01            |
| MG2   | 206,21         | 182,01         | 204,01            |
| MG3   | 197,41         | 186,41         | 217,21            |
| MG4   | 204,01         | 184,21         | 206,21            |
| <b>Average</b>  | <b>203,46</b>  | <b>185,31</b>  | <b>207,86</b>     |

**Πίνακας 46:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις MG (MG - Pb: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο, MG - Ni: έδαφος με γλυκόζη και νικέλιο, MG - Pb+Ni: έδαφος με γλυκόζη και μόλυβδο και νικέλιο) και ολικές ποσότητες εκλυόμενου CO<sub>2</sub>, για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg) δείγματος - MG μεταχειρίσεις</b> |                |                |                   |
|---|----------------|----------------|-------------------|
| <b>Επώαση 1296 ωρών (54 ημέρες)</b>                     |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 102,08         | 93,28          | 115,28            |
| MG2   | 95,48          | 104,28         | 109,78            |
| MG3   | 102,08         | 99,15          | 110,88            |
| MG4   | 106,48         | 99,88          | 95,37             |
| <b>Average</b>  | <b>101,53</b>  | <b>99,15</b>   | <b>107,83</b>     |
| <b>Επώαση 2592 ωρών (108 ημέρες)</b>                    |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 158,84         | 136,84         | 143,44            |
| MG2   | 165,44         | 141,24         | 139,04            |
| MG3   | 143,44         | 154,44         | 143,44            |
| MG4   | 161,04         | 132,44         | 161,04            |
| <b>Average</b>  | <b>157,19</b>  | <b>141,24</b>  | <b>146,74</b>     |
| <b>Επώαση 5184 ωρών (216 ημέρες)</b>                    |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 447,70         | 333,30         | 442,20            |
| MG2   | 530,20         | 337,70         | 447,70            |
| MG3   | 350,90         | 339,90         | 449,90            |
| MG4   | 390,50         | 430,10         | 446,60            |
| <b>Average</b>  | <b>429,82</b>  | <b>360,25</b>  | <b>446,60</b>     |
| <b>Επώαση 7224 ωρών (301 ημέρες)</b>                    |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 110,88         | 128,48         | 124,08            |
| MG2   | 113,08         | 121,88         | 124,08            |
| MG3   | 124,08         | 121,88         | 121,88            |
| MG4   | 143,88         | 121,88         | 227,48            |
| <b>Average</b>  | <b>122,98</b>  | <b>123,53</b>  | <b>149,38</b>     |
| <b>Ολικό CO<sub>2</sub></b>                             |                |                |                   |
|   | <b>MG - Pb</b> | <b>MG - Ni</b> | <b>MG - Pb+Ni</b> |
| MG1   | 1451,74        | 1259,24        | 1420,94           |
| MG2   | 1532,04        | 1287,84        | 1417,64           |
| MG3   | 1328,54        | 1303,61        | 1431,94           |
| MG4   | 1429,74        | 1367,04        | 1517,63           |
| <b>Average</b>  | <b>1435,52</b> | <b>1304,43</b> | <b>1447,04</b>    |

**Πίνακας 47:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις Β (B0: μάρτυρες-τυφλά, BE: μάρτυρες εδάφους, BG: μάρτυρες γλυκόζης, B1, B2, B3, B4: οι 4 επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων) για τους χρόνους επώασης 3 έως και 648 ωρών (27 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg) δείγματος - Β μεταχειρίσεις</b> |             |             |               |
|--|-------------|-------------|---------------|
| <b>Επώαση 3 ωρών (0,125 ημέρες)</b>                    |             |             |               |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>   | <b>BG</b>     |
| B1   | 0,11        | 0,55        | 20,35         |
| B2   | 0           | 0,77        | 24,75         |
| B3   | 0,55        | 0,99        | 24,75         |
| B4   | 0,11        | 0,55        | 26,95         |
| <b>Average</b>   | <b>0,19</b> | <b>0,71</b> | <b>24,20</b>  |
| <b>Επώαση 24 ωρών (1 ημέρα)</b>                        |             |             |               |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>   | <b>BG</b>     |
| B1   | 2,64        | 4,18        | 38,50         |
| B2   | 0,88        | 4,18        | 37,40         |
| B3   | 0           | 4,18        | 36,30         |
| B4   | 0           | 4,84        | 36,30         |
| <b>Average</b>   | <b>0,88</b> | <b>4,35</b> | <b>37,13</b>  |
| <b>Επώαση 72 ωρών (3 ημέρες)</b>                       |             |             |               |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>   | <b>BG</b>     |
| B1   | 0           | 2,42        | 44,44         |
| B2   | 3,30        | 2,42        | 46,64         |
| B3   | 0           | 1,10        | 43,34         |
| B4   | 0           | 1,98        | 40,04         |
| <b>Average</b>   | <b>0,83</b> | <b>1,98</b> | <b>43,62</b>  |
| <b>Επώαση 216 ωρών (9 ημέρες)</b>                      |             |             |               |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>   | <b>BG</b>     |
| B1   | 0           | 6,60        | 282,04        |
| B2   | 0           | 7,92        | 260,04        |
| B3   | 0           | 7,04        | 287,54        |
| B4   | 1,32        | 7,04        | 280,94        |
| <b>Average</b>   | <b>0,33</b> | <b>7,15</b> | <b>277,64</b> |
| <b>Επώαση 648 ωρών (27 ημέρες)</b>                     |             |             |               |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>   | <b>BG</b>     |
| B1   | 0           | 7,77        | 274,41        |
| B2   | 2,05        | 5,13        | 265,61        |
| B3   | 0           | 8,21        | 270,01        |
| B4   | 0           | 6,89        | 230,41        |
| <b>Average</b>   | <b>0,51</b> | <b>7,00</b> | <b>260,11</b> |

**Πίνακας 48:** Συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> (σε mg δείγματος) που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αναπνευστικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών, για τις μεταχειρίσεις Β (B0: μάρτυρες-τυφλά, BE: μάρτυρες εδάφους, BG: μάρτυρες γλυκόζης, B1, B2, B3, B4: οι 4 επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων) και ολικές ποσότητες εκλυόμενου CO<sub>2</sub> για τους χρόνους επώασης 1296 (54 ημέρες) έως και 7224 ωρών (301 ημέρες).

| <b>CO<sub>2</sub> (mg) δείγματος - Β μεταχειρίσεις</b> |             |              |                |
|--|-------------|--------------|----------------|
| <b>Επώαση 1296 ωρών (54 ημέρες)</b>                    |             |              |                |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>    | <b>BG</b>      |
| B1   | 0           | 7,92         | 139,48         |
| B2   | 0,44        | 9,68         | 135,08         |
| B3   | 0           | 8,80         | 132,88         |
| B4   | 0           | 8,80         | 132,88         |
| <b>Average</b>   | <b>0,11</b> | <b>8,80</b>  | <b>135,08</b>  |
| <b>Επώαση 2592 ωρών (108 ημέρες)</b>                   |             |              |                |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>    | <b>BG</b>      |
| B1   | 0           | 2,20         | 152,97         |
| B2   | 8,36        | 4,84         | 154,44         |
| B3   | 0           | 0,44         | 156,64         |
| B4   | 0           | 1,76         | 147,84         |
| <b>Average</b>   | <b>2,09</b> | <b>2,31</b>  | <b>152,97</b>  |
| <b>Επώαση 5184 ωρών (216 ημέρες)</b>                   |             |              |                |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>    | <b>BG</b>      |
| B1   | 0           | 9,90         | 298,10         |
| B2   | 0,44        | 16,94        | 322,30         |
| B3   | 5,50        | 8,14         | 355,30         |
| B4   | 0           | 7,70         | 372,90         |
| <b>Average</b>   | <b>1,48</b> | <b>10,67</b> | <b>337,15</b>  |
| <b>Επώαση 7224 ωρών (301 ημέρες)</b>                   |             |              |                |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>    | <b>BG</b>      |
| B1   | 1,76        | 4,4          | 95,48          |
| B2   | 0           | 4,84         | 80,08          |
| B3   | 8,80        | 3,52         | 97,68          |
| B4   | 0           | 7,48         | 110,88         |
| <b>Average</b>   | <b>2,64</b> | <b>5,06</b>  | <b>96,03</b>   |
| <b>Ολικό CO<sub>2</sub></b>                            |             |              |                |
|  | <b>B0</b>   | <b>BE</b>    | <b>BG</b>      |
| B1   | 4,51        | 45,94        | 1345,78        |
| B2   | 15,47       | 56,72        | 1326,34        |
| B3   | 14,85       | 42,42        | 1404,44        |
| B4   | 1,43        | 47,04        | 1379,14        |
| <b>Average</b>   | <b>9,07</b> | <b>48,03</b> | <b>1363,93</b> |



