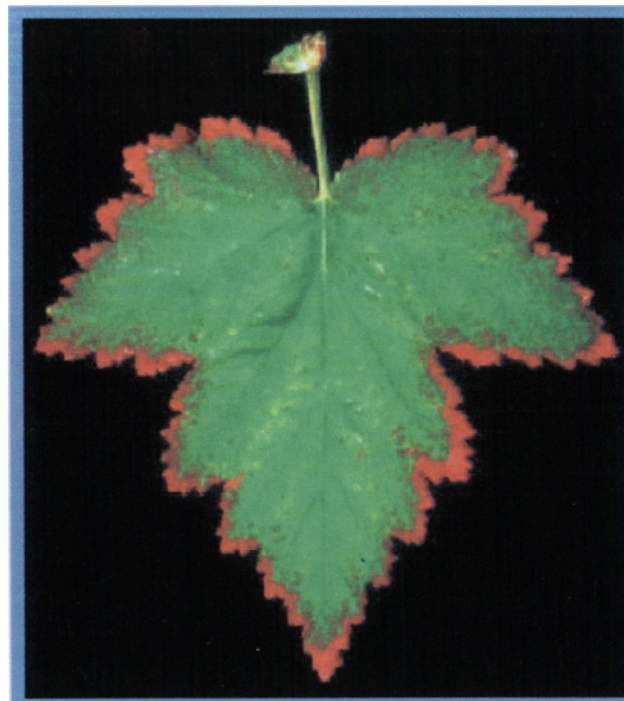
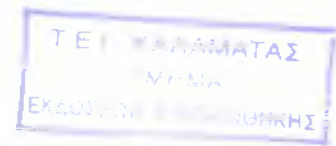


Τ.Ε.Ι ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ  
ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΑΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΘΟΚΟΜΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ  
Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ  
ΩΣ ΔΕΙΚΤΕΣ  
ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ



Δημήτριος Κ. Ψυχογιός

ΚΑΛΑΜΑΤΑ  
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

**Στους γονείς μου**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ, ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΕΤΡΗΤΕΣ.....	5
1.1 ΤΡΟΠΟΙ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ.....	6
1.2 ΒΑΘΜΟΙ ΔΥΣΚΟΛΙΑΣ.....	6
1.3 ΑΡΧΕΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ.....	7
1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	7
1.5 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	8
1.6 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ.....	9
1.7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	10
1.8 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΟΝΤΑΙ ΣΤΟΥΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ.....	13
1.9 ΠΡΑΣΙΝΟ ΚΑΤΣΑΡΟ ΛΑΧΑΝΟ.....	15
2. ΕΙΔΗ ΡΥΠΩΝ.....	18
2.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	18
2.1.1 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ.....	18
2.1.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
2.1.3 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	18
2.1.4 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	19
2.1.4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	19
2.1.4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	20
2.1.4.3 ΠΗΓΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ.....	21
2.1.4.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	22
2.1.4.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ.....	23
2.1.4.6 ΟΡΥΧΕΙΑ- ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ.....	23
2.2 ΧΑΛΚΟΣ.....	25
2.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	25
2.2.2 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	25
2.2.3 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	26
2.2.3.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	26
2.2.3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	27
2.2.3.3 ΠΗΓΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΑΛΚΟ.....	28
2.2.3.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	28
2.2.3.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ.....	29
2.2.3.6 ΟΡΥΧΕΙΑ-ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ.....	30
2.3 ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	31
2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	31
2.3.2 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	31
2.3.3 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΞΑΤΜΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΥ.....	32
2.3.4 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	36
2.3.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	36
2.3.4.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	36
2.3.4.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	36
2.3.4.4. ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΜΟΛΥΒΔΟ.....	37
2.3.4.5 ΑΙΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ.....	37
2.3.4.6 ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΞΑΤΜΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ.....	38
2.3.4.7 ΟΡΥΧΕΙΑ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ.....	39
2.3.4.8 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	40
2.4 ΚΑΔΜΙΟ.....	41
2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	41
2.4.2 ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	42
2.4.3 ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	43
2.4.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	43
2.4.3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	44
2.4.3.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	46
2.4.3.4 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ.....	47
2.4.3.4.1 ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ.....	48
2.4.3.4.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ.....	50

2.4.3.4 3 ΟΡΥΧΕΙΑ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ.....	51
2.5 ΠΟΩΔΗ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΧΛΟΕΣ.....	53
2.6 ΔΕΝΔΡΑ ΚΑΙ ΘΑΜΝΟΙ.....	53
2.6.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΠΟΘΕΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ .....	54
2.6.2 ΠΕΡΙΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	54
2.7 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	55
2.7.1 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΡΑΝ) .....	55
2.7.2 ΠΟΛΥΧΛΩΡΟΔΙΦΕΝΥΛΙΑ ΡCΒ ΚΑΙ ΟΙ ΔΙΟΞΙΝΕΣ (PCDD, PCDF).....	55
2.8 ΑΕΡΙΟΙ ΤΥΠΟΙ.....	56
2.8.1 ΠΟΩΔΗ ΦΥΤΑ.....	56
2.8.2 ΔΕΝΔΡΑ.....	56
2.8.3 SO <sub>2</sub> .....	57
2.8.3.1 ΟΡΑΤΑ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ.....	59
2.8.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ .....	60
2.9 ΦΘΟΡΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	61
2.10 ΝΙΤΡΙΚΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ.....	62
2.11 ΟΖΟΝ (O <sub>3</sub> ).....	63
2.11.1 ΒΕLW <sub>3</sub> .....	64
2.11.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ O <sub>3</sub> .....	65
2.11.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ O <sub>3</sub> ΣΕ ΔΑΣΙΚΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	68
2.11.4 ΒΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΕΠΙΤΥΧΗΜΕΝΗ ΔΙΑΓΝΩΣΗ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΩΝ ΤΟΥ O <sub>3</sub> ΣΕ ΦΥΤΑ – ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ.....	69
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	74

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα φυτά χρησιμοποιούνται ευρέως για την απόδειξη της παρουσίας φυσικών και ανθρωπογενών χημικών παραγόντων στο περιβάλλον. Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούν είδη ως βιοδείκτες (bioindicators), δηλαδή φυτικά είδη που επιδεικνύουν χαρακτηριστική ευπάθεια στις συνθήκες που παρουσιάζονται σε μια συγκεκριμένη περιοχή.

Κρίνεται αναγκαίο να υπολογισθεί και να μετρηθεί η συγκέντρωση των ρύπων και να αναλυθεί η επίδραση αυτών των ουσιών που προκαλούν ζημιά στο αβιοτικό και στο βιοτικό κομμάτι των οικοσυστημάτων. Η έρευνα των επιπτώσεων αυτών είναι πιθανή με τους βιοδείκτες που είναι αρκετά ευαίσθητοι σε συγκεντρώσεις ρύπων που επηρεάζουν τον μεταβολισμό τους. Ενώ, οι υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών προκαλούν έντονη και ορατή μακροσκοπικά, καταστροφή, χαμηλότερες συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών προκαλούν μακροχρόνιες ζημιές που μπορούν να αποδειχθούν μόνο με μεθόδους που βασίζονται στη βιοχημεία και τη φυσιολογία.

Η μέτρηση με βιοδείκτες μπορεί να γίνει σε διάφορα επίπεδα και με πολλές μεθόδους. (Steubing L., 1981):

Το όλο έργο εκπονήθηκε κάτω από την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή και προϊστάμενου του τμήματος θερμοκηπιακών καλλιεργειών και ανθοκομίας Δημήτρη Βελισσαρίου, ο οποίος παρείχε πολύτιμο μέρος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Με την επιστημονική του κατάρτιση συνέβαλλε τα βέλτιστα στην τελική της μορφή.

Επίπεδα ανάλυσης με βιοδείκτες	Χρήση
Υπο-κυτταρικά	Βιοχημείας Βιοφυσικής Ηλεκτρομικροσκοπίας
Κυτταρικά	Φυσιολογίας κυτάρων Μικροσκοπίας
Ιστοί και όργανα	Βιοχημείας Φυσιολογίας Μικροσκοπίας
Οργανισμοί	Οικο-φυσιολογίας Συμπτωματολογίας Χωρολογίας
Πληθυσμιακές σχέσεις	Φυτοκοινωνίας
Οικοσυστήματα	Συνολικής πολύπλευρης μελέτης οικοσυστημάτων

Αντίστοιχα τα κλιμακωτά στάδια επίδρασης των ρύπων αφορούν: 1.αλλαγές στη βιοχημεία και τη φυσιολογία των βιοδεικτών  
2. ανατομικές, μορφολογικές και βιορυθμικές αποκλίσεις  
3.χωροθετικές αλλαγές στην χλωρίδα και την πανίδα  
4.βιοκινητικές αλλαγές  
5.αλλαγές στο τοπίο.

### 1. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ, ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΕΤΡΗΤΕΣ

Οι βιο-δείκτες υποδηλώνουν την ύπαρξη αέριων ρύπων αντιδρώντας με κυτταρικές αλλαγές, εμφανίζοντας τυπικά συμπτώματα που μπορούν να διακριθούν από τις επιδράσεις άλλων φυσικών ή ατμοσφαιρικών παραγόντων, ακόμη κι όταν προσλαμβάνουν μικρές ποσότητες ζημιογόνων ουσιών. Μπορεί να αντιδρούν είτε ειδικά σε συγκεκριμένο ρύπο είτε μη εξειδικευμένα σε ένα σύνολο από τοξικές ουσίες. Συνήθως είναι φυτά ευαίσθητα στη ατμοσφαιρική ρύπανση.

Οι βιο-συσσωρευτές συγκεντρώνουν ρύπους από την ατμόσφαιρα. Μπορούν να αναλυθούν για την ανίχνευση αυτών των συστατικών τα οποία αποθηκεύονται, δεν αποσυνθέτονται, δεν απελευθερώνονται και δεν μεταφέρονται μέσω των βιοσυσσωρευτών. Οι βιοσυσσωρευτές δεν είναι αναγκαίο να παρουσιάσουν ορατά, μακροσκοπικά συμπτώματα, ούτε να έχουν εμφανείς αλλαγές στο μεταβολισμό τους. Άλλωστε είναι συνήθως οργανισμοί (φυτά) ανθεκτικοί στους ρύπους που συγκεντρώνουν.

Οι βιο-μετρητές (βιο-επόπτες) απαντούν ταυτόχρονα και στην ερώτηση: «πόσο;». Παρέχουν δηλαδή και ποσοτικές πληροφορίες που μας επιτρέπουν την εκτίμηση των μεταβολών του μεγέθους του προβλήματος της ρύπανσης μέσα στο χρόνο. Συνήθως οι περισσότεροι βιο-συσσωρευτές ανταποκρίνονται καλύτερα σε αυτή την απαίτηση (Knabe W., 1981).

### **1.1 ΤΡΟΠΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ**

Οι βιομετρήσεις μπορούν να χωριστούν σε παθητικές και ενεργητικές.

Οι παθητικές γίνονται σε υφιστάμενους και ενταγμένους στο επιβαρημένο περιβάλλον οργανισμούς με επί τόπου παρατήρηση της υπάρχουσας βλάστησης (καλλιεργούμενης, άγριας, δασικής).

Οι ενεργητικές μέθοδοι βασίζονται στην τοποθέτηση – μεταφύτευση μη αυτοφυών φυτών με γνωστή αντίδραση στους ρύπους και γνωστό γονότυπο στην υπό παρατήρηση περιοχή ή στην έκθεση και παρατήρηση θεωρούμενων βιοδεικτών κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (εργαστήριο).

### **1.2 ΒΑΘΜΟΙ ΔΥΣΚΟΛΙΑΣ**

Διακρίνονται 3 βαθμοί δυσκολίας στην διάγνωση μέσω βιοδεικτών:

I : εύκολη εφαρμογή, ακόμη και από μη βιολόγους

II: εφαρμογή χωρίς εργαστηριακό εξοπλισμό, από βιολόγους ή άλλους επιστήμονες



III: εφαρμογή μόνο με εργαστηριακό εξοπλισμό και μόνο από ειδικούς επιστήμονες

### 1.3 ΑΡΧΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

Έχουν καθιερωθεί βασικές αρχές της χρήσης της μεθόδου των βιοδεικτών για τον έλεγχο των περιβαλλοντικών συστημάτων

- 1) Η βιοδιάγνωση πρέπει να μπορεί να είναι δυνατή σε σχετικά μικρή χρονική περίοδο
- 2) Ο βιοδείκτης να παρέχει ακριβή και αναπαράξιμα αποτελέσματα σε υψηλά ποσοστά
- 3) Ο δείκτης να είναι διαθέσιμος σε μεγάλη ποσότητα και ομοιόμορφη ποιότητα
- 4) Το στατιστικό λάθος της βιοδιάγνωσης να μην υπερβαίνει το  $\pm 20\%$  σε σχέση με τις άλλες μεθόδους ελέγχου.

### 1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι μέτρησης των αέριων ρύπων είναι αντικειμενικές και ακριβείς. Βοηθούν στον ορισμό κρίσιμων ορίων, μέτρων σύγκρισης και συμβάλλουν στη δημιουργία αντιρρυπαντικής πολιτικής.

Η χρήση των βιοδεικτών στο παρελθόν συνάντησε συχνά την κριτική ως μη αξιόπιστη λόγω της χρήσης ζωντανών, άρα παραλλαγμένων μηχανισμών μέτρησης. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του περιβάλλοντος δεν μπορούσαν συχνά να διαφοροποιηθούν από τους παράγοντες φυσικού στρες. Η έλλειψη πρακτικής εμπειρίας δυσκόλευε ακόμη περισσότερο τις προσπάθειες αξιόπιστων αποτελεσμάτων ιδιαίτερα όταν δεν υπήρχαν συγκρίσιμες μετρήσεις.

Εντατικές έρευνες τις τελευταίες δεκαετίες είχαν ως αποτέλεσμα την εύρεση πολλών βιοδεικτών με αξιοπιστία, τυποποίηση, μειωμένο κόστος έρευνας και ικανότητα ποσοτικού προσδιορισμού. (Arndt Cf.,1987; Zimmermann u. Umlauff-Zimmermann 1994).

Οι κυριότεροι λόγοι που χρησιμοποιούμε τους βιοδείκτες είναι οι εξής:



1. Η άμεση παρατήρηση των βιολογικών επιπτώσεων της ρύπανσης. Οι μετρήσεις που είναι άμεσες στα φυτά και στους οργανισμούς λόγω των ευρύτερων περιβαλλοντικών παραμέτρων δίνουν πιο απτά αποτελέσματα της επίδρασης της ρύπανσης από ό,τι οι πιο ακριβείς φυσικοχημικές μέθοδοι.
2. Η παρατήρηση των αποτελεσμάτων της συνέργιας αλλά και του ανταγωνισμού πολλών ρύπων και του συνδυασμού τους σε έναν οργανισμό. Δεν υπάρχει καλύτερος δείκτης της κατάστασης ενός είδους ή ενός συστήματος από το είδος ή το σύστημα αυτό καθ'εαυτό.
3. Η γρήγορη αναγνώριση των ρυπογόνων επιπτώσεων στα φυτά λειτουργεί ως δείκτης συναγερμού για τους ανθρώπους προλαμβάνοντας έτσι πιθανές τοξικές συνέπειες γι αυτούς. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι δεν μας παρέχουν αρκετές πληροφορίες για τον κίνδυνο που πηγάζει από την έκθεση των οργανισμών στη ρύπανση σε αντίθεση με τις βιολογικές μεθόδους. Οι βιολογικές μέθοδοι μπορούν να εκτιμήσουν την περιβαλλοντική αλλά και δυναμική επίδραση και σε άλλους οργανισμούς όπως οι άνθρωποι.
4. Η σχετικά φθηνότερη μέθοδος σε σύγκριση με τις υπόλοιπες εργαστηριακές μεθόδους μέτρησης, εξασφαλίζει μεγαλύτερο ποσοτικό και χρονικό εύρος μετρήσεων. Οι βιολογικές πληροφορίες δε χρειάζεται να συλλέγονται συνέχεια αλλά ουσιαστικά οι βιοδείκτες κάνουν συνεχείς μετρήσεις. Έτσι αυτή η μέθοδος είναι σαφώς φθηνότερη για μεγαλύτερης διάρκειας έλεγχο σε ευρύτερες περιοχές χωρίς την ανάγκη χρησιμοποίησης ακριβών, εξειδικευμένων και δύσκολων στη χρήση και στη συντήρηση οργάνων για μεγάλα διαστήματα.

## 1.5 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

• Διαφορετικές αντιδράσεις σε ελεγχόμενες συνθήκες από το φυσικό περιβάλλον (πολλές εμπλεκόμενες παράμετροι, συμπλέγματα ρύπων, μικρότερη ευαισθησία στα χαμηλότερα επίπεδα ρύπων που υπάρχουν στο περιβάλλον)

• Δυσκολία ορισμού απόλυτων προδιαγραφών και κανόνων μετρήσεων, άρα και δύσκολη σύγκριση μελετών και εξαγωγή συνολικών συμπερασμάτων.

• Χρήση ζωντανών οργανισμών, άρα αυξημένη παραλλακτικότητα στις μετρήσεις.

• Τα συμπτώματα δεν μπορούν συχνά να διαφοροποιηθούν από άλλους παράγοντες φυσικού στρες. (π.χ. κλίμα, προσβολές, ασθένειες, τροφοπενίες, μηχανικές βλάβες, χρήση φαρμάκων κ.α.)

• Η ανάγκη συγκέντρωσης συγκρίσιμων, απόλυτων μετρήσεων για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων π.χ. ανάγκη ταυτόχρονων μετρήσεων της πραγματικής ρύπανσης με όργανα.

• Δυσκολία στον ποσοτικό προσδιορισμό της ρύπανσης

## **1.6 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΩΝ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ**

Μεγάλος αριθμός φυτών απέδειξαν σε πειράματα την καταλληλότητά τους για τον έλεγχο και την ένδειξη της ρύπανσης από τα συμπτώματά τους, όμως στην πράξη, στον αγρό αυτά τα είδη που στο εργαστήριο δείχνουν κατάλληλα είναι ανεπαρκή διότι δεν είναι αρκετά ευαίσθητα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ή δεν αντιδρούν με τον ίδιο τρόπο κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες. Ειδικότερα δε, τα φυτά σε ανοιχτό χώρο είναι εκτεθειμένα σε ένα σύμπλεγμα ρύπων, που είναι αδύνατο να εκτιμηθεί εργαστηριακά. Άρα οι βιοδείκτες πρέπει να υπερκαλύπτουν τα παρακάτω κριτήρια:

- Εύκολα μετρήσιμες και εύκολα περιγραφόμενες αντιδράσεις σε σχέση με το οικοσύστημα
- Ευδιάκριτες αντιδράσεις, ικανές να βοηθήσουν στην πρόβλεψη των ζημιών των ειδών και του οικοσυστήματος συνολικά σε συνθήκες εντονότερου και συνολικότερου στρες
- Δυνατότητα μετρήσεων των αντιδράσεων με επιστημονικά αποδεκτή ορθότητα και ακρίβεια
- Μετρήσεις που βασίζονται στην ουσιαστική γνώση των ρύπων και των χαρακτηριστικών τους

- Δυνατότητα επεξεργασίας των τελικών αποτελεσμάτων

Έτσι γίνεται πλέον ευκολότερος ο συσχετισμός της κατανομής της χλωρίδας και της εξάπλωσης της ρύπανσης. Χαρακτηριστικό πρόσφατο παράδειγμα είναι το φαινόμενο των ερημοποιημένων από λειχήνες περιοχών π.χ. στην Αγγλία.

## 1.7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Κατά τη δειγματοληψία του κατάλληλου φυτικού υλικού λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

- 1) Το σημείο εκπομπής των ρύπων
- 2) Η κατεύθυνση του αέρα. Έχει παρατηρηθεί ότι η περιεκτικότητα του φυλλώματος της Τιλιάς σε οξειδία του θείου μπορεί να διαφέρει στις υπήνεμες από τις ανεμόπληκτες θέσεις.
- 3) Η βροχόπτωση. Πολλά συστατικά διαλυτά στο νερό μπορεί να μετακινηθούν προς τα κάτω. Οι ενώσεις του θείου που είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό από τα βαρέα μέταλλα μετακινούνται προς τα κάτω και έτσι ανιχνεύονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Pb (μολύβδου) και Cd (κάδμιου) από τη συγκέντρωση θειικών σε σημεία που πλήττονται περισσότερο από τις βροχές και τον άνεμο. Αυτό δείχνει και την ανάγκη προσεκτικού προσδιορισμού των σημείων δειγματοληψίας σε ένα δένδρο και της έκθεσης στην πηγή ρύπανσης.
- 4) Η απόσταση από το έδαφος και η διάρκεια της έκθεσης στη ρύπανση. Η επίδραση των ρύπων φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο ύψος του 1.50 m απ' ότι στο ύψος των 30cm (που είναι και ευνοϊκότερο ύψος για αναλύσεις). Το μειονέκτημα αυτού του ύψους έκθεσης είναι ότι τα φυτά σε ύψος 1.50m είναι πιο ευπαθή στον άνεμο.
- 5) Οι μικρο-κλιματικοί παράγοντες: Για παράδειγμα η ευαισθησία της ποικιλίας *Nicotiana tabacum* Bel-W3 στο όζον O<sub>3</sub> εξαρτάται από την ένταση του φωτισμού, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.
- 6) Τα βαρέα μέταλλα «φιλτράρονται» από τους φυτικούς φράκτες, επομένως οι βιοδείκτες δεν πρέπει να είναι κοντά τους επειδή συγκρατούν μεγάλη ποσότητα σκόνης και ρύπων και επηρεάζουν τις μετρήσεις.

7) Η ηλικία των φύλλων που επηρεάζει και την αντίδραση στη ρύπανση. Στα φύλλα γλαδίου παρατηρείται ότι τα παλιότερα και τα νεότερα φύλλα είναι λιγότερο ευαίσθητα στη ρύπανση από φθόριο (F). Ακόμη στις άκρες των φύλλων τα ποσοστά του ρύπου είναι υψηλότερα απ' ό,τι στη βάση των φύλλων. Άλλο παράδειγμα είναι οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στην περιεκτικότητα σε Pb και F των διαφορετικών τμημάτων των φύλλων του *Lolium multiflorum*.

Στο πεύκο η δειγματοληψία γίνεται από δένδρα ηλικίας 25-30 ετών όπου συλλέγονται βελόνες ενός έτους, μετά τη πτώση των φύλλων, (τέλη Οκτώβρη-αρχές Νοέμβρη), από κλωνάρια από όλη την κόμη του δένδρου, για τον υπολογισμό του μέσου όρου, και από καλά αεριζόμενες περιοχές κοντά, αλλά όχι σε άμεση επαφή με την πηγή των ρύπων.

Ανάλυση πευκοβελόνων, σε mg/kg ξηρού βάρους στο Βερολίνο το 1991			
	Pb	F	SO <sub>2</sub>
Συνολική μέση τιμή	6.9	9.6	1,725
Μέγιστη τιμή	15.2	30.6	2,190
Ελάχιστη τιμή	2	0.7	1,270
Όριο τοξικότητας	> 10.0	> 20.0	> 1,700

Σχετική συχνότητα (RF), σχετική πυκνότητα (RD), σχετική υπεροχή (RDo) και δείκτης σημαντικών τιμών (IVI) για περιοχές-ζώνες ακτίνας 2,4,6 και 10 km γύρω από εργοστάσιο αλουμίνας στην Ινδία, όπου φαίνεται ο ρόλος που παίζει η απόσταση των φυτών από το ρυπαντή.

Plant species	Site															
	I				II				III				IV			
	RF	RD	RDo	IVI	RF	RD	RDo	IVI	RF	RD	RDo	IVI	RF	RD	RDo	IVI
<i>Acacia catechu</i>	—	—	—	—	10.2	7.1	0.5	17.6	7.9	4.6	0.7	13.2	5.6	3.8	2.5	11.9
<i>Adina cordifolia</i>	—	—	—	—	5.2	4.2	6.2	15.6	2.2	4.8	6.4	13.4	2.7	1.4	0.3	4.4
<i>Anogeissus latifolia</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	1.4	3.0	10.9
<i>Bauhinia variegata</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	0.5	1.2	2.9
<i>Boussellia serrata</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	7.9	2.0	9.6	19.5	9.2	2.2	8.3	19.7
<i>Burhanania latifolia</i>	—	—	—	—	10.8	11.3	0.1	22.2	9.5	10.6	4.8	24.9	7.5	8.5	7.5	23.5
<i>Butea monosperma</i>	13.3	15.4	0.5	29.2	4.5	3.9	2.4	9.8	2.9	3.3	2.0	7.2	2.7	1.9	0.3	4.9
<i>Diospyros melanoxylon</i>	26.6	46.1	52.5	125.2	15.9	28.1	34.2	78.2	12.7	16.7	11.9	41.3	6.4	22.1	5.7	34.2
<i>Emblica officinalis</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.7	2.5	5.0	10.2
<i>Flacourtia tomentosa</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	6.3	7.4	0.6	14.3	6.5	1.6	0.5	8.6
<i>Lagerstroemia parviflora</i>	16.8	15.4	6.9	39.1	11.2	12.7	7.6	32.1	7.0	8.8	10.2	26.3	4.5	4.2	7.8	16.5
<i>Lannea coromandelica</i>	—	—	—	—	12.8	4.2	0.9	17.9	6.3	7.4	0.6	14.3	4.7	6.2	1.0	11.9
<i>Madhuca indica</i>	6.6	3.9	14.9	25.4	3.7	3.6	7.9	16.2	2.7	3.0	1.5	7.2	2.7	2.1	1.3	6.1
<i>Millettia tomentosa</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	4.8	2.6	5.9	13.3	3.7	0.8	3.0	7.5
<i>Ougeinia oogensis</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	0.4	2.9	4.8
<i>Pterocarpus nurpurium</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	0.3	0.8	2.0
<i>Schreberia swietenioides</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.9	0.3	0.5	2.7
<i>Shorea robusta</i>	20.0	15.4	16.3	51.7	15.5	18.1	20.7	58.3	15.7	17.5	27.0	60.2	13.4	23.8	27.3	64.5
<i>Syzygia febrifuga</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	4.8	1.4	4.5	10.7	2.7	1.6	1.1	5.4
<i>Terminalia alata</i>	16.3	3.9	6.9	29.1	10.8	6.8	15.3	32.5	9.5	9.9	14.3	33.7	8.5	8.7	17.1	34.3
<i>Zizyphus glaberrima</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5	5.3	4.1	13.9

Σχετική ευαισθησία των φυτών στα υπολείμματα του εργοστασίου αλουμινίου όπου φαίνεται η επίδραση της παραμέτρου των διαφορετικών ειδών φυτών.

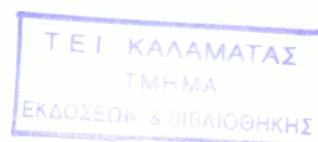
Sensitive	Intermediate	Resistant
<b>Herbaceous layer</b>		
<i>Achyranthus aspera</i> L.	<i>Achyranthus simplex</i> L.	<i>Alternanthera parsonsiioides</i> St. Hil.
<i>Alysicarpus nasutiflorus</i> (L.) DC.	<i>Azadirachta indica</i> L.	<i>Arthraxon lanuginosus</i> Trin.
<i>Azola scabra</i> (L.) Beauv.	<i>Boerhaavia diffusa</i>	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.
<i>Bianca glomerata</i> DC.	<i>Desmodium trifolium</i> DC.	<i>Cyperus rotundus</i> L.
<i>Borreria brachyloba</i> Link & Otto	<i>Eriosema alpinoides</i> L.	<i>Dactyloctenium aegyptiacum</i> (L.) Willd.
<i>Boerhaavia diffusa</i> (L.) A. Camus	<i>Euphorbia hirta</i> L.	<i>Digitaria sanguinalis</i> Scop.
<i>Cassia tora</i> L.	<i>Gomphrena decumbens</i> (Auct.)	<i>Eragrostis tenella</i> L.
<i>Convolvulus alpinoides</i> L.	<i>Heteropogon contortus</i> (L.) P. Beauv.	<i>Rungia repens</i> (L.) Nees
<i>Dichanthium annulatum</i> Forsk.	<i>Imperata cylindrica</i> (L.) Rauschel.	<i>Setaria glauca</i> Beauv.
<i>Eclipta alba</i> (L.) Hassk.	<i>Lantana indica</i> L.	<i>Sida cordifolia</i> L.
<i>Eleusine coracana</i> (L.) Gaertn.	<i>Leontodon scabra</i> (L.) R. Br.	<i>Sida elongata</i> Burn f.
<i>Merronia emarginata</i> B. & P.	<i>Leucas tabata</i> R. Br.	<i>Vandelia erecta</i> Benli.
<i>Panicum flaccidum</i> Retz.	<i>Parthenium hysterophorus</i> (L.) Sp. PL.	
<i>Salvinia nigrum</i> L.	<i>Scoparia dulcis</i> (L.)	
<i>Tephrosia purpurea</i> (L.) Pers. Syn.	<i>Sporobolus diander</i> (Retz.) P. Beauv.	
	<i>Xanthium strumarium</i> L.	
	<i>Zinnia diphylla</i> Auct.	
<b>Woody layer</b>		
<i>Adina cordifolia</i> Hook f.	<i>Acacia catechu</i> Willd.	<i>Butea monosperma</i> (Lam.) Taub.
<i>Anogeissus latifolia</i> Wall.	<i>Boussellia serrata</i> (Roxb.) ex.	<i>Diospyros melanoxylon</i> Buch.
<i>Bauhinia variegata</i> Lam.	<i>Burhanania latifolia</i> Spreng.	<i>Lagerstroemia parviflora</i> (Roxb.) Ham.
<i>Emblica officinalis</i> Gaertn.	<i>Flacourtia tomentosa</i> Roxb.	<i>Madhuca indica</i> (Roxb.) Mac Br.
<i>Ougeinia oogensis</i> (Roxb.) Hochr.	<i>Lannea coromandelica</i> (Haufltr) Merr.	<i>Shorea robusta</i> (Roxb.) Gaertn.
<i>Pterocarpus nurpurium</i> Roxb.	<i>Millettia tomentosa</i> Sincl.	
<i>Schreberia swietenioides</i> Roxb.		
<i>Syzygia febrifuga</i> (Roxb.) A. Juss.		
<i>Zizyphus glaberrima</i> Sant.		



## 1.8 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΟΝΤΑΙ ΣΤΟΥΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

Τα μορφολογικά και μακροσκοπικώς ορατά συμπτώματα είναι τα αποτελέσματα της επίδρασης των ρύπων στα φυτά. Η φύση αυτών των συμπτωμάτων εξαρτάται από:

- το είδος των φυτών
- το είδος και τη φύση των ρύπων
- τη συγκέντρωση των ρύπων
- τη διάρκεια έκθεσης στους ρύπους



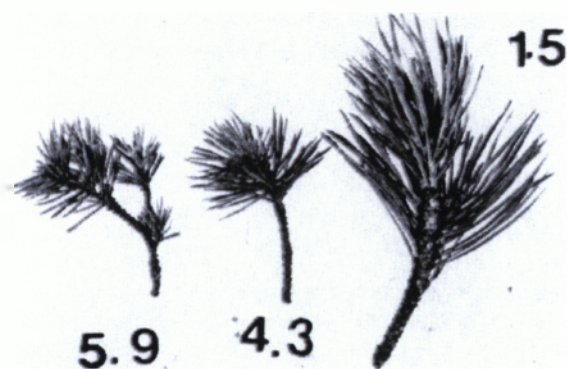
➤ Γυαλισμένα, μπρούτζινου χρώματος ή ασημί φύλλα μπορεί να είναι οι πρώτες και πιο ελαφρές ζημιές από τη ρύπανση του αέρα. Σε μερικές περιπτώσεις επηρεάζονται μόνο τα κύτταρα του επιδερμικού ιστού ενώ τα κατώτερα στρώματα παραμένουν υγιή.

➤ Η χλώρωση των ιστών των φύλλων είναι ένα ακόμη σύμπτωμα ήπιων επιδράσεων της αέριας ρύπανσης στα φυτά. Αυτή η χλώρωση προέρχεται από την αποδόμηση της χλωροφύλλης και των άλλων φυτικών χρωστικών. Εκδηλώνεται στα μεσονεύρια διαστήματα των πλατειών φύλλων και στις κορυφές ή σε ολόκληρες τις βελόνες των κωνοφόρων.

➤ Η νέκρωση των ιστών των φύλλων είναι ένα σαφές σύμπτωμα της δραστηκής επίδρασης αέριων ρύπων σε διαφορετικού τύπου κύτταρα. Οι νεκρωτικές περιοχές μπορεί να έχουν διάφορα μεγέθη και να είναι διασκορπισμένες σε διάφορα μέρη των φύλλων. Μερικοί τύποι νέκρωσης είναι χαρακτηριστικοί ενός συγκεκριμένου ρύπου. Το  $O_3$  προκαλεί νεκρωτικές κουκίδες στην ποικιλία του καπνού BelW3. Το υδροφθόριο (HF) προκαλεί νέκρωση στις κορυφές και τα περιθώρια των φύλλων της τουλίπας και του γλαδιόλου ενώ, το  $SO_2$  και  $NO_2$  συχνά προκαλεί μεσονεύριες νεκρώσεις. Ένα παράδειγμα ιδιαίτερα σοβαρών νεκρώσεων είναι αυτό των περοξυακετυλονιτρικών (peroxyacetylnitrate) στα φύλλα της μικρόφυλλης τσουκνίδας και της χλόης *poa spp.*

➤ Η πτώση των φύλλων, των μπουμπουκιών και των φρούτων είναι μια άλλη κατηγορία συμπτωμάτων. Μπορεί να είναι το δευτερεύον αποτέλεσμα των επιδράσεων των αέριων ρύπων (π.χ. του  $O_3$ ), ή η κύρια επίδραση ενός ρύπου (π.χ. το αιθυλένιο  $C_2H_4$  εκτός από ρύπος λειτουργεί και ως φυτορμόνη ωρίμανσης των φυτικών ιστών).

➤ Η κύρτωση της κόμης ενός φυτού (τομάτας και πατάτας), ο νανισμός ή η γενικότερη παρεμπόδιση της ανάπτυξης μπορεί να αποτελούν επίσης συμπτώματα επίδρασης κάποιων ρύπων (Posthumus A.C., 1981)



Μείωση της ανάπτυξης των βελόνων *Pinus nigra*, *P. silvestris* και *P. abies* που προκαλείται από αυξανόμενες συγκεντρώσεις του Zn. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις του Zn σε  $\mu\text{mol/kg}$  ξηρού βάρους. Η μείωση της βιομάζας μπορεί να επεκταθεί σε ολόκληρο το δέντρο (Ernst W.H.O., 1981).

Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται μέτρηση του ποσοστού αλλοίωσης των ιστών ή των φύλλων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συμπτωμάτων κωδικοποιείται ως εξής:

0 = καμία επίδραση

1 = πολύ ελαφρά επίδραση

2 = ελαφρές ζημιές

3 = μέτριες ζημιές

4 = σοβαρές ζημιές



Φυτικά είδη και ποικιλίες - βιοδείκτες. (Jager H.J., Steubing L., 1981)

Φυτικά είδη και ποικιλίες	Ρύπος
Medicago sativa L. CvDuPuits Trifolium incarnatum L. Pisum sativum L. Fagopyrum esculentum Moench Plantago major L.	Διοξειδίο του θείου SO <sub>2</sub>
Arium graveolens L. Petunia hybrida Nicotiana glutinosa L.	Διοξειδίο του αζώτου NO <sub>2</sub>
Gladiolus gandavensis L.cv snow princess Tulipa gesneriana L.cv. Blue Parrot	HF Υδροφθόριο
Nicotiana tabacum L.cv. BelW3 Glycine max	O <sub>3</sub>
Urtica urens L. Poa annua L.	Peroxyacetylnitrate (PAN), Πολύκυκλικοί αρωματικοί υδρογονανθρακες (PAH)
Ευαίσθητα φυτά: Λειχήνες, επιφυτικά βρύα και είδη κωνοφόρων	Γενική ρύπανση
Βιο –Συσσωρευτές Lolium multiflorum Brassica oleaceae var. acephala Verbascum thapsus L.	

Παραδείγματα:

*Lolium multiflorum* (σίκαλη)

Επειδή χρησιμοποιείται ως ζωική τροφή αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείκτη συσσώρευσης και για τα υπόλοιπα καλλιεργούμενα φυτά διατροφής. Εκτίθεται στην υπό εξέταση περιοχή στην περίοδο ανάπτυξής του για την ανίχνευση επιπέδων των αέριων ρύπων για την εκτίμηση των κινδύνων κατανάλωσης των καλλιεργειών.

### 1.9 ΠΡΑΣΙΝΟ ΚΑΤΣΑΡΟ ΛΑΧΑΝΟ

Το *Brassica oleacea acephala* είναι ένας πρότυπος δείκτης αέριων ρύπων ανά τακτικά διαστήματα και χρησιμοποιείται από τους φορείς. Έχει υψηλή αντοχή στις χαμηλές θερμοκρασίες και τον πάγο, ενεργή παρακολούθηση της ρύπανσης

και το φθινόπωρο και το χειμώνα όταν άλλα φυτά όχι. Καταλληλότερο για οργανικούς ρύπους γιατί είναι λιποδιαλυτοί και συσσωρεύονται κυρίως στην κηρώδη επιφάνεια των φύλλων του. Αποτελούν ωστόσο απλώς ενδείξεις όχι ποσοτικές.

Σχετική ευαισθησία και ανταπόκριση μερικών γνωστών φυτικών ειδών σε διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Species	SO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> /HF	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>3</sub>	PAN
Apple	I	I	Sn	Sn	-	Sd	T	-	-
Ash	T	Snt	-	-	-	Sd	-	Ss	-
Aspen	I	Sn	-	-	Sc	Sb	-	Sn	-
Barley	Sn	Snt	Sn	Sn	Sc	Sc	T	Sc	T
Bean	Snc	I	Sn	I	Sn	Sd	Sa	Sn	Sg
Birch (Silver)	I	T	Sn	-	I	Sn	-	T	-
Blackberry	I	T	-	Snc	-	-	-	-	-
Carrot	I	I	Sn	-	Sc	I	I	I	I
Cherry	I	I	-	-	Sc	Sn	-	Sb	-
Chickweed	Sn	I	T	-	-	Sd	-	-	Sg
Clover	Sn	Sc	Sn	-	-	I	T	Sc	Sg
Cocksfoot	I	Sc	I	-	-	I	-	Sb	-
Dandelion	Sn	T	I	I	I	I	T	-	-
Fathen	I	I	T	Sc	I	Sd	Sa	T	I
Fir (Douglas)	I	Snc	Sa	Sn	Stb	I	T	T	-
Fis	I	SI	-	T	I	-	-	-	-
Larch	Sc	I	Sna	-	SI	T	-	I	-
Lettuce	Sf	I	Sa	Sn	-	Sd	-	T	Sg
Lilac	T	Sd	-	Sn	-	Sn	-	SI	-
Lucerne	Sb	I	Sn	Sn	Sn	I	Sa	Sn	I
Oak	T	Sn	T	-	Sc	T	-	T	-
Oat	I	I	Sn	Sn	-	-	T	Sc	Sy
Onion	T	Sgt	T	Sn	-	I	T	SI	T
Pea	Sn	I	Sn	-	-	Sd	Se	I	-
Pear	I	T	Sn	-	I	Sd	T	-	-
Petunia	I	T	I	I	-	I	Si	Sb	Sg
Potato	T	I	T	-	Sc	Sn	Sa	Sb	-
Privet	T	T	I	I	-	Sd	Sa	I	-
Radish	Sn	-	Sn	Sn	Sn	Sd	T	Scn	T
Raspberry	I	T	-	-	Sc	Sd	-	-	-
Rose	I	I	Sn	Ss	Sn	T	Scn	-	-
Ryegrass	Sn	T	I	-	-	I	T	-	-
Smooth-stalked meadow grass	Sn	I	I	Sn	-	T	T	-	-
Spruce	I	Snt	I	Sn	I	Sd	T	T	-
Sunflower	Sn	I	Sn	Sn	-	Sd	Sa	-	-
Sweet pea	Sn	T	Sn	-	-	Sd	Se	-	-
Wheat	I	I	I	-	-	-	-	Sc	I
Willow	I	T	-	-	Sa	Sb	-	-	-

S, Sensitive; I, Intermediate; T, Tolerant; -, No Information.

a. abscission; b. bronzing; c. chlorosis; d. discoloration; e. epinasty; I. shot holing;

g. glazing; i. inhibition of flowering; l. leaf curling; n. necrosis; s. stippling; t. tip burning;

y. yellow or white banding.

## **2. ΕΙΔΗ ΡΥΠΩΝ**

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι κατηγοριοποιούνται σε:

- Βαρέα μέταλλα που είναι συνήθως σωματίδια – στοιχεία και όχι οι ενώσεις αυτών (Zn, Pb),
- Οργανικές ενώσεις (κυρίως συνθετικές) όπως διοξίνες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και χλωράνθρακες.
- Αέρια όπως νιτρικά, θειικά οξείδια, όζον και φθοριούχες ενώσεις.

### **2.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

#### **2.1.1 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ**

#### **2.1.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα ανώτερα φυτά. Παίζει καταλυτικό ρόλο στη βιοχημεία ορισμένων βασικών ενζύμων, που εμπλέκονται στο μεταβολισμό και την παραγωγή - κατανάλωση ενέργειας καθώς και σε γενετικό, επίπεδο όσον αφορά τη σύνθεση των νουκλεϊνικών οξέων DNA & RNA.

Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην παρασκευή διαφόρων κραμάτων (ορείχαλκος, νεάργυρος κ.α), στο γαλβανισμό του σιδήρου, στην επιψευδαργύρωση διαφόρων μετάλλων, στα μεταλλουργεία του Ag και Au και στην κατασκευή σωλήνων, υδροδοχείων κτλ. Τέλος ορισμένες ενώσεις του βρίσκουν εφαρμογή στη φαρμακευτική, στη βιομηχανία χρωμάτων και στη βαφική.

#### **2.1.3 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

Η καύση του κάρβουνου και του πετρελαίου, σε συνδυασμό με τα χυτήρια των μη μεταλλικών ορυκτών, αποτελούν τις μεγαλύτερες πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τον ψευδάργυρο. Η έντονη τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη έχει οδηγήσει σε μια σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων του στοιχείου στην ατμόσφαιρα των μεγάλων αστικών κέντρων του κόσμου.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές ψευδαργύρου σε διάφορες περιοχές του κόσμου.

**Πίνακας 1:** Εύρος τιμών του ψευδαργύρου σε διάφορες περιοχές του κόσμου

Βόρειος Πόλος	0,002 - 0,05 ng/m <sup>3</sup>
Νορβηγία	10 ng/m <sup>3</sup>
Ιαπωνία	14 - 6.800 ng/m <sup>3</sup>
Δυτ. Γερμανία	550 - 1.600 ng/m <sup>3</sup>

(Bowen, 1979).

Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι ορισμένες φυσικές εκπομπές όπως οι εκπομπές των ηφαιστειών, μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας από τον ψευδάργυρο. Ο Bowen (1979) σημειώνει ότι στην περιοχή της Χαβάης η παρουσία του ηφαιστείου της Έτνας έχει οδηγήσει σε συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα που φτάνουν τα 1000 ng/m<sup>3</sup>.

#### 2.1.4 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

##### 2.1.4.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Η μέση συνολική περιεκτικότητα της λιθόσφαιρας σε ψευδάργυρο εκτιμάται περίπου στα 80 mg/Kg (Lindsay, 1972). Οι μεγαλύτερες πηγές ψευδαργύρου στο έδαφος θεωρούνται τα ZnS ορυκτά, όπως ο σφαλερίτης και ο βουρτζίτης και τα λιγότερα διαδεδομένα ορυκτά, όπως ο σμιθσονίτης, ο βιλλεμίτης κ.α.

Στα μαγματικά πετρώματα ο ψευδάργυρος εμφανίζει ανώμαλη κατανομή. Έτσι, στα όξινα πετρώματα, όπως ο γρανίτης, η μέση συγκέντρωσή του κυμαίνεται στα 40 mg/Kg, ενώ στους βασάλτες φτάνει τα 100 mg/Kg. Στα ιζηματογενή πετρώματα την μεγαλύτερη περιεκτικότητα εμφανίζουν οι σχιστόλιθοι και τα

αργιλικά ιζήματα ( 80 - 120 mg/Kg), ενώ οι ψαμμίτες και οι ασβεστόλιθοι εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξης των 10 - 30 mg/Kg.

#### **2.1.4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

Τα πιο συνηθισμένα όρια, μέσα στα οποία κινούνται οι συγκεντρώσεις του ολικού ψευδαργύρου στο έδαφος, κυμαίνονται από 10 - 300 mg/Kg με μια μέση τιμή τα 50 mg/Kg (Lindsay, 1972). Οι Kabata - Pendias et al. (1992) ερευνώντας τα φυσιολογικά επίπεδα του ψευδαργύρου σ' εδάφη της Ευρώπης βρήκαν μια μέση συγκέντρωση 50 mg/Kg με όρια που κυμαίνονται από 10 - 105 mg/Kg. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια και οι μέσες τιμές ψευδαργύρου σε εδάφη διαφόρων χωρών της Ευρώπης καθώς και της Αμερικής και του Καναδά σε mg/Kg (Angelone, M. και Bini, C., 1992).

Οι Romero, E1eja1de and Azpiazu (1987) σημειώνουν ως μέση τιμή ψευδαργύρου σε μη επιβαρυμένα εδάφη τα 65 ppm, ενώ θεωρούν τοξικό επίπεδο τα 300 ppm.

**Πίνακας 2:** Εύρος και μέσες τιμές ψευδαργύρου σε εδάφη διαφόρων χωρών της Ευρώπης καθώς και της Αμερικής και του Καναδά σε mg/Kg (Angelone, M. και Bini, C., 1992).

ΧΩΡΑ	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ
Αυστρία	36-8900	65
Βέλγιο	14-130	57
Δανία	7-76	7
Γαλλία	5-38	16
Γερμανία	13-492	83
Ελλάδα	80-10547	1038
Ιταλία	-	89
Ολλανδία	9-1020	72,5
Νορβηγία	40-100	60
Πορτογαλία	-	58,4
Ισπανία	10-109	59
Σουηδία	100-318	182
Αγγλία	-	78,2
Σκωτία	0,7-987	58
ΗΠΑ	-	54
Καναδάς	-	74
Παγκόσμια	-	50

#### **2.1.4.3 ΠΗΓΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ**

Οι υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους αποτελούν απόδειξη εμπλουτισμού του εδάφους με ψευδάργυρο από πηγές όπως είναι η ατμόσφαιρα, τα ορυχεία - μεταλλεία, λιπάσματα, ενεργός λάσπη, απόβλητα, κτηνοτροφικά απόβλητα από χοιροστάσια και πτηνοτροφεία.



#### 2.1.4.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Γενικά, μια μεγάλη ποικιλία γεωργικών υλικών μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του εδαφικού ψευδαργύρου. Τέτοια είναι τα λιπάσματα, τα γεωργικά φάρμακα και τα κτηνοτροφικά απόβλητα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε διάφορα χρησιμοποιούμενα γεωργικά υλικά (Kabata - Pendias and Pendias, 1992).

**Πίνακας 3:** Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε διάφορα χρησιμοποιούμενα γεωργικά υλικά (Kabata - Pendias and Pendias, 1992).

Στοιχείο	Φωσφορικά λιπάσματα	Ασβεστόλιθος	Νιτρικά λιπάσματα	Κτηνοτροφικά απόβλητα	Γεωργικά φάρμακα
Zn (ppm)	50-1450	10-450	1-42	15-250	1.3-25 %

Οι Verloo et al. (1988), υπολογίζοντας στο Βέλγιο τον βαθμιαίο εμπλουτισμό αγροτικών εδαφών με ψευδάργυρο, βρήκαν ότι η διάθεση των κτηνοτροφικών αποβλήτων στο έδαφος αποτελεί την σημαντικότερη πηγή μ' ένα ποσοστό 70% και ακολουθούν η ατμοσφαιρική εναπόθεση 25% > ανόργανα λιπάσματα 4,5% > κομπόστες 0,3% > 0,2% ενεργός λάσπη. Η μικρή συμμετοχή της ενεργού λάσπης φαίνεται να οφείλεται στο γεγονός ότι η χρησιμοποίησή της στο Βέλγιο βρίσκεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

#### 2.1.4.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα σημαντικό μέσο μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στο έδαφος από διάφορες πηγές. Οι Van Hook et al. (1977) ( in Saur and Juste, 1994) εκτιμώντας την ετήσια εισροή ψευδαργύρου σε ένα δασικό τοπίο, από την λειτουργία τριών ηλεκτρικών σταθμών με καύση κάρβουνου, που ελευθέρωναν στην ατμόσφαιρα ετήσια 9,46 τόννους Zn, βρήκαν ότι κάθε χρόνο 538 g Zn / ha εναποτίθονταν στο έδαφος. Παρόμοιες τιμές σημείωσαν και οι Parker et al. (1978) ( in Saur and Juste, 1994) σε βιομηχανική ζώνη στο Σικάγο όπου η ατμοσφαιρική εισροή του ψευδαργύρου εκτιμήθηκε στους 984 τόννους / εκτάριο/ έτος. Εκτός από τις εκπομπές των

βιομηχανικών, σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική εναπόθεση φαίνεται να παίζει και η κυκλοφορία των αυτοκινήτων, είτε με την φθορά των ελαστικών των οχημάτων, είτε με την παρουσία του ψευδαργύρου σε λιπαντικά λάδια με την μορφή διαφόρων προσθετικών, όπως ως αντιοξειδωτικό Zn - dithiophosphate (Harrison, 1979; Ndiokwere, 1984; Yassoglou et al., 1987; Fergusson and Kim, 1991; Akhter, 1993).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση του ψευδαργύρου σε διάφορες περιοχές ( g/ ha/ έτος) , (Cawse, 1978).

**Πίνακας 4:** Συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση του ψευδαργύρου σε διάφορες περιοχές ( g/ ha/ έτος) , (Cawse, 1978).

**ΜΗ ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ**

Αγγλία	Tennessee (ΗΠΑ)	Great Lakes (ΗΠΑ)	Texel (Ολλανδία)
490-1200	540	530	400

**ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ**

New York	Swanse (Αγγλία)	Gottingen (Γερμανία)
-	1000	530

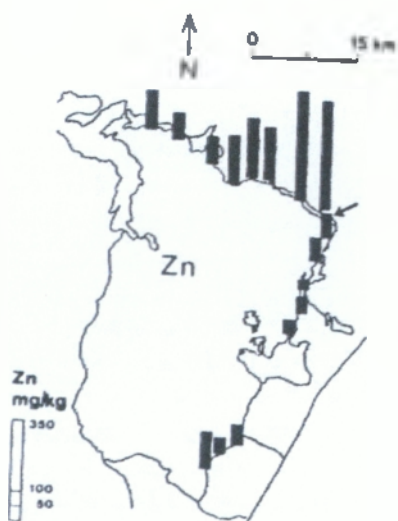
**2.1.4.6 ΟΡΥΧΕΙΑ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ**

Τα ορυχεία και μεταλλεία αποτελούν μια σημαντική σημειακή πηγή ρύπανσης των εδαφών με βαρέα μέταλλα (Johnston and Proctor, 1977; Karataglis et al., 1986). Υπάρχουν πολλές αναφορές γι' αυξημένες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σ' εδάφη που βρίσκονται κοντά σε τέτοιες δραστηριότητες. Στην Αγγλία στο χωριό Shipham, όπου τον 18<sup>ο</sup> και 19<sup>ο</sup> αιώνα λειτουργούσε ένα ορυχείο Zn, οι συγκεντρώσεις του στοιχείου σε 320 δείγματα εδαφών που συλλέχθηκαν στην περιοχή κυμαίνονταν από 250 - 37.200 mg/Kg μ' ένα μέσο 7.600 mg/Kg (Sims and Morgan, 1988). Στην Πολωνία οι συγκεντρώσεις Zn στην περιοχή κοντά σε μια βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων κυμαίνονταν από 1665 - 4245 mg/Kg (Faber and Niezgon, 1982) ενώ παρόμοιες τιμές 400 - 4245 mg/Kg έχουν βρεθεί και από

τους Letunova and Krivitskiy (1979) στη Ρωσία, κοντά σε περιοχή επιβαρημένη από τις δραστηριότητες ενός ορυχείου.

Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο έδαφος σε απόσταση 100 μέτρων από την είσοδο ενός ορυχείου Pb - Zn - Ag στην Ιταλία υπολογίστηκαν στις 243.240  $\mu\text{g} / \text{g}$  ενώ και σε απόσταση 2 χιλιομέτρων οι συγκεντρώσεις παρέμεναν στο υψηλό επίπεδο των 5.350  $\mu\text{g} / \text{g}$  (Leita et al., 1989). Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου (εκχυλιστικό  $\text{HNO}_3$ ) γύρω από ένα χυτήριο χαλκού (σημειώνεται μ' ένα βέλος) στη Νορβηγία. (Lobersili and Steinnes, 1988).

**Γράφημα 2:** Κατανομή των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου (εκχυλιστικό  $\text{HNO}_3$ ) γύρω από ένα χυτήριο χαλκού (σημειώνεται μ' ένα βέλος) στη Νορβηγία (Lobersili and Steinnes, 1988).



## 2.2 ΧΑΛΚΟΣ

### 2.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη βιοχημεία ενζύμων που εμπλέκονται σε πολλές σημαντικές λειτουργίες του μεταβολισμού.

Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή συρμάτων και καλωδίων, καθώς και των μπρούτζινων και ορειχάλκινων κραμάτων.

Περίπου το 80% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής του χαλκού πραγματοποιήθηκε τον εικοστό αιώνα, ενώ εκτιμάται ότι το 30% του ποσού χαλκού που έχει παραχθεί ποτέ, πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1970.

### 2.2.2 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η συνολική ποσότητα του χαλκού η οποία προστέθηκε στην ατμόσφαιρα από το 3800 π.Χ έχει εκτιμηθεί στους  $3,2 \times 10^6$  t (Nriagu, J. O., 1979). Αυτό το ποσό είναι τρεις φορές μεγαλύτερο από τις τωρινές συγκεντρώσεις χαλκού. Εξαιτίας της σύντομης παραμονής των αερίων που περιέχουν χαλκό είναι αμφίβολο αν παρατηρούνται σημαντικές τιμές χαλκού στην ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά η ατμόσφαιρα θεωρείται το σημαντικότερο μέσο για την μεταφορά του στοιχείου στις περισσότερες απομακρυσμένες περιοχές της γης. Αναλύσεις δειγμάτων βρύων και πολικών παγοκολώνων αποδεικνύουν μια σημαντική αύξηση στον ατμοσφαιρικό χαλκό σε περιοχές απομακρυσμένες από σημειακές πηγές ρύπανσης.

Η συνολική παραγόμενη ποσότητα χαλκού στην ατμόσφαιρα δηλ. οι  $307 \times 10^6$  t, είναι περίπου διπλάσιοι από την ποσότητα του χαλκού που περιέχεται στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους ( 0 -2 cm) σ' όλο τον κόσμο και είναι περίπου μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους όσον αφορά τις ετήσιες απαιτήσεις των ζωντανών οργανισμών της γης (Nriagu, J. O., 1979).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα εύρη των συγκεντρώσεων χαλκού στον αέρα διαφόρων περιοχών (σε  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) (Bowen, 1979).

**Πίνακας 6:** Τα εύρη των συγκεντρώσεων χαλκού στον αέρα διαφόρων περιοχών (σε ng/m<sup>3</sup>) (Bowen, 1979)

Χαβάη (Ηφαίστειο Αίτνας)	200 - 3000
Ευρώπη	8 - 4900
Νότια Αμερική	5-1100

## 2.2.3 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

### 2.2.3.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Η μέση περιεκτικότητα της λιθόσφαιρας σε χαλκό κυμαίνεται από 24 - 55 mg / kg, όπως αναφέρει ο Cox (1979). Άλλοι ερευνητές δίνουν υψηλότερες τιμές, όπως οι Baker and Chesnin (1975) και ο Lindsay (1979), που αναφέρουν τη τιμή των 70 mg / kg ως την μέση συγκέντρωση χαλκού στο γήινο φλοιό.

Κοινά χαλκούχα ορυκτά, που απαντώνται στο έδαφος είναι ο χαλκίτης (Cu), ο χαλκοσίτης (Cu<sub>175</sub> - 2S), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>), ο κουπρίτης (Cu<sub>2</sub>O), ο τενορίτης (CuO), ο αζουρίτης (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ο κουβανίτης (CuFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) και άλλα.

Γενικά, η παρουσία του χαλκού στα πυριγενή ορυκτά εξαρτάται από τη διαδικασία διαφοροποίησης κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Η συγκέντρωση του χαλκού στους βασάλτες είναι μεγαλύτερη απ' ότι στους γρανίτες και πολύ χαμηλή στα ανθρακικά ορυκτά, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7:** Συγκέντρωση χαλκού στα διάφορα πετρώματα. (Alloway, 1995)

ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	ΌΡΙΑ (mg/kg)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (mg/kg)
Βασάλτες	30 - 60	90
Γρανίτες	4 - 30	15
Πυροξενίτες	10 - 40	15
Σχιστόλιθοι και Άργιλοι	30 - 150	50
Ηφαιστειακά	5 - 20	70
Ασβεστόλιθοι	5 - 20	
Ψαμμίτες	5 - 20	
Λιθόσφαιρα		70
Γήινος Φλοιός	24 - 55	20 - 30

### 2.2.3.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Οι συγκεντρώσεις χαλκού στο έδαφος κυμαίνονται από 20 - 30 mg/Kg. Πάντως, στην πρόσφατη βιβλιογραφία η παλιότερη τιμή των 20 mg/Kg έχει αλλάξει και αναφέρεται η τιμή των 30 mg/Kg (Alloway, B.J., 1995). Στον παρακάτω πίνακα γίνεται μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας όσον αφορά τις συγκεντρώσεις χαλκού στο έδαφος.

**Πίνακας 8:** Βιβλιογραφική ανασκόπηση των συγκεντρώσεων χαλκού στο έδαφος.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ (mg/Kg)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
20	Baker and Chesnin, 1975
30	Lindsay, 1979
30	Bowen, 1979

Οι Romero, Elejalde and Azpiazu (1987) αναφέρουν ως μέση τιμή του χαλκού σε μη επιβαρημένα εδάφη τα 25 ppm, ενώ θεωρούν τοξικό επίπεδο τα 100 ppm. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις σε χαλκό εδαφών που προέρχονται από διάφορα μητρικά υλικά (Viets, 1962).

**Πίνακας 9:** Οι συγκεντρώσεις σε χαλκό εδαφών που προέρχονται από διάφορα μητρικά υλικά (Viets, 1962).

ΕΔΑΦΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (mg/Kg)
Τυρφώδη (Histosols)	15 - 40
Αργιλοπηλώδη πάνω σε σχιστολιθούς (Gleysols, Cambisols, etc)	40
Αργιλώδη πάνω σε αργιλικά ορυκτά (Gleysols)	10 - 27
Πηλώδη πάνω σε βασάλτες (Cambisols and others)	40 - 150
Οργανικά Πηλώδη πάνω σε ασβεστόλιθο	7 - 28
Τροπικά εδάφη (Ferrasols)	8 - 128
Αμμώδη πάνω σε αποθέσεις (Arenisols, Podzols)	2 - 10
Αμμώδη πάνω σε γρανίτη	10



### 2.2.3.3 ΠΗΓΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΑΛΚΟ

Οι υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους αποτελούν απόδειξη εμπλουτισμού του εδάφους με χαλκό από πηγές, όπως είναι τα ορυχεία - μεταλλεία, λιπάσματα, ενεργός λάσπη, απόβλητα, μυκητοκτόνα και βακτηριοκτόνα, κτηνοτροφικά απόβλητα από χοιροστάσια και πτηνοτροφεία.

### 2.2.3.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Μια μεγάλη ποικιλία γεωργικών υλικών μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του εδαφικού χαλκού. Τέτοια είναι τα λιπάσματα, τα γεωργικά φάρμακα και τα κτηνοτροφικά απόβλητα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις χαλκού που προστίθενται στο έδαφος από τη χρήση διαφόρων γεωργικών υλικών (Kabata - Pendias and Pendias, 1992).

**Πίνακας 10:** Συγκεντρώσεις χαλκού που προστίθενται στο έδαφος από τη χρήση διαφόρων γεωργικών υλικών (Kabata - Pendias and Pendias, 1992).

Στοιχείο	Φωσφορικά λιπάσματα	Ασβεστόλιθος	Νιτρικά λιπάσματα	Κτηνοτροφικά απόβλητα	Γεωργικά φάρμακα
Cu (ppm)	1 - 300	2 - 125	≤ 1 - 15	2 - 60*	12 - 50 %

Πολύ σημαντικό ρόλο στη γεωργική πρακτική παίζει ο θειικός χαλκός  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , τόσο σαν μορφή λιπάσματος για διόρθωση τροφοπενιών χαλκού, όσο και σαν μυκητοκτόνο για την παρασκευή του βορδιγάλιου πολτού. Εκτός απ' αυτόν, άλλα χαλκούχα μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται είναι ο οξυχλωριούχος χαλκός, το υδροξείδιο και το οξείδιο χαλκού. Γενικά, όπως αναφέρει ο Γιάσογλου (1992), τα χαλκούχα μυκητοκτόνα μπορούν να αποτελέσουν σημαντική πηγή χαλκού για το έδαφος και επομένως μια εξήγηση γιατί τα ελληνικά εδάφη δεν παρουσιάζουν σημαντικές ελλείψεις χαλκού. Αυτό ενισχύεται και από την άποψη του Edwards (1967) σύμφωνα με την οποία το 50 % της δραστικής ουσίας που ψεκάζεται στα φύλλα καταλήγει στο έδαφος.

Εξάλλου, αναφέρεται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά συγκεντρώσεων χαλκού σε αγροτικά εδάφη που έχουν δεχθεί χειρισμούς με μυκητοκτόνα, σε σχέση με εδάφη που δεν έχουν δεχθεί. Έτσι, ενώ οι συγκεντρώσεις των



πρώτων κυμαίνονται από 110 - 1150 mg/Kg, οι συγκεντρώσεις των δεύτερων εμφανίζουν απλώς το background επίπεδο των 20 -30 mg/Kg. Τέλος, υπάρχουν αναφορές ότι τα χαλκούχα μυκητοκτόνα μετά την αποδόμησή τους στο έδαφος μπορούν να απελευθερώσουν  $Cu^{++}$ , ο οποίος με την σειρά του μπορεί να προκαλέσει φυτοτοξικότητα.

### 2.2.3.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Οι ατμοσφαιρικές εισροές χαλκού στο έδαφος από τη βροχή και τη σκόνη ποικίλουν και εξαρτώνται από την απόσταση από βιομηχανικές εκπομπές που περιέχουν χαλκό. Στην Αγγλία η συνολική ετήσια εναπόθεση χαλκού από τη σκόνη βρέθηκε μεταξύ των 100 και 480 g/ha. Ενώ η απομάκρυνση χαλκού από τις καλλιέργειες εκτιμήθηκε στα 50 - 100 g/ha, η ατμοσφαιρική εναπόθεση από τη σκόνη δε βρέθηκε αρκετή, ώστε να καλύψει τις ελλείψεις στις καλλιέργειες και την κτηνοτροφία (Shorrocs, V.M and Alloway, B.J., 1987). Η έλλειψη αυτή εξηγείται με βάση την μορφή του χαλκού στα αέρια σωματίδια ή την προσρόφησή του από τα εδαφικά κolloειδή. Σε πρόσφατη εργασία τους, οι Saur και Juste (1994) αναφέρουν εμπλουτισμό του εδάφους με χαλκό, στις ακτές του Ατλαντικού ωκεανού στην Νοτιοδυτική Γαλλία, μέσω της ατμόσφαιρας, στο ποσό των 12 Kg / ha.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση του χαλκού σε διάφορες περιοχές (g / ha / έτος) Cawse (1978).

**Πίνακας 11:** Η συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση του χαλκού σε διάφορες περιοχές (g / ha / έτος) Cawse (1978).

#### ΜΗ ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

Αγγλία	Tennessee (ΗΠΑ)	Great Lakes (ΗΠΑ)	Texel (Ολλανδία)
98 -480	280	64	29

#### ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

New York	Swanse (Αγγλία)	Gottingen (Γερμανία)
-	360	110

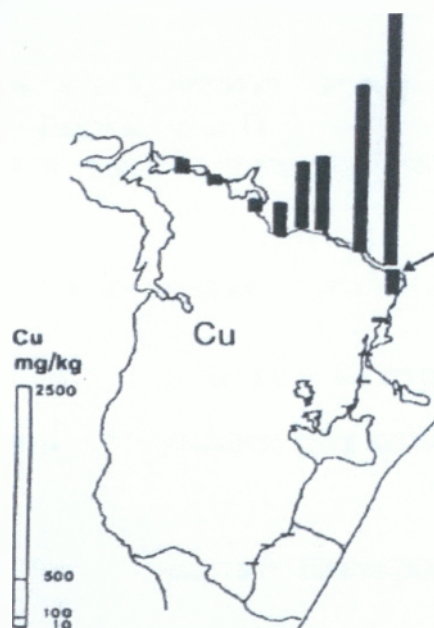
### 2.2.3.6 ΟΡΥΧΕΙΑ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ

Μεγάλες πηγές ρύπανσης, όπως είναι τα μεταλλεία συνήθως επιφέρουν τις υψηλότερες τιμές στα εδάφη σε απόσταση 1 - 3 χιλιομέτρων από τη δέσμη των καμινάδων και με την τάση οι συγκεντρώσεις να μειώνονται, όσο αυξάνεται η απόσταση από το μεταλλείο.

Σε σχετική εργασία στη Νορβηγία σε δασική περιοχή κοντά σ' ένα μεταλλείο χαλκού οι συγκεντρώσεις χαλκού, που παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια του εδάφους κυμαίνονται από 2500 mg/Kg σε απόσταση 1 Km από το μεταλλείο μέχρι 10 mg/Kg σε απόσταση 37 Km νότια του μεταλλείου. Σε απόσταση 27 Km δυτικά από το μεταλλείο οι συγκεντρώσεις του χαλκού ήταν ακόμα 10 φορές μεγαλύτερες από το background επίπεδο ( Lobergili and Steinnes, 1988).

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του χαλκού και η κατανομή τους γύρω από το μεταλλείο το οποίο σημειώνεται από ένα βέλος.

**Γράφημα 3:** Οι συγκεντρώσεις του χαλκού και η κατανομή τους γύρω από το μεταλλείο το οποίο σημειώνεται από ένα βέλος ( Lobergili and Steinnes, 1988).



## 2.3 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

### 2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μόλυβδος, όπως και το κάδμιο, δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Είναι γνωστό ότι είναι τοξικό στοιχείο για τα θηλαστικά, ενώ εκφράζονται φόβοι ότι συγκεντρώσεις ακόμα και κάτω από τα όρια της τοξικότητας μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές διανοητικές διαταραχές στα παιδιά.

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε ποικιλία βιομηχανικών και εμπορικών προϊόντων, όπως στους συσσωρευτές, στις συγκολλήσεις, στα χρώματα, στα πηλίνα σκεύη, σε υδραυλικά είδη, καθώς και στη βενζίνη ως αντικροτικό με την μορφή του τετραθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μολύβδου.

Όταν ο μόλυβδος απελευθερωθεί στο περιβάλλον, έχει πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής σε σχέση με τους άλλους ρυπαντές. Τείνει να συσσωρευτεί στο έδαφος και στη σκόνη, εξαιτίας της μικρής του διαλυτότητας και της σχετικής του απελευθέρωσης από τη μικροβιακή δραστηριότητα και έτσι, παραμένει βιοδιαθέσιμος για πολύ χρόνο.

### 2.3.2 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Είναι γεγονός ότι τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα, φαινόμενο το οποίο είναι καλά μελετημένο στην περίπτωση των μεγάλων αστικών κέντρων. Έτσι, στον αέρα ορισμένων περιοχών παρατηρούνται τιμές, οι οποίες είναι ακόμα και 1000 φορές μεγαλύτερες από τις φυσιολογικές συγκεντρώσεις του στοιχείου στην ατμόσφαιρα.

Παρακάτω δίνονται τα όρια των συγκεντρώσεων μολύβδου ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) στην ατμόσφαιρα διαφόρων περιοχών (Bowen, 1979).

**Πίνακας 13:** Τα όρια των συγκεντρώσεων μολύβδου ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) στην ατμόσφαιρα διαφόρων περιοχών (Bowen, 1979).

Νότιος Πόλος	Ευρώπη	Βόρεια Αμερική	Ηφαίστεια (Hawaii/Etna)
0,63	55 – 340	45 - 13000	28 - 1200

Ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται με την μορφή σωματιδίων, από τα οποία, τα μεν βαρύτερα καθιζάνουν στο έδαφος, τα δε ελαφρότερα αιωρούνται και αποτελούν μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων. Ένα ακόμη ποσοστό στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τα σωματίδια του μολύβδου, τα οποία, αφού αρχικά καθίζησαν στο έδαφος, αργότερα επέστρεψαν στην ατμόσφαιρα είτε με την μηχανική δράση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων είτε από τον άνεμο.

Η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με μόλυβδο είναι τα καυσαέρια των αυτοκινήτων και μάλιστα σε ποσοστό πάνω από 80% ακόμα και τώρα, που έχουν μπει στην αγορά τα αυτοκίνητα που καίνε αμόλυβδη βενζίνη (Wilson, 1985 in Francek, 1992). Πολύ μικρό ποσοστό έχουν οι βιομηχανίες χρωμάτων, τα χυτήρια κ.λ.π.

### **2.3.3 ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΞΑΤΜΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ**

Καθώς οι μηχανές εσωτερικής καύσης παρουσίασαν μεγάλη πρόοδο στις αρχές του αιώνα μας, άρχισε να υπάρχει μεγάλη ζήτηση για πετρέλαιο με υψηλό αριθμό οκτανίων, για να αποφεύγεται η ανώμαλη καύση στους κυλίνδρους των μηχανών. Στις αρχές της δεκαετίας του 1920 ανακαλύφθηκαν τα αλκύλια του μολύβδου (τετραθυλικός και τετραμεθυλικός μόλυβδος), τα οποία, προστιθέμενα στη βενζίνη, βοηθούσαν στη λύση του προβλήματος.

Η χρήση του μολύβδου ως προσθετικό στην βενζίνη ξεκίνησε το 1923 στις ΗΠΑ (Howell, 1926) και από τότε η σημασία των αυτοκινήτων ως σημαντική πηγή του στοιχείου αυτού στο περιβάλλον παρουσιάζει παγκοσμίως όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον (Eshleman and Siegel, 1970; Eshleman, 1973; A1basel, 1971-2; Cottenie and Kino, 1967; Purves and Mackenzie, 1969).

Κατά την καύση της βενζίνης που περιέχει τα προσθετικά του μολύβδου, μαζί με τα άλλα καυσαέρια εκλύεται και μόλυβδος, ο οποίος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών κυρίως ως προϊόν της καύσης της βενζίνης στα αυτοκίνητα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα μεγάλων πόλεων κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1960 και η περιεκτικότητα της τότε χρησιμοποιούμενης βενζίνης σε μόλυβδο.

**Πίνακας 14:** Συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα μεγάλων πόλεων κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1960 και η περιεκτικότητα της τότε χρησιμοποιούμενης βενζίνης σε μόλυβδο (Eshleman and Siegel, 1970).

Πόλη	Συγκέντρωση Pb στην Ατμόσφαιρα $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Περιεκτικότητα βενζίνης σε Pb (g/l)
Ζυρίχη	3,8	-
Παρίσι	4,8	-
Βερολίνο	3,8	-
Λονδίνο	3,2	0,55
Φιλαδέλφεια	4,9	0,5
Λ. Αντζελες	4,8	0,5
Νέα Υόρκη	4,8	0,5
Καναδάς	-	0,78

Είναι φανερό ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα συσχετίζονται άμεσα με τις υψηλές συγκεντρώσεις της βενζίνης σε μόλυβδο.

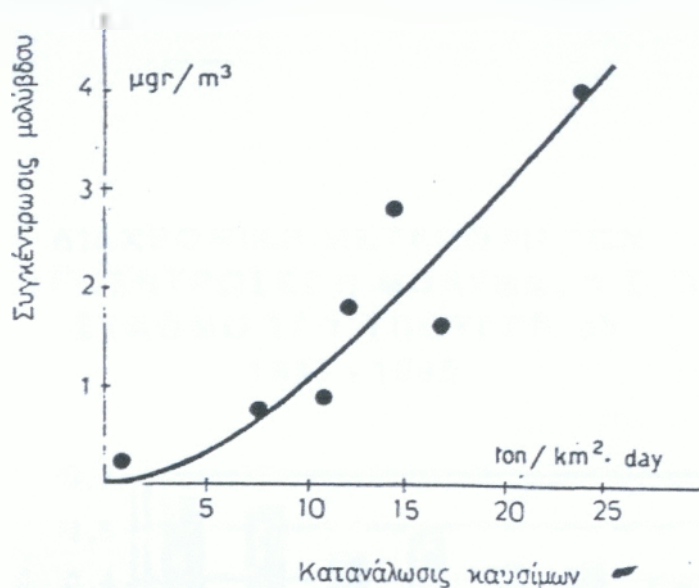
Από τα μέσα, όμως, της δεκαετίας του 1970, όπου ξεκίνησε στην Αμερική αρχικά και ύστερα στην Ευρώπη, η χρησιμοποίηση της αμόλυβδης βενζίνης, οι τιμές του μολύβδου στην ατμόσφαιρα παρουσίασαν θεαματική πτώση.

Στη Χαβάη μεταξύ του 1953 και 1971 η συνολική κατανάλωση βενζίνης αυξήθηκε τουλάχιστον 2,5 φορές αγγίζοντας τους  $5 \times 10^7$  τόνους από τους οποίους πάνω από το 98% περιείχαν μόλυβδο ως προσθετικό. Το 1971 κυκλοφορούσαν στην Οαη (πρωτεύουσα της Χαβάης) περίπου 300.000 αυτοκίνητα απελευθερώνοντας στην ατμόσφαιρα του νησιού περίπου 400 τόνους Pb. Το 1975, όταν η χρήση της βενζίνης με μόλυβδο άρχισε να μειώνεται, η κυκλοφορία 400.000 αυτοκινήτων απελευθέρωνε στην ατμόσφαιρα μόνο 423 τόνους μολύβδου ( ίδια περίπου επίπεδα με το 1971). Το 1987, που κυκλοφορούσαν στην πρωτεύουσα Οαη 600.000 αυτοκίνητα, τα επίπεδα μολύβδου στην ατμόσφαιρα ήταν πολύ πιο χαμηλά απ' ότι τη δεκαετία του 1970 (Bowen, 1979).

Τέτοιες σημαντικές αλλαγές, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα, συναντάμε και στην περίπτωση της Αθήνας, όπου η κυριότερη και σχεδόν μοναδική πηγή ρύπανσης είναι η καύση της βενζίνης από τα αυτοκίνητα, όπως φαίνεται και από την παρακάτω καμπύλη, όπου

συσχετίζεται η κατανάλωση καυσίμων για την κυκλοφορία και οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα.

**Γράφημα 4:** Συσχέτιση της κατανάλωσης καυσίμων για την κυκλοφορία και των συγκεντρώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., 1995).



Στη δεκαετία του 1970 οι τιμές του μολύβδου στο κέντρο της πρωτεύουσας ήταν τουλάχιστον διπλάσιες από τα τότε διεθνώς θεσπιζόμενα όρια ανοχής. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές Pb σε δύο σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας για τα έτη 1974 , 1976, 1977, καθώς και τα τότε διεθνή όρια ανοχής, σε μgr/m<sup>3</sup>.

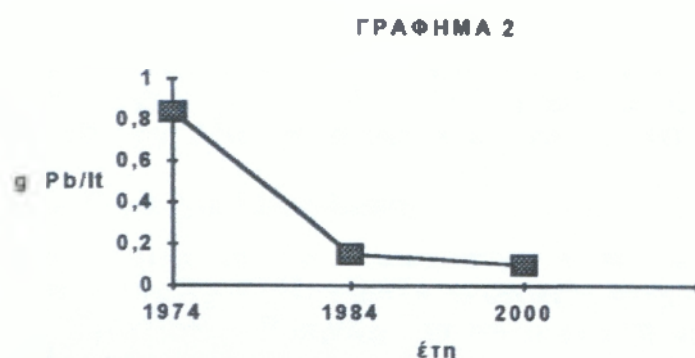
**Πίνακας 15:** Τιμές Pb σε δύο σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας για τα έτη 1974 , 1976, 1977 καθώς και τα τότε διεθνή όρια ανοχής, σε μgr/m<sup>3</sup> (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ ).

	1974	1976	1977	Διεθνή Όρια Ανοχής*
<b>Σταθμός Αμαλίας</b>	4,08	3,20	1,90	0,5 - 1
<b>Σταθμός Υπουργείου</b>	2,84	2,70	1,70	

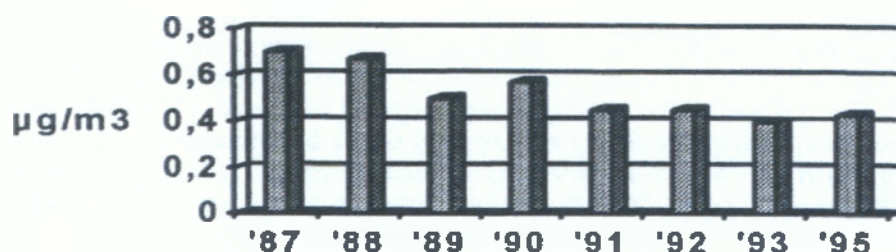


Η περιεκτικότητα της βενζίνης σε μόλυβδο τότε ήταν από τις υψηλότερες παγκοσμίως και έφτανε τα 0,84 g/l. Με την σημαντική μείωση όμως της περιεκτικότητας αυτής στις αρχές της δεκαετίας του 1980 στα 0,15 g/l (Γράφημα 10) παρατηρήθηκε θεαματική πτώση των συγκεντρώσεων μολύβδου στους σταθμούς της Αθήνας, όπως φαίνεται και στο γράφημα 11 που παρουσιάζει τη διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων του μολύβδου στην ατμόσφαιρα στο σταθμό του υπουργείου.

**Γράφημα 5:** Περιεκτικότητα της βενζίνης σε μόλυβδο (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ, 1995).



**Γράφημα 6:** Διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων του μολύβδου στην ατμόσφαιρα στο σταθμό του υπουργείου (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., 1995).



Έτσι σήμερα οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην ατμόσφαιρα της Αθήνας είναι πολύ χαμηλές της τάξης των 0,41 μg/m<sup>3</sup> και σημαντικά κάτω από το κρίσιμο όριο των 2 μg/m<sup>3</sup>, που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση ως ανώτατο όριο.



## **2.3.4 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

### **2.3.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το έδαφος αποτελεί σημαντικό αποδέκτη για το μόλυβδο που προέρχεται από τις ανθρωπογενείς πηγές. Σε φυσιολογικές συνθήκες δεν παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα και γι' αυτό αρκετοί ερευνητές έχουν επισημάνει ότι η άμεση έκθεση σε επιβαρημένα εδάφη (όπως η εισπνοή σκόνης) έχει μεγαλύτερη σημασία από την είσοδο του στοιχείου στην τροφική αλυσίδα μέσω των φυτών (LaGoy, 1987; Moffat, 1989; Sedman, 1989). Έχει αποδειχθεί ότι το έδαφος και η σκόνη είναι σημαντικές πηγές μολύβδου, ειδικά για τα παιδιά, (Tills & Alloway, 1983; Centers for Disease Control, 1985 in Francek, 1992) και οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα μπορούν να συσχετισθούν άμεσα με τον μόλυβδο στο έδαφος (Wixson and Davies, 1994).

### **2.3.4.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ**

Γενικά, θεωρείται ότι η μέση συγκέντρωση μολύβδου στα πυριγενή πετρώματα είναι 16 mg/Kg. Ο Nriagu (1978) υπολόγισε τη μέση περιεκτικότητα μολύβδου για το γάββρο στα 1,9 mg/Kg, για τον ανδρασίτη στα 8,3 mg/Kg και τον γρανίτη στα 22,7 mg/Kg. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν την τάση του μολύβδου να αυξάνεται, όσο μεγαλώνει η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε πυρίτιο π.χ από τα υπερβασικά στα όξινα πυριγενή πετρώματα. Όσον αφορά τα ιζηματογενή, οι σχιστόλιθοι παρουσιάζουν μια συγκέντρωση 23 mg/Kg, ενώ οι ψαμμίτες 10 mg/Kg. Τέλος, οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μόλυβδο με μια συγκέντρωση 71 mg/Kg.

### **2.3.4.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

Οι εκτιμήσεις για τις συγκεντρώσεις του μολύβδου σε μη επιβαρημένα εδάφη ποικίλουν. Ο Nriagu (1978) αναφέρει μέση τιμή τα 17 mg/Kg ενώ οι Ure and Bergow (1982) 2mg/Kg. Μια στατιστική ανάλυση στην Αγγλία (Davies, 1983) σημειώνει ότι το επιφανειακό στρώμα του εδάφους (0 - 15 cm) εμφανίζει μια συγκέντρωση από 15 - 106 μg/g με γεωμετρικό μέσο 42 μg/g. Οι Reaves and Bergow (1984) εξετάζοντας τη κατανομή του μολύβδου σε 3944

δείγματα από 896 εδαφικά προφίλ στη Σκωτία βρήκαν ότι ο γεωμετρικός μέσος όρος για όλα τα ανόργανα εδάφη ήταν 13 mg/Kg, ενώ για τα οργανικά έφτανε τα 30 mg/Kg. Οι Severson et al. (1992) αναφέρουν γεωμετρικό μέσο όρο για τα επιφανειακά στρώματα εδαφών στη Γερμανία τα 7,9 mg/Kg, με όρια που κυμαίνονται από < 4 - 11 mg/Kg.

Είναι πιθανόν ότι σε απομακρυσμένες περιοχές από σημειακές πηγές οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος να είναι μικρότερες από 20 mg/Kg, αλλά γενικά και σε περιπτώσεις χαμηλής επιβάρυνσης οι τιμές μπορούν να κυμανθούν από 30 - 100 mg/Kg. Ο Swaine (1955) (in Andrews, Johnson and Cooke, 1989) δίνει όρια για μη επιβαρημένα εδάφη από 2 - 200 μg/g ενώ ο Bowen (1979) από 2 - 300 μg/g.

Τέλος οι Romero, Elejalde and Azpiazu (1987) αναφέρουν ως μέση συγκέντρωση μολύβδου σε εδάφη χωρίς ρύπανση τα 25 ppm.

#### **2.3.4.4 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΜΟΛΥΒΔΟ**

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους με μόλυβδο προέρχονται από τις δραστηριότητες του ανθρώπου και μπορούν να συνοψισθούν στην ατμοσφαιρική εναπόθεση, στη χρήση της ενεργού λάσπης στη γεωργία, στα ορυχεία και μεταλλεία, ενώ σημαντική ρύπανση σε οικιστικές ζώνες φαίνεται να προκαλείται και από τη σκόνη που προέρχεται από την φθορά των τοίχων κτιρίων που έχουν βαφεί με χρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο.

#### **2.3.4.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ**

Γενικά, ο μόλυβδος στην ατμόσφαιρα λόγω της μικρής του διαμέτρου (0,1 - 0,3 μM) μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις. Έτσι, ο Steinnes (in Alloway, 1995) βρήκε ότι η περιεκτικότητα σε μόλυβδο στην επιφάνεια του εδάφους στη Νορβηγία μειώνεται από μια μέση τιμή < 120 mg/Kg στα νότια της χώρας σε < 10 mg/Kg στο κέντρο της, σαν αποτέλεσμα της αύξησης της απόστασης από τις βαριές βιομηχανίες της Δυτικής Ευρώπης. Οι Sposito and Page (1984), υπολόγισαν την ατμοσφαιρική εναπόθεση σε διάφορες περιοχές βρίσκοντας τις παρακάτω τιμές: 0,4 gPb/ha/έτος στο Νότιο Πόλο, 7,2 gPb/ha/έτος στον Βορειοδυτικό Καναδά και 6,3gPb/ha/έτος στο βόρειο Μίσιγκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στις αγροτικές, βιομηχανικές και μητροπολικές περιοχές της Ευρώπης η ατμοσφαιρική

εναπόθεση του μολύβδου κυμαίνεται από 87 - 536g/ha/έτος και στη Βόρεια Αμερική από 71 - 20.498g/ha/έτος. Ο Williams, (1974) συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις μολύβδου σε εδάφη στο πειραματικό σταθμό Rothamsted στην Αγγλία μεταξύ δειγμάτων που είχαν συλλεχθεί στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα και δειγμάτων που συλλέχθηκαν το 1972, βρήκε μια αύξηση που κυμαινόταν από 17% - 46 %.

#### 2.3.4.6 ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΞΑΤΜΙΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός εργασιών, που αναφέρουν ότι εδάφη και φυτά τα οποία βρίσκονται κοντά σε δρόμους περιέχουν ασυνήθιστα υψηλά ποσά μολύβδου (Solomon & Hartford, 1976; Carey et al., 1980; Milberg, 1980; Ardakani, 1984; Albasel and Cottenie, 1985; Berrow & Urc, 1985; Cuibard et al., 1988; Madany et al., 1990; Fergusson and Kim, 1991).

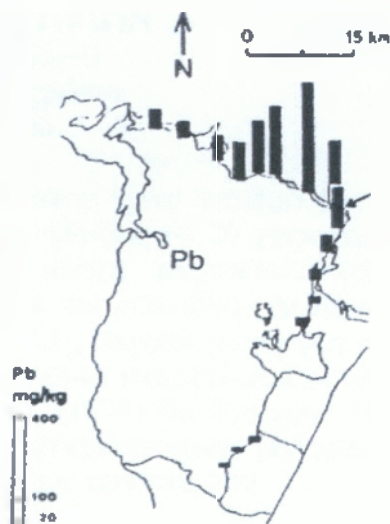
Στην Αγγλία, αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος έχουν αναφερθεί έξω από το Birmingham και εξαρτώνται σημαντικά από την απόσταση από το δρόμο (Davies and Holmes, 1972). Παρόμοιες έρευνες υπάρχουν σε πολλές χώρες Σουηδία (Quinche, Zuber and Bovay, 1969), Νέα Ζηλανδία (Ward and Brooks, 1979), Αυστραλία (David and Williams, 1975), Ιαπωνία (Minami and Araki, 1975), Αίγυπτος (Belal and Saleh, 1978), Βενεζουέλα (Garcia -Miragaya, 1984), Βέλγιο (Albasel and Cottenie, 1985), Ιταλία (Favretto, Marletta and Favretto, 1986), καθώς και στην Ελλάδα (Fytianos, Vasilikiotos and Saminidon, 1985). Από όλες αυτές τις εργασίες προκύπτει ότι υπάρχει μια ζώνη περίπου στα 15 μέτρα και από τις δύο πλευρές των περισσότερων δρόμων, όπου οι συγκεντρώσεις του μολύβδου υπερβαίνουν τα τοπικά φυσιολογικά επίπεδα. Η πιο σημαντική απόδειξη της προέλευσης του ατμοσφαιρικού μολύβδου από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων είναι η χρήση των ισοτόπων του στοιχείου. Έτσι, αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει ισότοπα μολύβδου όπως τα <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb και <sup>208</sup>Pb για να αποδείξουν ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις του στοιχείου σ' εδάφη και φυτά κοντά σε δρόμους οφείλεται στην κίνηση των αυτοκινήτων ( Gulson et al., 1981, Chow 1969, Rabinowitz and Wetherill, 1972).

### 2.3.4.7 ΟΡΥΧΕΙΑ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ

Σε πολλές εργασίες, που έχουν γίνει σε περιοχές κοντά σε ορυχεία - μεταλλεία αναφέρονται αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος. Έτσι, οι Leita et al. (1989) αναφέρουν στην Ιταλία, συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 71.000  $\mu\text{g Pb/g}$  σε εδάφη σε απόσταση 100 μέτρων από ορυχεία Pb - Zn μέχρι και 1.140  $\mu\text{g Pb/g}$  σε απόσταση < 2 χιλιομέτρων. Διάφορες πηγές (Lagerwerff, Brower and Biersdorf, 1973; Ragaini, Falston and Roberts, 1977; Kobayashi, 1972) αναφέρουν ότι σε μια ακτίνα 3 χιλιομέτρων από χυτήρια τα εδάφη περιέχουν περίπου από 1500 - 2200  $\text{mgPb/Kg}$ , το 95% όμως των δειγμάτων περιέχουν < 355  $\text{mgPb/Kg}$ .

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η κατανομή του μολύβδου στην επιφάνεια του εδάφους γύρω από ένα χυτήριο χαλκού (σημειώνεται μ' ένα βέλος) στη Νορβηγία (Lobersli and Steinnes, 1988)

**Γράφημα 7:** Κατανομή του μολύβδου στην επιφάνεια του εδάφους γύρω από ένα χυτήριο χαλκού (σημειώνεται μ' ένα βέλος) στη Νορβηγία (Lobersli and Steinnes, 1988)



#### 2.3.4.8 ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Η χρήση χρωμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, για το βάψιμο κτιρίων, έχει οδηγήσει στην παρατήρηση αυξημένων συγκεντρώσεων Pb στη σκόνη και στα εδάφη, κοντά στους χώρους των κτιρίων (Ali and Nasarulla, 1985; Laxen et al., 1987; Madany et al., 1987; Schwarz and Alexander, 1988).

Ο Francek (1992), μελετώντας την κατανομή του μολύβδου στο περιβάλλον μιας μικρής πόλης στο Μίσιγκαν, βρήκε τα παρακάτω αποτελέσματα (σε  $\mu\text{g/g}$ ), όσον αφορά τις συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος κοντά σε κτίρια διαφορετικής ηλικίας.

**Πίνακας 16:** Κατανομή του μολύβδου στο περιβάλλον μιας μικρής πόλης στο Μίσιγκαν, (σε  $\mu\text{g/g}$ ) όσον αφορά τις συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος κοντά σε κτίρια διαφορετικής ηλικίας (Francek 1992)

ΗΛΙΚΙΑ ΚΤΙΡΙΩΝ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΟΡΙΑ
< 20 χρόνια	171	100 - 280
20 - 100 χρόνια	1.316	180 - 6.780
> 100 χρόνια	2.391	240 – 16.839

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κοντά σε κτίρια μικρής ηλικίας (< 20 χρόνια), για το βάψιμο των οποίων χρησιμοποιήθηκαν χρώματα με μικρή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, έχουν και τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε μόλυβδο. Αντίθετα, στα κτίρια με μεγάλη ηλικία, όπου είχαν χρησιμοποιηθεί χρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, οι συγκεντρώσεις του στοιχείου είναι υπερβολικά υψηλές.

Οι Getz et al. (1979) (in Francek, 1992) σημειώνουν ότι παρατηρείται δραματική μείωση των συγκεντρώσεων μολύβδου στο έδαφος, καθώς αυξάνεται η απόσταση από τους τοίχους των κτιρίων.



## 2.4. ΚΑΔΜΙΟ

### 2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αντίθεση με το χαλκό (Cu) και το μόλυβδο (Pb), που η χρήση τους είναι διαδεδομένη από την αρχαιότητα, το κάδμιο (Cd) χρησιμοποιείται μόνο από τις αρχές του αιώνα μας. Παρόλο τη σύντομη παρουσία του, το στοιχείο αυτό γρήγορα έγινε ένας από τους πιο επικίνδυνους ρυπαντές για το περιβάλλον και ένας υπαρκτός κίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από Cd παρουσίασε μεγάλη αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες, ως αποτέλεσμα της αυξημένης κατανάλωσής του από τη βιομηχανία. Η διαδικασία εξόρυξης, παραγωγής και διάθεσης του μετάλλου δημιούργησε αναπόφευκτα τις συνθήκες για παρατήρηση αυξημένων συγκεντρώσεων στο περιβάλλον από πολλούς ερευνητές.

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι τα τελευταία 30 χρόνια παρατηρήθηκε διπλασιασμός της παγκόσμιας παραγωγής Cd (Nriagu, 1988; Ayllet, 1979) (Γράφημα 13), ενώ παραπάνω από το μισό του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε ποτέ στην βιομηχανία παρήχθη τα τελευταία 25 χρόνια (Hutton, 1987). Λαμβάνεται ως παραπροϊόν από χυτήρια διαφόρων μετάλλων, αλλά κυρίως του ψευδαργύρου ( η μέση αναλογία Zn : Cd για όλα τα πετρώματα είναι περίπου 500 : 1 αλλά τα όρια κυμαίνονται από 27 : 1 έως 7000 : 1, Erstein, 1974), που είναι και η κυριότερη πηγή του μετάλλου για τη βιομηχανία. Ενώ σ' ορισμένες χώρες η χρήση του έχει ήδη απαγορευθεί (στη Σουηδία η απαγόρευση ισχύει από το 1982, Nilson, 1990 in Palm, 1994) οι βασικές χρήσεις του παραμένουν πολλές και ποικίλες όπως:

- Προστατευτική επιμετάλλωση του χάλυβα.
- Σε ποικιλία κραμάτων.
- Σε χρώματα ( για πλαστικά, βερνίκια)
- Σταθεροποιητής πλαστικών.
- Σε συσσωρευτές (μπαταρίες) Ni – Cd.
- Άλλες ποικίλες χρήσεις, όπως στο φωτοβολταϊκό κύτταρο και στις ράβδους ελέγχου στους πυρηνικούς αντιδραστήρες (παρουσιάζει την ικανότητα να απορροφά τα θερμικά νετρόνια).

Από τα βαρέα μέταλλα, το κάδμιο θεωρείται εκείνο με το μεγαλύτερο περιβαντολλογικό ενδιαφέρον εξαιτίας της μεγάλης τοξικότητάς του, της σχετικά μεγάλης κινητικότητάς του στα φυσικά οικοσυστήματα και της εμφάνισής του στην ανθρώπινη διατροφή ως του στοιχείου που σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όσον αφορά την Προμηθευόμενη Εβδομαδιαία Ανεκτή Δόση (Provisional Tolerable Weekly Intake) - μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία (De Haan et al., 1989).

#### 2.4.2 ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η συγκέντρωση του Cd στην ατμόσφαιρα φυσιολογικά κυμαίνεται από 1 έως 50 ng/m<sup>3</sup> και εξαρτάται από την απόσταση από διάφορες πηγές εκπομπής (Jones, Symon and Johnston, 1987).

Τυπικά όρια του Cd στην ατμόσφαιρα της Ευρώπης είναι:

- 1 - 6 ng/m<sup>3</sup> για τις αγροτικές περιοχές
- 3,6 - 20 ng/m<sup>3</sup> για τις αστικές περιοχές
- 16,5 - 54 ng/m<sup>3</sup> για τις βιομηχανικές περιοχές

Οι μεγαλύτερες πηγές ατμοσφαιρικής εκπομπής Cd είναι η παραγωγή των μη σιδηρούχων μετάλλων, η καύση του άνθρακα, η αποτέφρωση απορριμμάτων, όπως φαίνεται από τον ακόλουθο πίνακα (Tiller, 1989).

**Πίνακας 18:** Εκτιμώμενες ατμοσφαιρικές εκπομπές από τις πιο σημαντικές πηγές στην Ευρώπη το 1979 σε tnCd/έτος (Tiller, 1989).

Βασική παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	1631,4
Καύση άνθρακα	143,7
Καύση λαδιού	108,2
Αποτέφρωση απορριμμάτων	83,6
Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα	59
Βιομηχανική χρήση μετάλλων	19,7

Η συνολική ετήσια παγκόσμια εκπομπή Cd εκτιμήθηκε από τον Nriagu (1980) στους 8100 tn. Από την ποσότητα αυτή, το 90% προέρχεται από τις δραστηριότητες του ανθρώπου ενώ μόνο το 10% είναι αποτέλεσμα φυσικών εκπομπών ( π.χ ηφαίστεια), όπως φαίνεται και στο γράφημα 9.

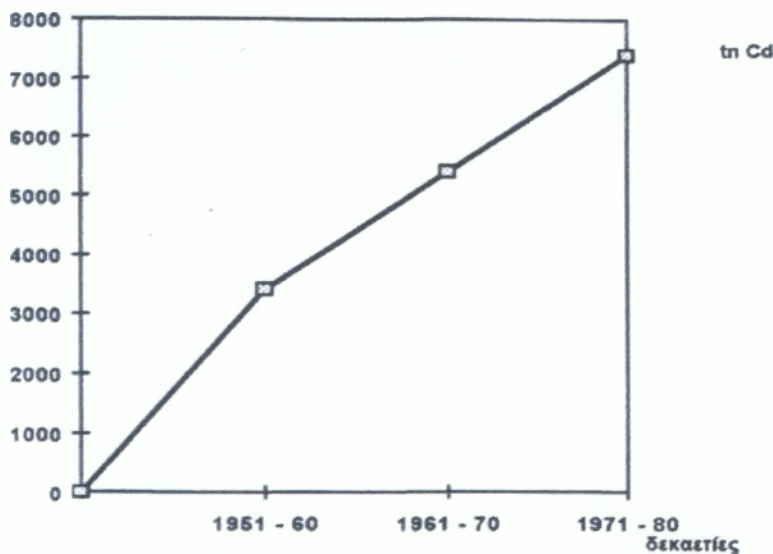


Στο γράφημα 10 της επόμενης σελίδας παρουσιάζεται η μέση ετήσια αύξηση Cd στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως από τις ανθρωπογενείς πηγές από τη δεκαετία '50 έως και τη δεκαετία '80.

**Γράφημα 9:** Η συνολική ετήσια παγκόσμια εκπομπή Cd όπως εκτιμήθηκε από τον Nriagu (1980)



**Γράφημα 10:** Η μέση ετήσια αύξηση Cd στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως από τις ανθρωπογενείς πηγές από τη δεκαετία '50 έως και τη δεκαετία '80 Nriagu (1980).



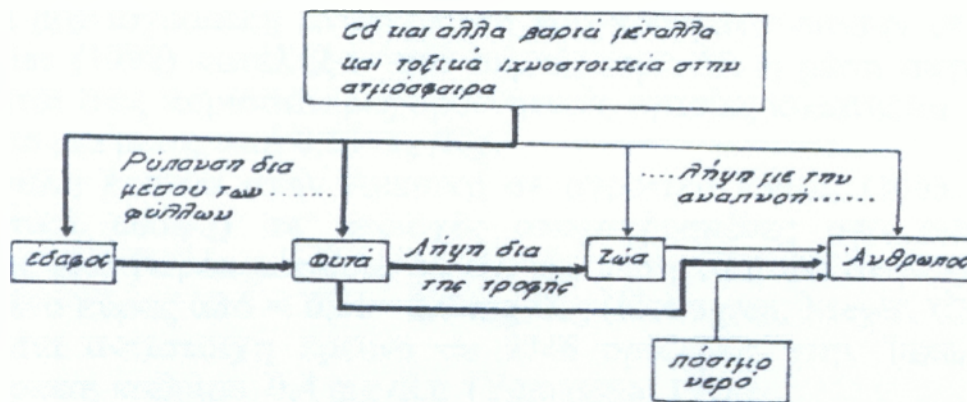
## 2.4.3 ΤΟ Cd ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

### 2.4.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχιζόμενη εισροή καδμίου στο έδαφος μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, της χρήσης των φωσφορικών λιπασμάτων και της διάθεσης

αποβλήτων στο έδαφος οδηγεί σ' έναν αυξημένο κίνδυνο μεγάλης συσσώρευσης καδμίου στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους ή έντονης έκπλυσης από το εδαφικό προφίλ. Η πρώτη περίπτωση μπορεί να επηρεάσει την περιεκτικότητα των αγροτικών προϊόντων σε κάδμιο, ενώ η δεύτερη μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων καδμίου στα υπόγεια νερά και από εκεί το φορτίο καδμίου στο πόσιμο νερό. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα, (Γκαντίδης, 1984) και οι δύο περιπτώσεις έχουν ως τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο με άμεσες επιπτώσεις στην υγεία του.

**Γράφημα 11:** Οι σπουδαιότεροι δρόμοι μεταφοράς καδμίου στον άνθρωπο (Γκαντίδης, 1984)



Οι σπουδαιότεροι δρόμοι μεταφοράς καδμίου στον άνθρωπο.

#### 2.4.3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Η μέση συγκέντρωση καδμίου στο γήινο φλοιό εκτιμάται στην περιοχή των 0,1 mg/kg. Τα διάφορα πετρώματα περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου με μεγαλύτερες εκείνες των ιζηματογενών πετρωμάτων, των φωσφοριτών και των μαύρων σχιστόλιθων, όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 19:** Συγκεντρώσεις Cd στα πετρώματα (σε mg/kg ή % όπου αναγράφεται) (Alloway, 1995)

<b>ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ</b>	<b>ΟΡΙΑ</b>	<b>ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ</b>
<b>ΠΥΡΙΓΕΝΗ</b>		
Ρυόλιθος	0,03 - 0,57	0,23
Γρανίτης	0,01 - 1,60	0,20
Βασάλτης	0,01 - 1,60	0,13
<b>ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΙΓΕΝΗ</b>		
Γνεύσιος	0,007 - 0,26	0,04
<b>ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ</b>		
Σχιστόλιθοι και άργιλοι	0,017 - 11	-
Μαύροι σχιστόλιθοι	0,30 - 219	-
Ψαμμίτης	0,019 - 0,4	-
Ανθρακικά	0,007 - 12	0,065
Φωσφορίτες	10 - 980	-
Κάρβουνο	0,01 - 300	-
<b>ΣΦΑΛΕΡΪΤΗΣ (ZnS)</b>	<b>0,2 - 0,4 (≤ 5 %)</b>	-

Είναι σαφές ότι το μητρικό υλικό και η συγκέντρωσή του σε κάδμιο επηρεάζει άμεσα την περιεκτικότητα του εδάφους στο μέταλλο αυτό. Εξάλλου, το μητρικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί η μοναδική φυσική πηγή απ' όπου πραγματοποιείται εμπλουτισμός του εδάφους σε κάδμιο. Οι Page and Bingham (1973), δίνουν τα όρια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι συγκεντρώσεις Cd για εδάφη που προέρχονται από διάφορα μητρικά υλικά.

**Πίνακας 20:** Όρια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι συγκεντρώσεις Cd για εδάφη που προέρχονται από διάφορα μητρικά υλικά (Page & Bingham, 1973).

<b>ΜΗΤΡΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</b>	<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΣΕ Cd(Mg/Kg)</b>
ΠΥΡΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	0,1 - 0,3
ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	0,1 - 1,0
ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	0,3 - 11,0

### 2.4.3.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Από μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποίησαν οι Kabata - Pendias and Pendias (1992) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέση συγκέντρωση Cd που αναφέρεται στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες κυμαίνεται από 0,06 – 1,1 mg /Kg με μια μέση τιμή 0,53 mg/Kg.

Μια μεγάλη έρευνα στην Αμερική σε αγροτικά εδάφη (3045 δείγματα από 307 διαφορετικά εδάφη), σε περιοχές απομακρυσμένες από εντοπισμένες πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα έδειξε μια μέση τιμή Cd στην επιφάνεια 0,265 mg/Kg με ένα εύρος από < 0,01 - 2,0 mg/Kg (Holmgren, Meyer, Chaney and Daniels, 1993). Μια αντίστοιχη έρευνα σε 2746 ορυζώνες στην Ιαπωνία έδειξαν μέση συγκέντρωση καδμίου 0,4 mg/Kg (Yamagata, 1978).

Έρευνα στην Αγγλία με 5692 δείγματα, τα οποία συλλέχθηκαν πάνω από ένα ηλεκτρικό δίκτυο, έδειξε μέση τιμή καδμίου 0,7 mg/Kg μ' ένα εύρος που κυμαίνεται από < 0,2 - 40,9 mg/Kg (Mc Grath and Loveland, 1992). Οι Moir and Thomton (1990) σε συλλογή εδαφικών δειγμάτων που πραγματοποίησαν από 94 αστικούς κήπους λαχανικών στην Αγγλία αναφέρουν ένα γεωμετρικό μέσο όρο 0,53 mg/Kg με ένα εύρος τιμών από < 0,2 - 5,9 mg/Kg. Οι Gulbard et. al (1988) έδειξαν ότι 579 εδάφη από κήπους μέσα στο Λονδίνο παρουσιάζουν ένα γεωμετρικό μέσο 1,3 mg/Kg με όρια που κυμαίνονται από < 1- 4,0 mg/Kg. Οι Ure και Berrow (1982) δίνουν ένα γεωμετρικό μέσο για το κάδμιο στα εδάφη παγκοσμίως 0,62 mg/Kg με όρια που κινούνται από < 0,005 - 8, 1 mg/Kg.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος για διάφορες χώρες.

**Πίνακας 21:** Συνοψίζονται οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος για διάφορες χώρες (Ure και Berrow, 1982).

ΧΩΡΑ	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΓΙΣΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Κίνα	0,30	Υ. Wu et al., 1991
Ε. Ένωση	1 – 3	Page et al., 1998
Γαλλία	2	Mininni & Santori, 1987
Δυτ. Γερμανία	3	Kloke et al., 1988
Ιταλία	3	Mininni & Santori, 1987
Σκωτία	1,6	Page et al., 1998
Αγγλία	3,5	Mininni & Santori, 1987
Καναδάς	1,6	Page et al., 1998
Ρωσία	5	Malahov & Boronnikova 1980

Οι Romero et al. (1987) αναφέρουν συγκεντρώσεις καδμίου σε εδάφη χωρίς επιβάρυνση 1 mg/Kg, ενώ θεωρούν τοξικό επίπεδο τα 5 mg/Kg. Ο Smith (1994) συσχετίζει τις συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος, οι οποίες δεν παρουσιάζουν επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας με το pH του εδάφους δίνοντας τις ακόλουθες τιμές:

**Πίνακας 22:** Συσχετίση των συγκεντρώσεων καδμίου στο έδαφος, οι οποίες δεν παρουσιάζουν επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας, με το pH του εδάφους δίνοντας τις ακόλουθες τιμές (Smith 1994)

pH	Συγκεντρώσεις Cd (mg/Kg)
5,0 – 5,5	2,0
5,5 – 6,0	2,5
≥ 7,0	3,0

#### 2.4.3.4 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΚΑΔΜΙΟ

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους με κάδμιο προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα και τη ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη. Η ατμοσφαιρική ρύπανση από μεταλλουργικές βιομηχανίες, η εκτεταμένη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων, η διάθεση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε κάδμιο στο έδαφος είναι μερικές από τις κύριες αίτιες επιβάρυνσης των εδαφών. Ο φυσικός εμπλουτισμός των εδαφών με κάδμιο

είναι μικρός και όπως είδαμε, εξαρτάται από το μητρικό υλικό. Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους και κατατάσσονται σύμφωνα με την προέλευσή τους.

#### Φυσικές

- μητρικό υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε κάδμιο.

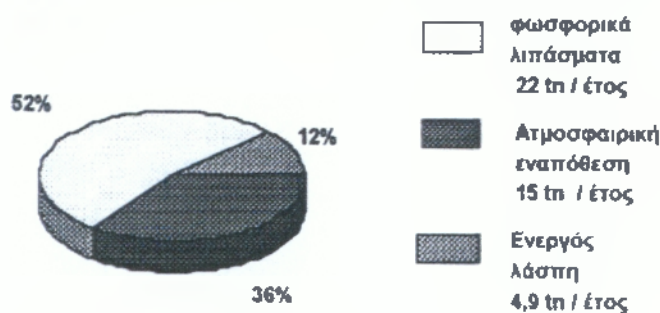
#### Ανθρωπογενείς

- Χρήση φωσφορικών λιπασμάτων.
- Ατμοσφαιρική εναπόθεση.
- Ενεργός λάσπη.
- Ορυχεία – μεταλλεία.

#### **2.4.3.4.1 ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ**

Τα αγροτικά εδάφη δέχονται ποσά καδμίου από τα φωσφορικά λιπάσματα και την ενεργό λάσπη (διάθεση στο έδαφος στερεών αποβλήτων) και από την ατμόσφαιρα. Έρευνες στην Ευρώπη σημειώνουν ότι σε εθνική βάση τα φωσφορικά λιπάσματα και η ατμοσφαιρική εναπόθεση προσθέτουν τα μεγαλύτερα ποσά καδμίου στο έδαφος όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα (Hutton & Symon, 1986).

**Γράφημα 12:** Πόσα καδμίου που δέχονται τα αγροτικά εδάφη (Hutton & Symon, 1986).



Αρκετές έρευνες έχουν αποδείξει ότι η συνεχόμενη και μακροχρόνια χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων στα αγροτικά εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού ποσού καδμίου στο έδαφος. (Williams & David, 1977; Mulla et al., 1980; Isermann, 1982; Mortvedt, 1987). Η σχέση αυτή μεταξύ των φωσφορικών λιπασμάτων και καδμίου έχει προσδιοριστεί πολύ καλά στα θερμοκήπια και σε συνεχή μακροχρόνια



πειράματα στον αγρό (Williams & David, 1973), ενώ οι R. H. Merry & K. G. Tiller (1991) αποδεικνύουν ότι η σχέση φωσφορικών - καδμίου επιβεβαιώνεται από τη γραμμική συσχέτιση ( $r=0,74$ ) μεταξύ του εκχυλίσμου καδμίου με το EDTA και του εκχυλίσμου φωσφόρου με  $H_2SO_4$ .

Σχετικά υψηλές τιμές  $< 500$  mg/Kg μπορεί να βρεθούν στους φωσφορίτες (φωσφορικά πετρώματα) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των φωσφορικών λιπασμάτων. Οι συγκεντρώσεις καδμίου που συναντώνται στα φωσφορικά λιπάσματα εξαρτώνται σημαντικά από την προέλευση των φωσφοριτών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του λιπάσματος. Έτσι, στην Αμερική, αναφέρεται ότι φωσφορικά λιπάσματα, που παρασκευάζονται από φωσφορίτες της Φλώριντα με περιεκτικότητα σε κάδμιο  $< 10$  mg/Kg, επιβαρύνουν το έδαφος με  $0,3 - 1,2$  gCd/ha/έτος (Mortvedt, J.J., 1987). Σε αντίθεση φωσφορικά λιπάσματα που παρασκευάζονται από φωσφορίτες που περιέχουν κατά μέσο όρο  $174$  mg/Kg επιβαρύνουν το έδαφος με  $100$  Cd g/ha/έτος κατά μέσο όρο σ' ένα πείραμα  $36$  ετών στην Καλιφόρνια. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του καδμίου στον μάρτυρα ήταν  $0,07$  mg/Kg, ενώ στα εδάφη που γινόταν εφαρμογή των φωσφορικών λιπασμάτων έφτανε στα  $1,0$  mg/Kg (Mulla, et. al., 1980). Στην Αγγλία, σ' ένα μακροχρόνιο πείραμα στο Rothamsted, βρέθηκε ότι τα υπερφωσφορικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνταν στους πειραματικούς αγρούς από το  $1925$  ( $19\%$   $P_2O_5$ ) περιείχαν  $< 10$  mg Cd/Kg  $P_2O_5$  (Jones et al., 1987) και χρησιμοποιούνταν στην ποσότητα των  $0,4$  tn/ha/έτος. Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με περίπου  $76$  Kg  $P_2O_5$  ή  $33$  Kg P/ha/έτος και η εισροή καδμίου στους πειραματικούς που δέχτηκαν τη φωσφορική λίπανση εκτιμήθηκε στα  $2$  g Cd/ha/έτος (Jones et al., 1987).

Το ποσό του καδμίου που εισήχθη στο έδαφος με τη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων τα τελευταία  $10$  χρόνια εκτιμάται για την Αγγλία στα  $4,3$  g/ha/έτος (Hutton and Symon, 1986) και για τη Δυτ. Γερμανία στα  $3,5$  g/ha/έτος. Οι Nriagu and Pacyna (1988), χρησιμοποιώντας το ποσό των  $0,2 - 15$  mg/Kg ως μέση περιεκτικότητα των φωσφορικών λιπασμάτων σε κάδμιο, εκτίμησαν την παγκόσμια εισροή καδμίου στο έδαφος από την χρήση όλων των τύπων φωσφορικών λιπασμάτων στους  $30 - 250$  tn Cd/έτος. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η ανάλογη εισροή υπολογίζεται σε  $300$  tn Cd/έτος, ενώ αναμένονταν το  $2000$  να φτάσει τους  $346$  tn Cd/έτος.



Η σημαντική αυτή επιβάρυνση που προέρχεται από τη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων έχει οδηγήσει τους παρασκευαστές των φωσφορικών σε αλλαγή των πηγών των φωσφοριτών με επιλογή εκείνων που έχουν και την μικρότερη περιεκτικότητα σε κάδμιο.

#### 2.4.3.4.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Όπως είδαμε, το Cd μαζί με το Br, Pb και το Se έχει το μεγαλύτερο παράγοντα εμπλουτισμού  $E' = 500 - 5000$  (Cawse 30), γεγονός που αποδεικνύει ότι η ατμόσφαιρα αποτελεί μια πολύ σημαντική πηγή για το στοιχείο αυτό.

Οι συνολικές εισροές καδμίου από τη βροχή και την ατμοσφαιρική εναπόθεση κυμαίνονται από 2,6 έως και 19 g/ha/έτος σε αγροτικές περιοχές με πιο αντιπροσωπευτική τιμή 3 g/ha/έτος, για την Ευρωπαϊκή Ένωση (Hutton, M., 1982).

Οι τιμές παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία, γεγονός που αποδεικνύει ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση έχει άμεση σχέση με την απόσταση από συγκεκριμένες πηγές εκπομπής (Jones, K C., Symon, KC. and Johnston, A E., 1987). Έτσι, στην Ιρλανδία εισρέουν 0,06 g/ha/έτος, στη Ν. Υόρκη 44,4 g/ha/έτος και στην Αγγλία στην πόλη Anonmouth κοντά σε ένα μεγάλο ορυχείο Pb - Zn 135,6 g/ha/έτος (Willaims, C.R. και Harrison, R.M., 1984).

Ερευνώντας τον κύκλο των βαρέων μετάλλων σε ένα απομακρυσμένο δασικό τοπίο στην Κεντρική Γερμανία, οι Heinrichs and Mayer (1980) παρατήρησαν ότι η ετήσια εισροή μετάλλων υπερβαίνει κατά πολύ τιμές από άλλες περιοχές, οι οποίες δεν επηρεάζονται από εντοπισμένες πηγές ρύπανσης. Η ασυνήθιστη αυτή παρατήρηση επεξηγήθηκε πολύ καλά για το κάδμιο και τον μόλυβδο ( 35 και 1890 g/ha/έτος), ως αποτέλεσμα της μεταφοράς των σωματιδίων των βαρέων μετάλλων (tailings) σε μεγάλες αποστάσεις και όχι εξαιτίας φυσικών εκπομπών.

Οι E. Saur and C. Juste ( 1994) αναφέρουν ότι τα ποσά καδμίου στους επιφανειακούς ορίζοντες των εδαφικών δειγμάτων, που προέρχονται από την ατμοσφαιρική μεταφορά μέσω μεγάλων αποστάσεων των σωματιδίων κυμαίνονται στα 0,6 Kg/ha.

Οι Jones and Johnston (1989) αναφέρουν ότι παρατηρήθηκε αύξηση του καδμίου στον καλλιεργήσιμο ορίζοντα του εδάφους ( 0-23 cm) κατά 27 -

55% από το 1860, σε ορισμένους πειραματικούς αγρούς στον Πειραματικό Σταθμό του Rothamsted, σε μια ημιαγροτική τοποθεσία στη Δυτ. Αγγλία, εξαιτίας της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Η συγκέντρωση καδμίου στον αρόσιμο ορίζοντα αυξήθηκε από 0,7 - 1,9 g/Kg/έτος, ποσό που ισοδυναμεί με μια αλλαγή, όσον αφορά την συνολική ποσότητα του καδμίου στο έδαφος από 1,9 - 5,4 μg/ha/έτος.

Οι Nriagu and Pacyna (1988) εκτιμούν ότι η παγκόσμια ατμοσφαιρική εναπόθεση του καδμίου στα εδάφη το 1988 κυμαινόταν μεταξύ 2200 - 8400 tn Cd/έτος, ενώ για την Ευρώπη και την Αμερική κυμαίνονται από < 0,2 μέχρι 978 g/ha/έτος με τις μεγαλύτερες τιμές για την Ευρώπη (Sposito and Page 1984).

Τέλος, στην Αμερική εκτιμήθηκε η αύξηση του Cd στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους (0-15 cm) ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ως < 0,089 μg/Kg/έτος στις αγροτικές περιοχές, 29 μg/Kg/έτος στις βιομηχανικές και 0,98 μg/Kg/έτος στις αστικές (Sposito and Page 1984).

#### **2.4.3.4.3 ΟΡΥΧΕΙΑ - ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ**

Η πιθανότητα ρύπανσης του εδάφους κοντά σε μεταλλεία - ορυχεία είναι γνωστή εδώ και αρκετές δεκαετίες (Haywood, 1907; Harkins and Swain, 1908). Εδάφη και φυτά, που αναπτύσσονται κοντά σε τέτοιες περιοχές, δείχνουν να περιέχουν υψηλές τιμές βαρέων μετάλλων. (Johnston and Proctor, 1977; Karataglis et al., 1986).

Σε έρευνα που έγινε γύρω από δύο ιστορικά ορυχεία Pb - Zn στην Αγγλία βρέθηκε ότι τα σωματίδια που προέρχονται από τα ορυχεία και μεταφέρονται μέσω του αέρα, επιβαρύνουν το έδαφος σε απόσταση 300 m από τους σωρούς των σωματιδίων με 3,3 Kg Cd/έτος (Merington and Alloway, 1994). Οι Davis and Roberts (1975) αναφέρουν ότι το συνολικό ποσό καδμίου στο έδαφος κοντά σε ορυχεία Pb - Zn εκτιμάται πάνω από 540 mg/Kg. Επίσης, υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου (665 μg/g) παρατηρήθηκαν στην Ιταλία σε δείγματα εδάφους σε μια περιοχή ορυχείων στη Σαρδηνία (Leita L. et al., 1989).

Οι Wu et al., (1991) δίνουν τις συγκεντρώσεις καδμίου (mg/Kg) από εδάφη που συλλέχθηκαν κοντά σε δύο ορυχεία Pb - Zinc (Qinngchengzi Pb -

Zn ορυχείο και Chaihe Pb - Zn ορυχείο) κατατάσσοντας τις τιμές σε 4 κατηγορίες όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα

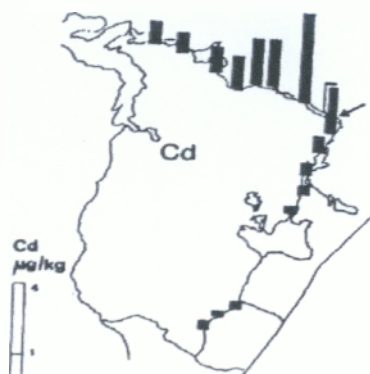
**Πίνακας 24:** Συγκεντρώσεις καδμίου (mg/Kg) από εδάφη που συλλέχθηκαν κοντά σε δύο ορυχεία Pb - Zinc ( Qinnqchengzi Pb - Zn ορυχείο και Chaihe Pb - Zn ορυχείο) κατατάσσοντας τις τιμές σε 4 κατηγορίες (Wu et al., 1991).

Κατηγορία	Qingchenzi	Chaine
Μάρτυρας	0,145	0,129
Μεταβατική -Ζώνη	0,522	0,333
Ανώμαλη ζώνη	1,03	0,546
Νέο - ανώμαλη	2,40	1,32

Στο παρακάτω γράφημα εμφανίζεται η κατανομή του Cd γύρω από ένα μεταλλείο χαλκού (η θέση του μεταλλείου σημειώνεται με βέλος).

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καδμίου στα επιφανειακά εδαφικά δείγματα εμφανίζονται στην κατεύθυνση του επικρατέστερου ανέμου. Οι συγκεντρώσεις μειώνονται με την απόσταση από το μεταλλείο, ανιχνεύονται όμως και σε απόσταση 27 χιλιομέτρων απ' αυτό στην κατεύθυνση πάντα του επικρατέστερου ανέμου (Lobersli, E.M και Steinnes, E., 1988).

**Γράφημα 13:** Κατανομή του Cd γύρω από ένα μεταλλείο χαλκού (η θέση του μεταλλείου σημειώνεται με βέλος) (Lobersli, E.M και Steinnes, E., 1988).



## 2.5 ΠΟΩΔΗ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΧΛΟΕΣ

Πολλοί τα χρησιμοποιούν ως βιοδείκτες λόγω της ικανότητας συγκέντρωσης υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Επίσης είναι ευρείας διάδοσης δίνοντας την δυνατότητα συγκρίσεων σε διαφορετικές περιοχές. Κονάcs (1992b). Η αξιολόγηση των παραπάνω φυτών ως βιοσυσσωρευτές μπορεί να γίνει μέσω του εξής τύπου:

$$AAF (m^3g^{-1}) = PAc (mg g^{-1} \text{ dry weight})/CA (mg m^{-3})$$

Όπου: PAc = Atmospheric contribution of the metal in Plants

CA = Concentration of the metal in the Atmosphere.

## 2.6 ΔΕΝΔΡΑ ΚΑΙ ΘΑΜΝΟΙ

Χρησιμοποιούνται κωνοφόρα και φυλλοβόλα. Σε πολλές περιπτώσεις οι ετήσιοι κύκλοι είναι ενδεικτικοί της ρύπανσης. Τα κωνοφόρα θεωρούνται καλύτεροι χρονικοί βιοδείκτες της περιβαλλοντικής ρύπανσης καθώς το είδος του ξύλου τους εμποδίζει τη μεταφορά των ρύπων μεταξύ των ετήσιων δακτυλίων (Zayed et al., 1991).

Πλατύφυλλα είδη που θεωρούνται ευαίσθητα στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα είναι:

*Betula pendula*, *Fraxinus excelsior*, *Sorbus aucuparia*, *Tilia cordata* και *Malus domestica* (Kovács, 1992c). Ως βιο-συσσωρευτές μπορούν να θεωρηθούν και είδη όπως : *Ailanthus glandulosa*, *Celtis occidentalis*, *Salix alba*, *Tilia tomentosa*, *Sambucus nigra*, *Quercus robur* και *Fagus silvatica* (Kovács, 1992c). Το *Populus nigra* sp. *Italica* συνίσταται ιδιαίτερος ως βιοδείκτης βαρέων μετάλλων σε όλη την Ευρώπη (Kovács, 1992c). μεταξύ των πολλών πλεονεκτημάτων του το είδος αυτό είναι γενετικά ομοιογενές, εύκολα αναγνωρίσιμο, και παντού εξαπλωμένο. Η *Robinia pseudoacacia* έχει επίσης προταθεί ως δείκτης βαρέων μετάλλων π.χ. στην Ουγγαρία. (Kovács, 1992c).

### **2.6.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΠΟΘΕΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

Σε έρευνες εθνικού επιπέδου αποφεύγεται η λήψη δειγμάτων σε σημεία κοντά στις πηγές ρύπανσης π.χ. στην Πολωνία από τους Dmuchowski and Bytnerowicz (1995) επιλέχθηκαν σημεία 2 Km μακριά από τις άμεσες εκπομπές ρύπων και τουλάχιστον 300μ από τους δρόμους ταχείας κυκλοφορίας.

### **2.6.2 ΠΕΡΙΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

Για αξιόπιστα συγκριτικά αποτελέσματα τα δείγματα πένονται την ίδια εποχή για να μειωθεί η παραλλακτικότητα. Η χημική σύσταση των φύλλων μεταβάλλεται με τις εποχές και με τις βροχοπτώσεις (Taylor et al., 1990). Αυτό είναι σημαντικό όταν δειγματίζουμε ετήσια φυτά ή φυλλοβόλα δένδρα.

Οι καθιερωμένες δειγματοληψίες βαρέων μετάλλων στις λεύκες στην Κεντρική Ευρώπη γίνεται τον Αύγουστο. Για τα περισσότερα φυλλοβόλα σε αυτή την εποχή του χρόνου παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι Sawidis et al. (1995) βρήκαν υψηλότερες μέσες τιμές συγκέντρωσης Cu και Zn στα φύλλα το φθινόπωρο παρά την άνοιξη σε διάφορα είδη δένδρων. Μόνο στο αιθαλές λιγούστρο όπου ελέγχθηκε σε 2 ετών φύλλα βρέθηκαν ελάχιστες εποχικές διαφορές.

### **2.6.3 ΤΜΗΜΑΤΑ ΦΥΤΩΝ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Τα δείγματα πρέπει να είναι «τυποποιημένα» δηλαδή να παίρνονται από τα ίδια τμήματα των φυτών, σε συγκεκριμένο ύψος από τα ίδια είδη φυτών με παρόμοιο ύψος. Τα μέρη του φυτού παρουσιάζουν διαφορές στη συγκέντρωση των ρύπων. Στα ποώδη για παράδειγμα οι ρίζες και τα φύλλα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από τους καρπούς και τους μίσχους.

(Kovács, 1992b; Csintalan and Tuba, 1992). Η χημική σύσταση δεν εξαρτάται μόνο από την ηλικία του φυτού αλλά και από την ηλικία των φύλλων του. Βελόνες ηλικίας δύο ετών από βαλσαμόδενδρο και ερυθρελάτη περιείχαν σαφώς υψηλότερα επίπεδα Hg από τις αντίστοιχες ενός έτους στο Οντάριο του Καναδά. (Rasmussen et al., 1991).

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα φύλλα βρέθηκαν τριπλάσιες από αυτές των κλώνων τους. (Rasmussen et al., 1991).

Ο φλοιός των δένδρων εκτίθεται απευθείας στους ατμοσφαιρικούς ρύπους ή επιβαρύνεται από αυτούς μέσω της κυκλοφορίας του φυτού. Οι (Kuik and Wolterbeek, 1994) θεωρούν ότι η δειγματοληψία των φλοιών των δένδρων είναι ευκολότερη και συντομότερη από αυτή των λειχήνων και των βρύων. Επίσης η λεπτή δειγματοληψία φλοιού δεν βλάπτει τα δένδρα (Poikolainen, 1997).

## **2.7 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ**

### **2.7.1 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΡΑΗ)**

Εκπέμπονται πρωταρχικά από ατελείς καύσεις προϊόντων όπως κινητήρες εσωτερικής καύσης και καυστήρες. Εισέρχονται στο περιβάλλον και από τις αποπλύσεις των ασφάλτινων επιφανειών και της πίσσας. Στον ανθρώπινο οργανισμό εισέρχονται μέσω της αναπνοής, των τροφών και του δέρματος. Η καρκινογενετική δράση των ουσιών αυτών είναι σημαντικότερη για τους ανθρώπινους οργανισμούς. (π.χ. BaP)

### **2.7.2 ΠΟΛΥΧΛΩΡΟΔΙΦΕΝΥΛΙΑ PCB ΚΑΙ ΟΙ ΔΙΟΞΙΝΕΣ (PCDD, PCDF)**

Πολυχλωροδιφενύλια PCB, και οι διοξίνες (PCDD, PCDF) είναι επίσης προϊόντα παραγόμενα στο αστικό περιβάλλον, προέρχονται από χημικές διεργασίες, εισβάλλουν στην τροφική αλυσίδα, είναι ισχυρώς καρκινογόνα και επηρεάζουν κυρίως τους ανθρώπους.

Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται επίσης και για την μελέτη της επίδρασης των πτητικών χλωριωμένων υδρογονανθράκων



## 2.8 ΑΕΡΙΟΙ ΤΥΠΟΙ

Γενικώς, τα ευαίσθητα είδη είναι καλύτεροι βιοδείκτες ενώ τα ανθεκτικά είναι καλύτεροι βιο-συσσωρευτές. Ο Agrawal et al. 1991, χρησιμοποίησε τον δείκτη ατμοσφαιρικής ρύπανσης APTI για να εξετάσει την ευαισθησία ενός αριθμού φυτών που αναπτύσσονται σε αστικές – βιομηχανικές περιοχές της Ινδίας. Ο δείκτης αυτός συνυπολογίζει παράγοντες όπως η ολική χλωροφύλλη, το ασκορβικό οξύ, το pH των φύλλων και η σχετική περιεκτικότητα σε νερό. Τα φυτά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ευαισθησίας:

- APTI  $\leq$  10, ευαίσθητο
- APTI 10-16, μέτρια ευαίσθητο
- APTI  $\geq$  17, ανθεκτικό

Βρέθηκε ότι τα φυτά που κατατάχθηκαν ως ευαίσθητα στο SO<sub>2</sub> κάτω από εργαστηριακές συνθήκες ήταν επίσης τα πιο ευαίσθητα σε συνθήκες αγρού βάσει του δείκτη APTI.

### 2.8.1 ΠΟΩΔΗ ΦΥΤΑ

Βρέθηκε ότι τα νεότερα φύλλα πετούνιας είναι ιδιαίτερος αποτελεσματικοί βιοδείκτες ρύπανσης από SO<sub>2</sub>. Το *Gladiolus gadavenis* είναι εξαιρετικός βιοδείκτης έχοντας σημάδια από φθοριούχες ενώσεις.

### 2.8.2 ΔΕΝΔΡΑ

Το φύλλωμα των δένδρων αντανakλά την ποιότητα του αέρα σε σχετικά σύντομο διάστημα: 2-3 χρόνια. Αντιθέτως, οι επιπτώσεις σε ομάδες δένδρων (δενδροστοιχίες ή δάση) παρατηρούνται σε σαφώς μεγαλύτερο χρονικό ορίζοντα. Προτιμότεροι δείκτες είναι τα κωνοφόρα λόγω τόσο της συνεχούς έκθεσης καθ' όλη τη διάρκεια του έτους στους ρύπους όσο και της μακροβιότητας τους καθώς και της ανταπόκρισης τους σε χαμηλά επίπεδα ρύπανσης.

Επιλογή έκτασης ελέγχου

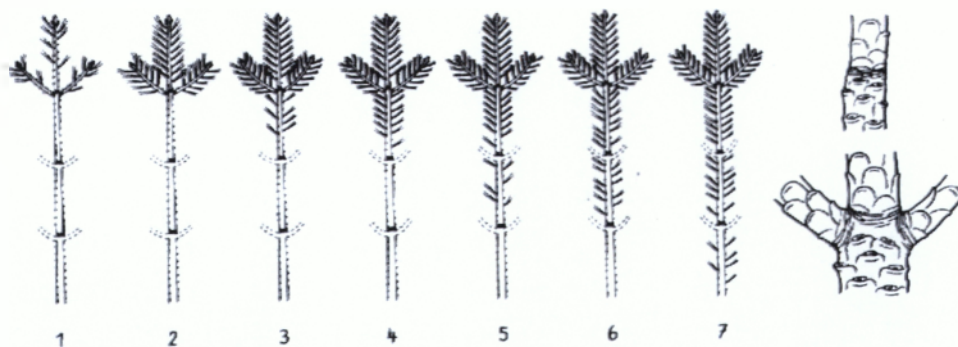
Για τις δασικές μελέτες για την Ευρώπη επιλέγονται εκτάσεις εμβαδού 16x16Km, σε εθνικά επίπεδα η έκταση μπορεί να είναι μικρότερη.

### 2.8.3 SO<sub>2</sub>

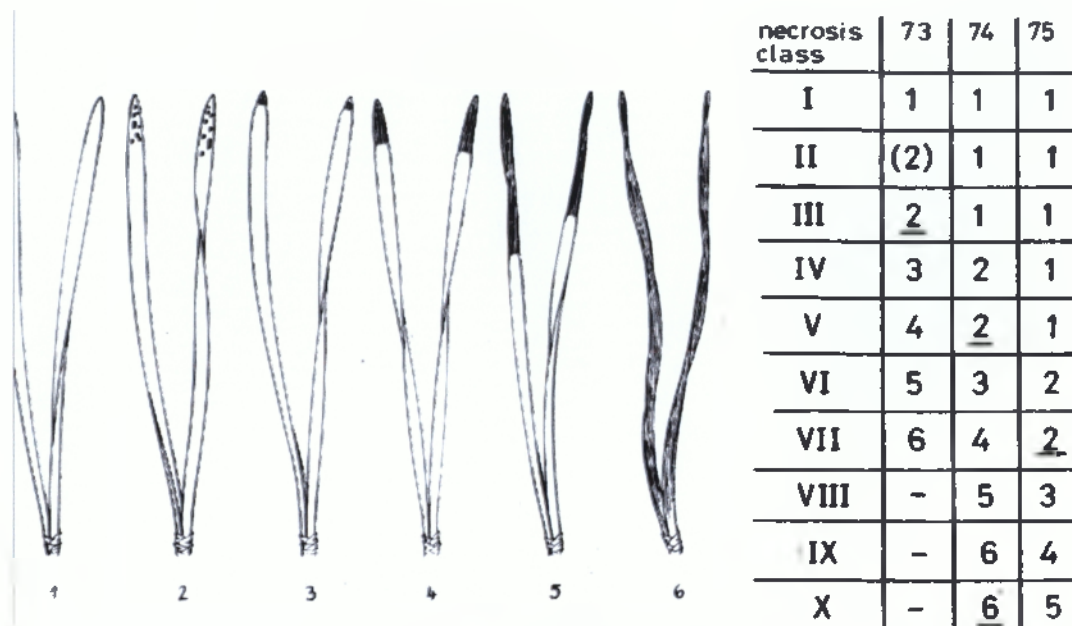
Εισέρχεται στα φυτά ως αέριο ή ως υδατικό διάλυμα δημιουργώντας οξέα τα οποία εισέρχονται στο έδαφος προκαλώντας έμμεσες ζημιές όπως τροφοπενίες και δραστική μείωση του pH. Τα φυτοτοξικά όρια των άμεσων επιπλοκών είναι σαφώς χαμηλότερα από τα τοξικά όρια για τα ζώα και τον άνθρωπο. Οι υψηλές συγκεντρώσεις βλάπτουν κυρίως κωνοφόρα προκαλώντας γενικευμένες χλωρώσεις, νεκρώσεις, παρεμπόδιση ανάπτυξης και μείωση της ικανότητας αναπαραγωγής.

Καλός βιοδείκτης και συσσωρευτής είναι το πεύκο γιατί είναι αειθαλές άρα εκτεθειμένο καθ' όλη τη διάρκεια του έτους στους ρύπους, με χαρακτηριστικά συμπτώματα. Είναι πολύ καλύτερος δείκτης συγκρινόμενος με την σίκαλη (που θεωρείται επίσης καλός δείκτης) η οποία έχει ανάπτυξη 14 ημερών και δεν μετράει τη ρύπανση το χειμώνα.

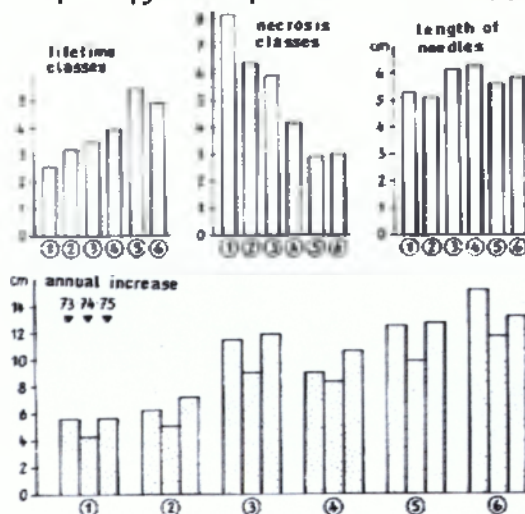
Έρευνες στη μορφολογία του *Pinus silvestris* που μεγαλώνει σε διάφορες ζώνες ρύπανσης έδειξαν μεγάλη διαφοροποίηση ως προς τη διάρκεια ζωής των πευκοβελόνων. Στις ζώνες που υπόκεινται σε χαμηλές συγκεντρώσεις του SO<sub>2</sub> οι βελόνες φτάνουν την ηλικία των 4 χρόνων ενώ η διάρκεια ζωής των πευκοβελόνων στις ζώνες που είναι αρκετά επιβαρημένες από SO<sub>2</sub> μειώνεται στον 1 χρόνο.



Κλάσεις ανάπτυξης πευκοβελόνων του *Pinus silvestris*



Κλάσεις νέκρωσης πευκοβελόνων του *Pinus silvestris*



Διαγράμματα κλάσεων ανάπτυξης, νέκρωσης, μήκους βελόνων και κλαριών σε διαφορετικές ζώνες ρύπανσης ανά έτος

Από τα αποτελέσματα και τις εικόνες φαίνεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ζωνών ρύπανσης, της διάρκειας ζωής και της νέκρωσης των φύλλων (Schubert R., 1981).

Νεαρά, πλήρως ανεπτυγμένα φύλλα είναι πιο ευαίσθητα από τα πιο ηλικιωμένα και γενικώς νεαρότερα φυτά είναι πιο ευαίσθητα από τα γηραιότερα. Η ξηρασία, οι χαμηλές θερμοκρασίες και οι τροφοπενίες N, S, P μειώνουν την ευαισθησία σε αντίθεση με την υψηλή σχετική υγρασία, οι άνεμοι, και οι τροφοπενίες K και Ca την αυξάνουν. (Taylor et al 1990).

### 2.8.3.1 ΟΡΑΤΑ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ

Η αποφύλλωση και οι μεταχρωματισμοί είναι οι κύριοι παράμετροι της υγείας της κόμης. Η αποφύλλωση αποτιμάται σε στάδια 5-10% σε σχέση με τα φυτά αναφοράς.

Στα κωνοφόρα παρατηρήθηκαν χλωρώσεις στα νεαρά φύλλα και μειωμένη ανάπτυξη. Οι μεσαίας ηλικίας πευκοβελόνες εμφανίζουν αρχικώς κίτρινο μεταχρωματισμό, μετά καφε-κόκκινο που οδηγεί σε νέκρωση. Η νέκρωση παρουσιάζεται συνήθως πρώτα στην άκρη των βελόνων αν και στο άγριο πεύκο όπως και στην ερυθρελάτη οι άκρες δεν είναι τα πιο ευαίσθητα μέρη του φύλλου. Οι πτώση των ώριμων βελόνων στο έλατο είναι συχνά η άμεση επίδραση αν και χρειάζονται αρκετοί μήνες έκθεσης στο ρύπο. Επίσης παρατηρούνται αποχρωματισμοί των μίσχων σε νεαρά βλαστάρια.

Το άγριο πεύκο είναι ιδιαίτερος ευαίσθητο στο SO<sub>2</sub>. Οι Taylor et al. (1990) ανέφεραν και δερματώσεις φύλλων σε πλατύφυλλα δένδρα και θάμνους καθώς και ακανόνιστες μεσονευρίες νεκρώσεις και φυλλόπτωσηση.

Ο μεταχρωματισμός υπολογίζεται επίσης σε σύστημα 5 τάξεων.

Λαμβάνοντας υπόψη όσο περισσότερες παραμέτρους ήταν δυνατόν, διεθνείς 11ετείς έρευνες έδειξαν επιδείνωση της υγείας των δένδρων ιδιαίτερος στην κεντρική Ευρώπη.

Κατηγορίες αποφύλλωσης και μεταχρωματισμών βάσει ταξινομικού συστήματος των Η. Εθνών και της Ε.Ε. (Lorenz et al., 1997)

Κλάση αποφύλλωσης	Απώλειες φύλλων	Εκτίμηση βαθμού αποφύλλωσης
0	Έως 10%	Ασήμαντη
1	>10-25%	Ελαφρά(στάδιο συναγερμού)
2	>25-60%	Μέτρια
3	>60-<100%	Σοβαρή
4	100%	Ολοσχερής

Κλάση αποχρωματισμού	Ποσοστό αποχρωματισμού	Εκτίμηση αποχρωματισμού
0	Έως 10%	Ασήμαντος
1	>10-25%	Ελαφρός
2	>25-60%	Μέτριος
3	>60-<100%	Σοβαρός
4		Ολοσχερής

Τα χαρακτηριστικότερα συμπτώματα φάνηκαν σε εργασίες που έγιναν σε βιομηχανικές περιοχές. Στα ποώδη φυτά σε ποσότητες μεγαλύτερες του 1ppm ( $\text{SO}_2 > 1 \text{ ppm}$ ) βρέθηκαν νεκρώσεις της πάνω και της κάτω επιφάνειας των φύλλων, στις κορυφές τους, στο περίγραμμά τους και ανάμεσα στα νεύρα. Επίσης οι ιστοί γύρω από τα στομάτια συχνά αποσυντίθενται. Κονάcs (1992b). Οι Taylor et al. (1990) ανέφεραν και συμπτώματα όπως μουλιασμένα φύλλα και χαρακτηριστικές νεκρώσεις χρώματος ανοιχτού καφέ στον ασφόνδελο, γκρι στα γεράνια και μαύρα στα φασόλια. Το κριθάρι, η φτέρη και το τριφύλλι θεωρήθηκαν φυτά ιδιαίτεως ευαίσθητα στο  $\text{SO}_2$ .

Χαρακτηριστικές καφε-πορτοκαλί νεκρώσεις παρατηρήθηκαν στη κιτριά, στην οξιά και στη λεπτοκαρυδιά και μαύρες νεκρώσεις σε αχλαδιές. Συστροφή, ζάρωμα και παραμόρφωση των φύλλων παρατηρήθηκε στον σφένδαμο και τη σημύδα (*Betula pendula*). Jäger (1980) Κονάcs (1992c). μείωση της ανάπτυξης των ετήσιων βλαστών έχει επίσης παρατηρηθεί από τον Κονάcs (1992α).

### 2.8.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Έχει παρατηρηθεί άμεση επίδραση στη φωτοσύνθεση, στη συμπεριφορά των στοματίων (άνοιγμα ή κλείσιμο) Csintalan and Tuba (1992) and Saxe (1996), στο μεταβολισμό των χλωροπλαστών (Veeranjaneyulu et al., 1990), στα επίπεδα της συνολικής χλωροφύλλης Agrawal et al. (1991),

στους μεταβολίτες (ATP, ADP πολυζαχαρίτες κ.α. Saxe (1996), Lavola (1995), στην ενζυμική δραστηριότητα (Godbold et al., 1993), στην ανάπτυξη και λειτουργία των ριζών Richards (1989).

## 2.9 ΦΘΟΡΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Από τις φθοριούχες ενώσεις ο σπουδαιότερος ρύπος είναι το HF. Απελευθερώνεται από τη βιομηχανική δραστηριότητα, από την καύση σκουπιδιών και την παραγωγή των ορυκτών καυσίμων. Το HF προκαλεί νεκρώσεις στην περιφέρεια και στις άκρες των φύλλων. Συσσωρεύεται πιο εύκολα από τους άλλους αέριους ρύπους στους ιστούς με αποτέλεσμα να έχουμε ορατά συμπτώματα στις άκρες και τα περιθώρια των φύλλων που επεκτείνονται σε μεσονεύριες νεκρώσεις ή ακόμα και στην ολική φυλλική επιφάνεια. Υπόλευκες νεκρώσεις παρατηρήθηκαν στη τομάτα, στο σιτάρι και τη βρώμη και μαύρες στη ντάλια. Ακραίες νεκρώσεις παρατηρήθηκαν στα άγανα και στα βράκτεια ενώ περιφερειακές παρατηρήθηκαν στα σέπαλα και στα πέταλα. Kovács (1992b) and Taylor et al. (1990). Χαρακτηριστικό είναι ότι διαφορετικές ποικιλίες του ίδιου είδους φυτού αντιδρούν τελείως διαφορετικά σε αυτόν το ρύπο π.χ. γλαδίολος (ανάλογα με το χρώμα των ανθέων) και τομάτα.

Κατάταξη βλαβών λόγω ρύπανσης με φθόριο, σε αμπελόφυλλα  
(Arndt et al., 1984)

Κλάση βλάβης	Συμπτώματα
Μη ορατή	1 στα 10 φύλλα με ελαφρά ακραία νέκρωση και νεκρωτικές κηλίδες Καμία μεταβολή στο ρυθμό ανάπτυξης
Μικρή	1 στα 5 φύλλα με αναγνωρίσιμη νέκρωση Νεκρωτική κηλίδα 2 - 3 cm <sup>2</sup> Φυσιολογική ανάπτυξη μασχαλαίων βλαστών



Μέτρια	1 στα 2 φύλλα είναι νεκρωτικό Η συνολική ανάπτυξη του φυτού είναι μειωμένη
Εκτεταμένη	Η ενεργή επιφάνεια των φύλλων είναι μειωμένη Όλη η περιφέρεια των φύλλων είναι νεκρωτική Μικροί έλικες
Πολύ εκτεταμένη	Κάθε φύλλο έχει βλάβες Φυλλόπτωση Κατσιασμένοι έλικες
Ολοκληρωτική	>80% των φύλλων με συνολική νέκρωση Απώλεια μασχαλιαίων βλαστών και ελίκων Συνολική καθήλωση της ανάπτυξης

Στα κωνοφόρα η χλώρωση των νεαρών βελόνων είναι συνηθισμένο σύμπτωμα που ακολουθείται από κόκκινο-καφέ μεταχρωματισμό. Κάψιμο της κορυφής μπορεί να οδηγήσει στην ολική καταστροφή της βελόνας. Συχνά οι νεκρώσεις εμφανίζονται ως ευδιάκριτες κόκκινο-πορφυρές λωρίδες. Ανάλογοι σχήματος είναι και οι καφεκόκκινες νεκρώσεις στα φυλλοβόλα και τους θάμνους. Παρατηρήθηκαν και νεκρώσεις στους καρπούς.

Η φωτοσύνθεση όπως και η δραστηριότητα των στοματίων μειώνονται ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις HF γεγονός που βοηθά στην γρήγορη ανίχνευσή του σε σχέση με τους άλλους αέριους ρύπους. (Csintalan and Tuba, 1992).

## 2.10 ΝΙΤΡΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ

Λόγω της κινητικότητας αυτών των ουσιών μέσα στα φυτά είναι δύσκολο κάποια συμπτώματα να αποδοθούν στη ρύπανση (Saxe, 1996). Ωστόσο μερικά είδη φυτών αναφέρονται ως ιδιαίτερα ευαίσθητα στα NO<sub>x</sub> Κονάcs (1992b), όπως είναι τα φασόλια ή το μπιζέλι και ιδιαίτερα τα νεαρά φύλλα τους. Η υψηλή σχετική υγρασία και η τροφοπενία N αυξάνει την

ευαισθησία αυτών των φυτών σε σχέση με την ξηρασία και την επάρκεια σε N όπου η ευαισθησία τους μειώνεται. Η συγκέντρωση νιτρικών προκαλεί την εμφάνιση μουλιασμένων φύλλων που ακολουθείται από νέκρωση στα ποώδη, καθώς και γυάλισμα φύλλων στο λάχανο, στο σπανάκι και τη χλόη. Νεκρωτικές ρίγες και μεσονεύριες νεκρώσεις παρουσιάστηκαν και σε πλατύφυλλα και σε λεπτόφυλλα είδη. Πολλά ψυχανθή παρουσίασαν υπόλευκη νέκρωση ενώ άλλα είχαν κίτρινες πορτοκαλί και καφέ νεκρώσεις. Ακραίες νεκρώσεις παρατηρήθηκαν στα άγανα, τα βράκτεια και τα σέπταλα. Τα αμμωνιακά δίνουν ανάλογα αλλά πιο χαρακτηριστικά συμπτώματα: Στα κωνοφόρα παρατηρήθηκαν χλωρώσεις νεαρών φύλλων ακραία καψίματα, αποχρωματισμοί και ευδιάκριτες καφέ- κόκκινες ζώνες (σε ώριμες βελόνες) και άμεση αποφύλλωση σε ώριμες βελόνες ερυθρελάτης. Στα φυλλοβόλα και τους θάμνους παρατηρήθηκαν νεκρώσεις σχήματος ψαροκόκαλου σε ώριμα φύλλα οξιάς, λεπτοκαρυδιάς και μηλιάς. Κίτρινοι μεταχρωματισμοί λόγω αμμωνιακών ρύπων παρατηρήθηκαν στα φύλλα της μουριάς.

## 2.11 OZON O<sub>3</sub>

Το O<sub>3</sub> δε βιοσυσσωρεύεται αλλά ανιχνεύεται από τα ευαίσθητα φυτά. Τα πιο ορατά συμπτώματα παρατηρούνται στα καλλιεργούμενα ποώδη φυτά. Γενικά λευκές, υπόφαιες, γκριζο-κίτρινες, γκριζες και καφέ νεκρωτικές γραμμές στην επάνω επιφάνεια των φύλλων είναι τα τυπικά συμπτώματα της επίδρασης. Kονács (1992b). π.χ. στο φασόλι καφέ μεταχρωματισμός και χλώρωση των φύλλων, στην αγγουριά άσπρα στίγματα, στο κρεμμύδι λευκές κηλίδες και ακραία νέκρωση και στο σπανάκι γκριζες προς λευκές κηλίδες στα φύλλα. Στην ίδια εργασία συνοψίζονται και άλλα συμπτώματα σε πεύκα λόγω του O<sub>3</sub>. Η πυκνότητα της κόμης, η εξάπλωση των χλωρωτικών κηλίδων, η μείωση του μήκους και ο βαθμός συγκράτησης των βελόνων αποτελούν χρήσιμες παραμέτρους στον υπολογισμό των συνδυασμένων δεικτών.

Σε ενός χρόνου πευκοβελόνες παρατηρήθηκαν χλωρωτικές κηλίδες που εξελίχθηκαν σε ρόδινες και πορτοκαλο-κόκκινες ακραίες νεκρώσεις. Στη φλαμουριά και στον σφένδαμο παρατηρήθηκαν πορφυρά ή κόκκινα στίγματα στην πάνω επιφάνεια των φύλλων. Άλλα είδη όπως η κιτριά και η μηλιά

εμφάνισαν μπρούτζινες αποχρώσεις στα φύλλα ενώ η σημύδα εμφάνισε αποχρωματισμούς. Στην πασχαλιά παρατηρήθηκαν κατσάρωμα φύλλων και ξήρανση των άκρων. Επίσης πολλές φορές επηρεάζονται και οι καρποί και μπορεί να έχουμε πρόωρη καρπότητα π.χ. κίτριά.

### 2.11.1 BelW3

Η ποικιλία BelW3 του καπνού *Nicotiana tabacum* χρησιμοποιείται - λόγω του χαμηλότερου κόστους σε σχέση με τα άλλα μέσα- ως βιοδείκτης του όζοντος στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. (Verge, X., Charuis, A., Delroux, M., 2002).

Τα επίπεδα του όζοντος πάνω από τα οποία εμφανίζονται νεκρωτικές κηλίδες στα φύλλα της ποικιλίας αυτής είναι πολύ χαμηλά (30ppb για τα φυτά που εκτίθενται για 8h). Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την ευαισθησία είναι: η φωτοπερίοδος, η ένταση φωτισμού, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία ενώ βρέθηκε ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο ποσοστό νέκρωσης που προκαλείται και στο γινόμενο της ωριαίας συγκέντρωσης του όζοντος x του ωριαίου συντελεστή εξατμίσσης. (Verge, X., Charuis, A., Delroux, M., 2002).



Παράδειγμα νεκρώσεων σε φύλλα καπνού της ποικιλίας BelW3 (Verge, X., Charuis, A., Delroux, M., 2002)

## 2.11.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ O<sub>3</sub> ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Υπάρχουν πολλοί τρόποι υπολογισμού της ζημιάς που προκαλεί το O<sub>3</sub> στα φυτά-βιοδείκτες. Μια μέθοδος είναι να καταγραφεί η παρουσία και η απουσία σε ένα προκαθορισμένο αριθμό φυτών σε μία συγκεκριμένη περιοχή. Μια άλλη μέθοδος είναι να ποσοστωθεί το μέγεθος και η ένταση της ζημιάς στα φύλλα των φυτών σε % κλίμακα για να επιτευχθούν ακριβέστερες εκτιμήσεις. Αλλαγές στο λόγο των ζημιωμένων προς τα υγιή φυτά ή στο λόγο του ποσοστού και της έντασης της προσβολής μπορούν να παρέχουν ασφαλείς ενδείξεις αλλαγής της ποιότητας του αέρα και των προϋποθέσεων δημιουργίας και έντασης του φαινομένου της ρύπανσης από το O<sub>3</sub>. (Skelly, J. M. et al. 1987)



Ο υπολογισμός του δείκτη ζημιών φυλλώματος ανά φυτό γίνεται με τον παρακάτω τύπο:

$$FDI = \left[ \sum_{i=1}^N (\%LI_{eni} - \%LI_p) \right] / N$$

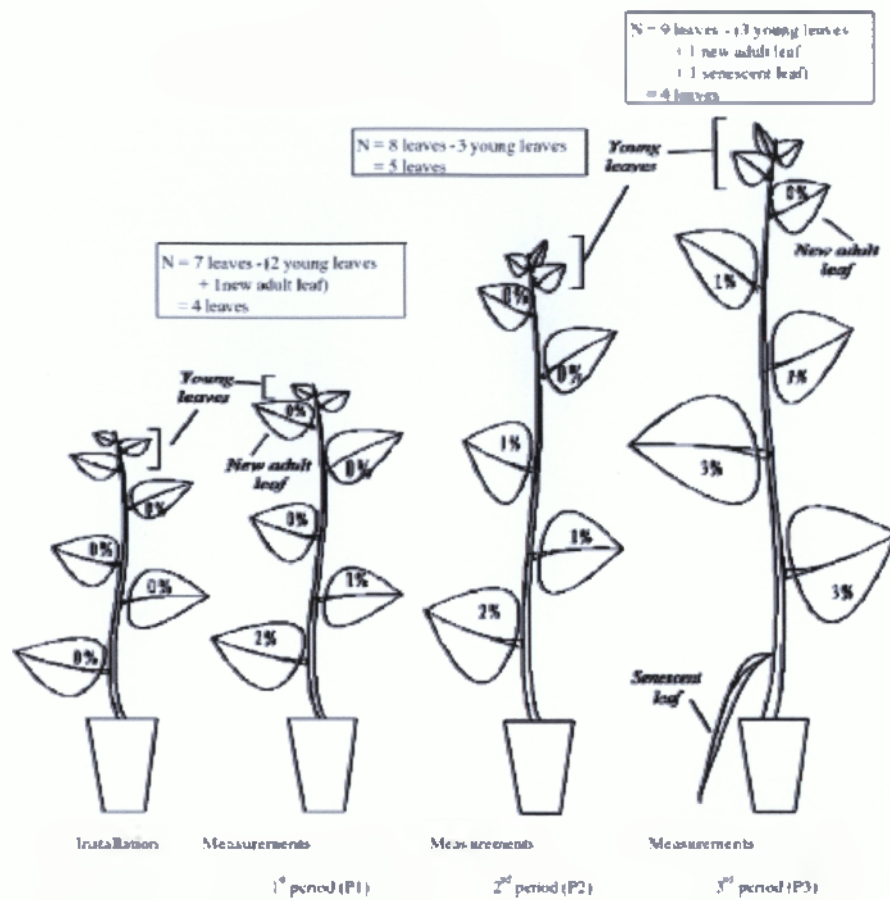
with:  $N = Nt - (Ny + Nna + Ns)$

όπου  $Nt$ =ο συνολικός αριθμός φύλλων ανά φυτό

$Nna$  = αριθμός νέων ενήλικων φύλλων

$Ny$ = αριθμός νέων φύλλων

$Ns$ = αριθμός γερασμένων φύλλων



$$FDI_{pl} \text{ calculation: } FDI_{pl} = \left[ \sum_{i=1}^N [k^i d_i] \right] / N$$

$$1^{st} \text{ period: } FDI_{pl} = \frac{(2 \cdot 0) + (1 \cdot 0) + (0 \cdot 0) + (0 \cdot 0)}{4} = 0.75\%$$

$$2^{nd} \text{ period: } FDI_{pl} = \frac{(2 \cdot 2) + (1 \cdot 1) + (1 \cdot 0) + (0 \cdot 0) + (0 \cdot 0)}{5} = 0.20\%$$

$$3^{rd} \text{ period: } FDI_{pl} = \frac{(3 \cdot 1) + (3 \cdot 1) + (1 \cdot 0) + (1 \cdot 0)}{4} = 1.50\%$$

Παράδειγμα υπολογισμού του δείκτη ζημιών φυλλώματος ανά φυτό. (Verge, X., Charpuis, A., Delproux, M.)



Οι λόγοι που κάνουν τον καπνό και ιδιαίτερος την ποικιλία Bel-W3 ως τον πιο διαδεδομένο βιοδείκτη του όζοντος είναι οι εξής: (Kovács, 1992b; Koppel and Sild, 1995)

- Τα φυτά είναι εύκολης και γρήγορης ανάπτυξης
- Είναι ιδιαίτερος ευπαθή στην ατμοσφαιρική ρύπανση
- Έχουν σχετικά ευδιάκριτα συμπτώματα στα οξείδια
- Έχουν χαρακτηριστικά συμπτώματα εύκολα αναγνωρίσιμα (π.χ. χαρακτηριστικά στίγματα)
- Η ευαισθησία των φύλλων εξαρτάται από την ηλικία τους. Έτσι οι νεότερες ζημιές μπορούν να διαχωριστούν από τις παλιότερες.
- Μπορεί να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός των ζημιών χρησιμοποιώντας δείκτες προσβολής του φυλλώματος. Leaf Injury Indices (LII) (Burton, 1986).

Ως μειονεκτήματα του καπνού αναφέρονται η ευαισθησία του στις εντομολογικές προσβολές και ασθένειες, όπως και το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μικρή περίοδο του έτους.

Συσχετισμός της επίδρασης του O<sub>3</sub> στον άνθρωπο και στον βιοδείκτη Bel-W3 (Kovács, 1992b)

Συγκέντρωση του O <sub>3</sub>	Επίδραση στην φυσιολογία των:	
	Ανθρώπων	Καπνού (Bel-W3)
0.13 - 0.23	Μειωμένες αθλητικές επιδόσεις (επίδραση στο αίμα)	Σε υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, παρουσιάζονται τα πρώτα στίγματα στα φύλλα
0.4 – 0.6	Το στόμα και ο λαιμός ξηραίνονται κατά την άθληση. Οι πόνοι στο στήθος αναπτύσσουν ασθματικά συμπτώματα	Επεκτείνονται οι κηλίδες στο 50% του φυλλώματος
> 0.7	Αναπνευστικά προβλήματα ακόμη και χωρίς σωματική καταπόνηση	Κηλίδες >90%
1 – 1.2	Πρόωρος θάνατος ασθενών και ηλικιωμένων ατόμων	Μαρασμός



### 2.11.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ O<sub>3</sub> ΣΕ ΔΑΣΙΚΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Ο Miller (1989) ανέφερε κοινά συμπτώματα από O<sub>3</sub> σε κωνοφόρα δάση των Η.Π.Α.:

- Έντονη πτώση παλαιών φύλλων
- Απογυμνωμένοι κλάδοι κοντά στον κορμό
- Λιγότερες και κοντύτερες βελόνες στα χαμηλότερα κλαδιά
- Εκφυλισμός της κόμης από μέσα προς τα έξω και από κάτω προς τα πάνω

Από τον Ιούλιο μέχρι τον Σεπτέμβρη τα ευαίσθητα φυτά στο O<sub>3</sub> εμφανίζουν ορατά συμπτώματα στην πάνω επιφάνεια των φύλλων, όπως μεταχρωματισμένα στίγματα. Ανάλογα με το είδος ο αποχρωματισμός ποικίλει από κόκκινο σε πορφυρό και καφέ. Παρατηρείται πρώιμη φυλλόπτωση. Εκτός των ορατών συμπτωμάτων μελέτες έδειξαν ότι τα φυτά που επηρεάζονται από το O<sub>3</sub> είναι μικρότερα και παράγουν λιγότερους σπόρους με μικρότερη βλαστικότητα και αναπαραγωγική ικανότητα. Τα φυτά αυτά είναι πιο ευπρόσβλητα από έντομα και ασθένειες.



Επίδραση του όζοντος σε φύλλα βατομουριάς

Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των βιοδεικτών στα συμπτώματα λόγω του O<sub>3</sub> έχουν σχέση με παράγοντες όπως η ηλικία του φυτού, το είδος ή ακόμη και η ποικιλία του φυτού, αλλά και οι συνθήκες ανάπτυξης όπως τη

διαφοροποίηση στην εδαφική υγρασία. Έτσι, μπορεί να βρεθούν φυτά χωρίς συμπτώματα δίπλα σε φυτά του ίδιου είδους με εντονότατα συμπτώματα.

#### 2.11.4 ΒΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΕΠΙΤΥΧΗΜΕΝΗ ΔΙΑΓΝΩΣΗ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΩΝ ΤΟΥ O<sub>3</sub> ΣΕ ΦΥΤΑ - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

- Ψάχνουμε για συμπτώματα από μέσα έως τέλη καλοκαιριού. Σε μεγαλύτερα υψόμετρα λόγω της πρώιμης φθινοπωρινής φυλλόπτωσης υπάρχει ο κίνδυνος σύγχυσης με τα συμπτώματα του O<sub>3</sub>
- Επιλέγουμε ξέφωτα πλήρους ηλιασμού, μακριά από δρόμους και γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος. Τέτοια μέρη μπορεί να είναι και παλιά λιβάδια ή πρόσφατα θερισμένες περιοχές.



Φυτά που πρέπει να ψάχνουμε είναι: βατομουριές (βέργες 2<sup>ου</sup> έτους), αγριοκερασιά Black cherry (*Prunus serotina*), γαλατσίδα Common milkweed (*Asclepias syriaca*), λεύκες, φλαμουριές κ.α.

- Διαλέγουμε περιοχές χωρίς πασιφανείς συνθήκες που θα μπορούσαν να προκαλέσουν παρόμοια συμπτώματα με αυτά του O<sub>3</sub> (όπως εφαρμογές ζιζανιοκτόνων και μηχανικές και φυσικές ζημιές).
- Κοιτάζουμε για συμπτώματα στα ώριμα φύλλα που βρίσκονται σε πλήρως ηλιαζόμενα σημεία τα φύλλα θα πρέπει να εκτεθούν στον ήλιο για να αποκαλύψουν τα συμπτώματα. Τα συμπτώματα θα πρέπει να φαίνονται στο μεγαλύτερο μέρος του φυτού που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία και όχι μεμονωμένα σε ένα ή δύο κλαδιά και λίγα φύλλα.

Είναι ευκολότερο οι δειγματοληψίες να γίνονται σε φυτά που τουλάχιστον το 25% του φυλλώματός τους είναι σε προσικό ύψος.



Φύλλα αγριοκερασιάς με συμπτώματα O3

Ψάχνουμε για στίγματα: τυπικό σύμπτωμα O3 σε μεσονεύριο διάστημα της πάνω επιφάνειας. Αποτελούν μεταχρωματισμούς μικρών ομάδων κυττάρων ανάμεσα στα φυλλικά νεύρα, που εμφανίζονται ως ομοιογενούς μεγέθους κόκκινες έως καφέ κηλίδες.



Φύλλα Λεύκας με μεσονεύριες κουκίδες

Το ίχνος του συμπτώματος, συνήθως, ΔΕΝ περνάει μέχρι την κάτω επιφάνεια του φύλλου. Εάν το ίχνος φτάνει μέχρι την κάτω πλευρά του φύλλου τότε πιθανότατα έχει προκληθεί από προσβολές εντόμων, ασθένειες, ή καιρικές συνθήκες.



Φύλλο φλαμουριάς με συμπτώματα μόνο στην επάνω επιφάνεια και όχι στην κάτω.

Τα παλαιότερα φύλλα δείχνουν τα συμπτώματα. Κανονικά θα πρέπει να παρατηρήσουμε μια αύξηση της έντασης των συμπτωμάτων από τα νεότερα στα παλαιότερα φύλλα.



Φύλλα γαλατσίδας (*Asclepias syriaca*) με έντονες ζημιές από  $O_3$  στα κατώτερα ωριμότερα φύλλα.

Αρκετές φορές τα νεαρά φύλλα μοιάζουν ηλιο-καμένα έχοντας μια συνολική κόκκινη εμφάνιση. Αυτό ΔΕΝ οφείλεται στο  $O_3$ .



Σκιαζόμενα τμήματα αλληλοκαλυπτόμενων φύλλων δεν εμφανίζουν ορατές ζημιές από το  $O_3$ . Εάν μετακινήσουμε φύλλο με συμπτώματα  $O_3$  που υπερκαλύπτει ένα άλλο φύλλο, ΔΕΝ θα πρέπει να βρούμε ζημιές στο κατώτερο φύλλο.



Απουσία συμπτωμάτων στο σκιαζόμενο τμήμα του εκτεθειμένου φύλλου

Τα φύλλα μπορεί να εμφανίσουν σημάδια πρώιμης γήρανσης. Μερικά φυτά αντιδρούν στο  $O_3$  ρίχνοντας τα προσβεβλημένα φύλλα τους. Ελέγχουμε το έδαφος κάτω από το φυτό για να επιβεβαιώσουμε εάν υπάρχουν προσβολές στα πεσμένα φύλλα.



Πρόωρη φυλλόπτωση λόγω του  $O_3$  στη χρυσόφυλλη Λεύκα

- Ελέγχουμε αν ταιριάζουν τα παραπάνω κριτήρια στο φυτό βιοδείκτης που έχουμε διαλέξει.

Λαμβάνουμε πάντα υπόψη τις τοπικές συνθήκες και του άλλους παράγοντες που θα μπορούσαν να προκαλέσουν παρόμοια συμπτώματα. Τότε μόνο μπορούμε με αρκετή σιγουριά να πούμε ότι παρατηρήσαμε ζημιές από  $O_3$  στα φυτά της περιοχής.



Φύλλα βατομουριάς με ζημιές από όζον.

### 3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση των ανωτέρων φυτών για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και την επόπτευση της ποιότητας του αέρα σε συγκεκριμένες περιοχές είναι μία μέθοδος που αποδεικνύεται όλο και πιο χρήσιμη αν σκεφτεί κανείς ότι τα φυτά – βιοδείκτες μπορούν με χαμηλό κόστος να λειτουργούν ασταμάτητα, ως συσκευές μέτρησης των ρύπων που δε «χαλάνε» και δε πεθαίνουν από αυτούς (όπως οι λειχήνες και τα βρύα – βιοδείκτες) και που δε χρειάζεται πάντα να μεταφερθούν στην υπό εξέταση περιοχή αλλά μπορεί να βρίσκονται εκεί δίνοντας άμεσα αποτελέσματα και μετρήσεις.

Περαιτέρω έρευνα χρειάζεται για την ανακάλυψη νέων βιοδεικτών-φυτών και για την ακριβέστερη συσχέτιση μεταξύ των φυτικών συμπτωμάτων και της ποιότητας του αέρα.



## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agrawal, M., Singh, S.K., Singh, J. and Rao, D.N. 1991 Biomonitoring of air pollution around urban and industrial sites. *Journal of Environmental Biology*, 12, 211.
- Arndt et al. 1984 cited by Kovács, M. (ed.) 1992. In: *Biological indicators in environmental protection*. Ellis Horwood, New York.
- Bache, C.A., Gutenmann, W.H., Rutzke, M., Chu, G., Elfving, D.C. and Lisk, D.J. 1991 Concentrations of metals in grasses in the vicinity of a municipal refuse incinerator. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 20, 4, 538-542.
- Burton, M.A.S. 1986 Biological monitoring of environmental contaminants (plants). MARC Report Number 32. Monitoring and Assessment Research Centre, King's College London, University of London.
- Csintalan, Z. and Tuba, Z. 1992 The effect of pollution on the physiological processes in plants. In: *Biological indicators in environmental protection*, Kovács, M. (ed.), Ellis Horwood, New York.
- Dmuchowski, W. and Bytnerowicz, A. 1995 Monitoring environmental-pollution in Poland by chemical-analysis of Scots Pine (*Pinus-Sylvestris* L.) needles. *Environmental Pollution*, 87, 1, 87-104.
- Ernst W.H.O., Monitoring of particulate pollutants. Monitoring of air pollutants by plants methods and problems. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Godbold, D.L., Feig, R., Cremer-Herms, A. and Huttermann, A. 1993 Determination of stress bioindicators in three Norway spruce stands in northern Germany. *Water, Air and Soil Pollution*, 66, 3-4, 231.
- Harrison, R.M. and Chirgawi, M.B. 1989 The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. I. Use of a filtered air growth cabinet. *Science of the Total Environment*, 83, 1-2, 13-34.
- Jäger E.J. 1980 cited by Kovács, M. (ed.) 1992. *Biological indicators in environmental protection*. Ellis Horwood, New York.
- Jager H.J., Steubing L., Review of indicator and accumulator plants proposed to be used for monitoring air pollutants. Monitoring of air pollutants by plants methods and problems. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Knabe W., Monitoring of air pollutants by wild life plants and plant exposure: Suitable bioindicators for different immissions types. Monitoring of air pollutants by plants methods and problems. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Koppel, A. and Sild, E. 1995 Bioindication of ozone in Estonia by using the tobacco variety Bel W3. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 3, 1515-1519.

- Kovács, M. (ed.) 1992a Biological indicators in environmental protection. Ellis Horwood, New York.
- Kovács, M. 1992b Herbaceous (flowering) plants. In: Biological indicators in environmental protection, Kovács, M. (ed.), Ellis Horwood, New York.
- Kovács, M. 1992c Trees as biological indicators. In: Biological indicators in environmental protection. Kovács, M. (ed.), Ellis Horwood, New York.
- Kuik, P. and Wolterbeek, H.T.H. 1994 Factor-analysis of trace-element data from tree-bark samples in the Netherlands. *Environmental Monitoring and Assessment*, 32, 3, 207-226.
- Lorenz, M., Augustin, S., Becher, G. and Förster, M. 1997 Forest condition in Europe, results of the 1996 crown condition survey. 1997 Technical Report, EC-UN ECE, Brussels, Geneva.
- Miller, P.R. 1989 Biomarkers for defining air pollution effects in western coniferous forests. In: Biologic markers of air pollution stress and damage in forests. Committee on biological markers of air pollution damage in trees, National Research Council, National Academy Press, Washington D.C.
- Pilegaard, K. and Johnsen, I. 1984 Heavy metal uptake from air and soil by transplanted plants of *Achillea millefolium* and *Hordeum vulgare*. Ramussen, L. (ed.), *Ecological Bulletins (NFR)* 36. (Ecotoxicology: 3rd Oikos conference), 97-102.
- Poikolainen, J. 1997 Sulphur and heavy metal concentrations in Scots pine bark in northern Finland and the Kola Peninsula. *Water, Air and Soil Pollution*, 93, 395-408.
- Posthumus A.C., Morphological symptoms and yield alternations as criteria of evaluation in the monitoring of effects of air pollutants with plants. Monitoring of air pollutants by plants methods and problems. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Rasmussen, P.E., Mierle, G. and Nriagu, J.O. 1991 The analysis of vegetation for total mercury. *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 379.
- Richards, J.H. 1989 Evaluation of root growth and functioning of trees exposed to air pollutants. In: Biologic markers of air pollution stress and damage in forests, Committee on biological markers of air pollution damage in trees, National Research Council, National Academy Press, Washington D.C.
- Sawidis, T., Marnasidis, A., Zachariadis, G. and Stratis, J. 1995 A study of air-pollution with heavy-metals in Thessaloniki City (Greece) using trees as biological indicators. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 28, 1, 118-124.
- Saxe, H. 1991 Photosynthesis and stomatal responses to polluted air, and the use of physiological and biochemical responses for early detection and diagnostic tools. *Advanced Botanical Research*, 18, 1-128.

- Saxe, H. 1996 Physiological and biochemical tools in diagnosis of forest decline and air pollution injury to plants. In: Plant responses to air pollution, Yumus, M. and Igbal, M. (eds.), John Wiley and Sons Ltd.
- Schubert R., Selected plant bioindicators used to recognize air pollution. Monitoring of air pollutants by plants methods and problems. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Skelly, John M.; Davis, D.D.; Merrill, W.; Cameron E.A.; Brown, H.D.; Drummond, D.B.; Dochinger, L.S.; eds. 1987. Diagnosing injury to eastern forest trees: a manual for identifying damage caused by air pollution, pathogens, insects, and abiotic stresses. National Acid Precipitation Assessment Program, Forest Response Program, Vegetation Survey Research Cooperative. University Park, PA: Agricultural Information Services, College of Agriculture, Department of Plant Pathology, Pennsylvania State University. 122 p.
- Steubing, L., Problems of bioindication and the necessity of standardization. Proceedings of the international Workshop, Osnabruck (F.R.G) September 24-25, 1981
- Taylor, H.J., Ashmore, M.R. and Bell, J.N.B. 1990 Air pollution injury to vegetation. IEHO, London.
- Veeranjaneyulu, K., Charlebois, D., N'soukpoe-Kossi, C.N. and Leblanc, R.M. 1990 Effect of sulphur dioxide and sulfite on photochemical energy storage of isolated chloroplasts - a photoacoustic study. Environmental Pollution, 65, 127-139.
- Verge, X., Chapuis, A., Delpoux, M., Bioindicator reliability: the example of BelW3 tabaco (*Nicotiana tabacum* L.), Environmental Pollution 118 (2002) 337-349
- Wellburn, A.R. 2002 Air pollution effects and injury. CAB International 2002, Plant pathologist pocketbook.
- Zayed, J., Andre, P. and Kennedy, G. 1991 Variation of aluminium levels in black spruce (*Picea mariana*). Water, Air and Soil Pollution, 55, 3-4, 337.