

**ΙΙΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

**«Μελέτη της υπολειμματικής δράσης Cd και Pb στην καλλιέργεια
μαρουλιού σε δοχεία ανάπτυξης».**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΟΤΣΙΡΑΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΠΑΝΟΥΡΓΙΑ

Καλαμάτα ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1 Εισαγωγή.....	4
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ.....	4
1.1.1 Ρύπανση.....	4
1.1.2 Βιολογική ρύπανση.....	5
1.1.3 Φυσική ρύπανση.....	6
1.1.4 Τα βαρέα μέταλλα	7
1.1.5 Οξίνιση των νερών	10
1.1.5.1 Οργανο-χλωριωμένες ενώσεις.....	11
1.1.6 Λιπάσματα.....	19
1.1.7 Τα απορρυπαντικά.....	20
1.1.8 Ευτροφισμός.....	21
2.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	26
2.3 ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.....	26
Προέλευση του καδμίου.....	27
3.3.1.6. Χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη.....	29
3.3.1.7. Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος - φυτό Το κάδμιο στα φυτά.....	34
3.3.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ	36
3.3.2.1 Προέλευση του μόλυβδου Γεωχημική προέλευση του μόλυβδου.....	36
3.3.2.3. Προσθήκη μόλυβδου από γεωργικές δραστηριότητες.....	38
ΜΕΡΟΣ 2ο.....	45
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	51
Στο έδαφος :	51
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αναφέρεται στην υπολειμματική δράση των Cd και Pb στην ανάπτυξη, απόδοση και συσσώρευση των θρεπτικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων στην καλλιέργεια μαρουλιού.

Η πραγματοποίηση της πτυχιακής εργασίας προέβλεπε την εκτέλεση πειραματικού μέρους με ανάπτυξη φυτών σε δοχεία, λήψη παρατηρήσεων, συγκέντρωση δειγμάτων φυτικών ιστών και εδάφους. Επίσης πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των μακρο, μικροθρεπτικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων στα δείγματα που συλλέχτηκαν.

Η πτυχιακή εργασία αποτελείται από 2 μέρη. Το πρώτο αφορά το φυτό μαρούλι, τις συνθήκες ανάπτυξής του, το ρόλο και την επίδραση στοιχείων στην ανάπτυξη του φυτού. Το δεύτερο μέρος αφορά το πειραματικό μέρος και αποτελείται από την περιγραφή των μεθόδων και των υλικών του πειραματισμού, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα καθηγητή μου Πασχαλίδη Χρήστο για την συμβολή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πειραματικής εργασίας και τον εισηγητή μου Κότσιρα Αναστάσιο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Κορίκη Αντωνία (επιστημονικό – τεχνικό προσωπικό του εργαστηρίου εδαφολογίας), για τις πολύτιμες συμβουλές, αλλά και για την αδιάκοπη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος και ιδιαίτερα των αναλύσεων.

1 Εισαγωγή

Η υπερβολική χρήση λιπασμάτων και κυρίως των οργανικών, που προέρχονται από την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων, συμβάλει σημαντικά στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Jaakkola et al, 1979). Η υψηλή περιεκτικότητα του εδάφους σε βαρέα μέταλλα μειώνει την παραγωγή των καλλιεργειών και υποβαθμίζει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων. Η μέση συγκέντρωση του Pb στο έδαφος είναι <20 mg kg⁻¹, ωστόσο ο Pb έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος τόσο εξαιτίας της μικρής διαλυτότητάς του όσο και της τοξικότητάς του η οποία εμποδίζει τη χρήση και την αδρανοποίησή του από την μικροπανίδα του εδάφους (Alloway and Ayres, 1997). Το γεγονός ότι ο Pb συσσωρεύεται εύκολα στα κηπευτικά αποτελεί παράγοντα επικινδυνότητας για την υγεία του ανθρώπου (Baker, 1981)

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του Pb και Cd στην απόδοση του μαρουλιού και στη συγκέντρωση του βαρέων μετάλλων στο υπέργειο τμήμα και στο έδαφος.

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Η ιδιότητα αυτή εκφράζει το χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή ενός παρασιτοκτόνου κατά το οποίο συνεχίζεται η δράση του.

1.1.1 Ρύπανση

Η απροσεξία του ανθρώπου για το περιβάλλον του επί σειρά ετών που κατοικεί στη Γη, και ιδιαίτερα κατά τον τελευταίο αιώνα, οδήγησε σε σοβαρές μεταβολές στο περιβάλλον, συχνά επικίνδυνες. Επειδή κάθε μέρος του περιβάλλοντος συνδέεται με τα υπόλοιπα μέσω του υδρολογικού κύκλου και των τροφικών αλυσίδων, οι αλλαγές σε ένα μέρος επιφέρουν αλλαγές και στα άλλα. Έτσι λοιπόν, η ατμοσφαιρική ρύπανση ελέγχει την κατάσταση του νερού, το νερό ελέγχει την κατάσταση του εδάφους, το έδαφος ελέγχει το φυτικό βασίλειο κλπ.

Σε ένα ισορροπημένο οικοσύστημα τα απόβλητα ενός οργανισμού είναι η τροφή κάποιου άλλου. Ρύπανση δημιουργείται όταν τα απόβλητα αυτά δεν αποσυντίθενται ή δεν χρησιμοποιούνται τόσο γρήγορα όσο παράγονται, οπότε δημιουργείται συσσώρευση.

Η ρύπανση δεν είναι το μοναδικό μας πρόβλημα. Περισσότερο μας απασχολεί ο βαθμός. Ο πρώτος που διατύπωσε την άποψη ότι "αυτό που αρρωσταίνει τον άνθρωπο, σε μικρές δόσεις τον ευεργετεί", ήταν ο Paracelsus, ένας Ελβετός φυσικός και αλχημιστής που ζούσε στη Γερμανία. Το ίδιο ισχύει και για το περιβάλλον. Για παράδειγμα, μικρές δόσεις μετάλλων είναι χρήσιμες για την ανάπτυξη των οργανισμών, όμως σε μεγαλύτερη ποσότητα μπορεί να μετατραπούν σε δηλητήρια και να προκαλέσουν περιβαλλοντική ζημιά. Κάποιες φορές και μόνο η μείωση της ποσότητας των επιφανειακών νερών μειώνει το βαθμό αραιώσης που υφίστανται τα απορριπτόμενα λύματα και απόβλητα. Το αποτέλεσμα είναι οι περιεχόμενοι στους υδροταμιευτήρες ρύποι να γίνονται όλο και πυκνότεροι (μεγαλύτερης συγκέντρωσης), άρα και πιο δηλητηριώδεις. (UNESCO-UNEP, 1995)

Για παράδειγμα, κατά την περίοδο μεταξύ 1987 και 1990, η περιεκτικότητα του Μόρνου σε αμμωνιακά άλατα και μικροοργανισμούς αυξήθηκε υπερβολικά (1.500-2.000%), όπως επίσης και της λίμνης Υλίκης, ενώ οι αντίστοιχες αλλαγές στη λίμνη του Μαραθώνα ήταν πολύ μικρότερες (Παπαϊωάννου, 1992).

Η προστασία της ποιότητας των υδατικών αποθεμάτων γίνεται ολοένα και πιο σημαντική. Σε γενικές γραμμές, η ποιότητα του επιφανειακού νερού είναι καλή. Όμως οι ανθρώπινες δραστηριότητες και η μείωση των υδατικών πόρων επιφέρουν την αυξημένη συγκέντρωση ρύπων στα υδατικά αποθέματα. Η διεθνής συνεργασία στη διαχείριση των διασυνοριακών ποταμών προσλαμβάνει ιδιαίτερη σημασία, καθώς αυτοί οι ποταμοί, λόγω και του μεγάλου μήκους τους, αλλά και της αδιαφορίας των "επάνω" για τους "κάτω", φαίνεται να αντιμετωπίζουν μεγάλο πρόβλημα ρύπανσης. Τέτοια παραδείγματα μπορούν να αναζητηθούν στις περιπτώσεις των ποταμών Στρυμόνα, Αξιού και Έβρου. (Κουβέλης et al., 1994).

Η ρύπανση του νερού αναφέρεται στην υποβάθμιση της ποιότητάς του από χημική, φυσική ή βιολογική άποψη. Παρακάτω θα δούμε ένα παράδειγμα βιολογικής ρύπανσης και ένα φυσικής ρύπανσης, πριν προχωρήσουμε στις περιπτώσεις χημικής ρύπανσης από μέταλλα, οξέα ή άλλες χημικές ουσίες, που χρειάζονται πολύ αναλυτικότερη συζήτηση.

1.1.2 Βιολογική ρύπανση

Παράδειγμα: οι παθογόνοι μικροοργανισμοί

Με τον όρο μόλυνση του νερού, εννοούμε την ύπαρξη παθογόνων μικροοργανισμών ή ιών στο νερό, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν αρρώστιες στον άνθρωπο ή τα ζώα. Ένας από τους σημαντικότερους φορείς ασθενειών ήταν πάντα το νερό, μέσω του οποίου μπορούν να μεταδίδονται: α) βακτήρια (σαλμονέλα του τύφου, σιγκέλα, δονάκιο της χολέρας), β) ιοί που προκαλούν ηπατίτιδα, πολιομυελίτιδα, εντεροϊοί κλπ., γ) εντερικά παράσιτα όπως οι αμοιβάδες.

Ως δείκτης της μικροβιακής μόλυνσης χρησιμοποιείται η συγκέντρωση κολοβακτηριδίων. Επιλέχτηκαν ως δείκτης, διότι ενώ αυτά καθ' εαυτά δεν προκαλούν νόσο, βρίσκονται πάντα στον εντερικό σωλήνα του ανθρώπου, αποβάλλονται καθημερινά σε συγκεντρώσεις εκατοντάδων δισεκατομμυρίων κατ' άτομο, η δε πιστοποίηση της παρουσίας τους είναι σχετικά εύκολη και γρήγορη. Η ύπαρξη κολοβακτηριδίων, λοιπόν, υποδηλοί πιθανότατη μόλυνση του νερού και από άλλους μικροοργανισμούς, ευρισκόμενους στα κόπρανα και τα ούρα.

1.1.3 Φυσική ρύπανση

Παράδειγμα: Θερμορύπανση

Η ρύπανση του νερού μέσω αύξησης της θερμοκρασίας του αποτελεί μια ιδιαίτερη μορφή ρύπανσης, τη θερμική ρύπανση. Η κυριότερη αιτία αυτού του είδους ρύπανσης πιθανότατα είναι οι ενεργειακοί σταθμοί των οποίων το νερό που απελευθερώνεται μετά τη χρήση του ως ψυκτικό μέσο, ρυπαίνει θερμικά τους αποδέκτες στους οποίους καταλήγει, ανυψώνοντας τη θερμοκρασία τους. Πολλά είδη πανίδας και χλωρίδας επηρεάζονται από τη θερμοκρασιακή αυτή αύξηση. Παρ' όλο που σε παγκόσμιο επίπεδο οι βελτιώσεις στη θερμική αποτελεσματικότητα των ενεργοπαραγωγών εργοστασίων μείωσαν την σχετική ποσότητα θερμότητας που εκλύεται, σε σχέση με την ποσότητα νερού προς ψύξη ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας, η συνολικά παραγόμενη ποσότητα ενέργειας αυξήθηκε τόσο, ώστε το συνολικό ποσό εκλυόμενης θερμότητας σε παγκόσμιο επίπεδο αυξήθηκε.

Θερμική ρύπανση ποταμών μπορεί να προκληθεί με την κατασκευή μεγάλων ταμιευτήρων νερού, ή λόγω της αστικής θερμικής νησίδας και της αποδάσωσης (Goudie, 1990). Η αύξηση της θερμοκρασίας των υδάτινων αποδεκτών προκαλεί μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου, που είναι απαραίτητο για να βιοαποικοδομηθούν τα απόβλητα. Ταυτόχρονα, σε θερμό περιβάλλον η ταχύτητα βιοαποικοδόμησης αυξάνεται,

επιβάλλοντας μια ταχύτερη απαίτηση οξυγόνου, ενώ συνολικά υπάρχει μικρότερη διαθεσιμότητα, κάνοντας τα πράγματα δυσκολότερα. Από την άλλη μεριά, προσωρινή παύση λειτουργίας των ενεργοπαραγωγών εργοστασίων, μπορεί να προκαλέσει μέχρι και θανατηφόρο σοκ ψύξης σε ψάρια των υδάτινων αποδεκτών (Γεωργόπουλος, 1996).

1.1.4 Τα βαρέα μέταλλα

Αυτά συνήθως εναποτίθενται στον πυθμένα ποταμών, θαλασσών ή λιμνών μαζί με τα υπόλοιπα φερτά υλικά. Μελέτη που έγινε για τη Μεσόγειο κατέληξε στο συμπέρασμα πως παραπάνω από τα απόβλητά τους, γίνονται αγωγοί μεταφοράς μετάλλων από τη βιομηχανική περιοχή τη μισή ποσότητα των βαρέων μετάλλων (όπως ο υδράργυρος, το χρώμιο, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος) που περιέχονται σ' αυτήν, (μαζί με φυτοφάρμακα και ραδιενεργά υλικά) προέρχονται όχι από τις ανθρώπινες δραστηριότητες των ακτών της Μεσογείου, αλλά μεταφέρονται από τις λεκάνες απορροής ποταμών που έρχονται από πολύ μακρύτερα (UNEP, 1989).

Οι ποταμοί που διέρχονται μέσα από βιομηχανικές περιοχές και δέχονται προς τη θάλασσα. Έρευνα στη θαλάσσια περιοχή που εκβάλλει ο ποταμός Ασωπός (Αγγελίδης & Αλούπης, 1996) έδειξε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που είναι συνδεδεμένα με τη βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής.

Στις 1.10.1998 στην εφημερίδα "Μακεδονία" ο καθηγητής τοξικολογίας κ. Κοβάτσης αναφέρει ότι η υδροδότηση της Θεσσαλονίκης δεν πρέπει να γίνει από τον Αλιάκμονα, γιατί η περιεκτικότητά του σε ίνες αμιάντου ανέρχεται σε 3,000/l, τιμή πολύ υψηλή για την υγεία των κατοίκων. Επίσης αναφέρει ότι ο καθαρισμός το νερού με τις συνήθεις μεθόδους δεν θα μειώσει πολύ τον αριθμό αυτό. Αντίθετα προτείνει την υδροδότηση ης πόλης από τον ποταμό Αλμωπαίο, το οποίου τα νερά είναι καθαρά. Ο αμιάντος είναι σύμπλοκο ένυδρο πυριτικό άλας ασβεστίου και μαγνησίου.

Παρακάτω φαίνεται ο βαθμός τοξικότητας μερικών από τα πιο κοινά μέταλλα, που μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά:

Υδράργυρος (Hg) > Χαλκός (Cu) > Ψευδάργυρος (Zn) > Μόλυβδος (Pb) > Κάδμιο (Cd) > Χρώμιο (Cr) > Μαγγάνιο (Mn).

Κάποιες μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητες στους οργανισμούς. Αν υπάρχει πλεόνασμα των αναγκαίων βαρέων μετάλλων, η περιεκτικότητα στο εσωτερικό

του οργανισμού ρυθμίζεται με τους ομοιοστατικούς μηχανισμούς ελέγχου. Όμως, αν η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι πολύ μεγάλη, ο ομοιοστατικός μηχανισμός παύει να λειτουργεί και τα βαρέα μέταλλα αντιδρούν με χρόνιο τοξικό τρόπο. Στον άνθρωπο η τοξικολογία μοιάζει για όλα τα βαρέα μέταλλα, που φθάνουν στο στομάχι, αλλά ο οργανισμός δεν μπορεί να τα αποβάλει. Η απορρόφησή τους οδηγεί:

- Σε παράλυση των τριχοειδών αγγείων.
- Στον εκφυλισμό της καρδιάς, των κυττάρων, των ερυθρών αιμοσφαιρίων, του ήπατος και μερικές φορές του περιφερειακού και του κεντρικού νευρικού συστήματος.
- Κατά την αποβολή μπορεί να υποστούν ζημιά οι νεφροί και το παχύ έντερο.
- Επίσης τα βαρέα μέταλλα προκαλούν καρκινογενέσεις, μεταλλάξεις στο γενετικό υλικό, επιδράσεις στην ορμονική και ενζυμική δραστηριότητα (Φυτιάνος & Σαμανίδου, 1988).

Οι πληθυσμοί των γλυκών νερών υφίστανται ζημιά από ορυχεία μετάλλου που παράγουν τοξικά απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση ψευδαργύρου, κασσιτέρου και μολύβδου. Το αλουμίνιο (Al) μπορεί επίσης να δράσει τοξικά, απορροφούμενο άμεσα από τη μεγάλη επιφάνεια των βραγχίων των προνυμφών των εφημεροπτέρων ή των ψαριών, εμποδίζοντας έτσι τη ρύθμιση της αλατότητας του σώματός τους, σε σχέση με το περιβάλλον, η οποία πραγματοποιείται από τα βράγχια.

Τα τελευταία σημαντικό πρόβλημα είναι ότι αυτοί οι ρυπογόνοι παράγοντες δεν θα αποδομηθούν εύκολα (Γεωργόπουλος, 1996). Παρακάτω θα ασχοληθούμε αναλυτικά με τον υδράργυρο και το μόλυβδο.

1.1.4.1 Ο υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος είναι ευρύτατα χρησιμοποιούμενος αλλά και τοξικός. Έχει πολλές εφαρμογές στη χρωματογραφία, τη γεωργία (ως μυκητοκτόνο), σε ηλεκτρικές συσκευές, λαμπτήρες και λυχνίες, στη βιομηχανία χάρτου και κυρίως στην παραγωγή χλωρίου και καυστικού νατρίου.

Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου είναι τοξικότερες από τις ανόργανες επειδή έχουν τη δυνατότητα να διαπερνούν τη διαχωριστική μεμβράνη μεταξύ αιμοφόρων αγγείων και εγκεφάλου, να διέρχονται μέσα από τον πλακούντα της μήτρας προσβάλλοντας το

έμβρυο, και να παρεμποδίζουν αντιδράσεις των αμινοξέων του οργανισμού (Βασιλικιώτης, 1981).

Χαρακτηριστική και σοβαρότερη από τις περιπτώσεις ρύπανσης λόγω υδραργύρου ήταν η περίπτωση του Μινιμάτα, ενός μικρού χωριού ψαράδων στην Ιαπωνία. Η απόρριψη ανόργανων ενώσεων του υδραργύρου στη θάλασσα κατά το 1953-60 από μια βιομηχανία παραγωγής πλαστικών, η μετατροπή τους σε οργανικές και η μεταφορά τους μέσω των τροφικών αλυσίδων στους ιστούς των ψαριών, είχε ως αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση και το θάνατο πολλών κατοίκων του χωριού, οι οποίοι τρέφονταν με ψάρια.

- Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός πως ο υδράργυρος μπορεί να προσβάλλει και τα έμβρυα, διαπερνώντας τον πλακούντα και συσσωρευόμενος στο νευρικό σύστημα, και μάλιστα αρκετές φορές σε συγκεντρώσεις ίσες εκείνων των αντίστοιχων μητρικών οργανισμών (Σμοκοβίτης, 1985).
- Μια πολύ σημαντική επίδραση του υδραργύρου αφορά το πλαγκτόν. Όταν η συγκέντρωση του υδραργύρου φτάσει το 1ppb αναφέρεται ελάττωση της ανάπτυξης του πλαγκτού κατά 50%.
- Ο υδράργυρος αποθηκεύεται συνήθως στους λιπαρούς ιστούς. Το φαινόμενο της βιοσυσώρευσης φαίνεται να ισχύει τουλάχιστο για τους ανώτερους οργανισμούς. Η συγκέντρωση υδραργύρου σαφέστατα αυξάνεται ανεβαίνοντας την τροφική αλυσίδα.

Να σημειωθεί πως δείγματα φτερώματος ψαροφάγων αετών (*Haliaeetus albicilla*) της Σουηδίας της περιόδου 1880 μέχρι 1940 που υπήρχαν στα μουσεία και αναλύθηκαν, βρέθηκαν να περιέχουν 6-7ppm υδραργύρου, ενώ ίδιες αναλύσεις σε φτέρωμα σημερινών αετών της ίδιας χώρας, κατά το 1965, έδειξαν περιεκτικότητα σε υδράργυρο περίπου 50ppm (Clark, 1986).

1.1.4.2 Ο Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος έχει ευρύτατες χρήσεις γιατί πλάθεται εύκολα, έχει ηλεκτροχημικές ιδιότητες τέτοιες που τον καθιστούν καταλληλότερο για την παραγωγή συσσωρευτών (μπαταριών), ενώ οι ενώσεις του με οργανικές ουσίες (π.χ. τετρα-αιθυλιούχος μόλυβδος) χρησιμοποιούνται ως αντικροτικά πρόσθετα στην βενζίνη. Το ερυθρό χρώμα που λέγεται "μίνιο", που η επάλειψή του προφυλάσσει τις μεταλλικές επιφάνειες από την οξείδωση,

είναι οξείδιο του μολύβδου. Επίσης χρησιμοποιείται στην υάλωση των ειδών υγιεινής και στα κράματα συγκολλήσεων.

Ρύπανση του πόσιμου νερού από μόλυβδο συμβαίνει με τη χρήση μολύβδινων σωλήνων ύδρευσης. Κίνδυνος μολυβδίασης υπάρχει επίσης από τα υαλωμένα πήλινα σκεύη, ιδιαίτερα αν περιέχουν όξινα υγρά. Από τις ανόργανες και οργανικές ενώσεις του μολύβδου, μέσω της αναπνοής και του πεπτικού συστήματος, μεταφέρεται ο μόλυβδος στον οργανισμό, όπου και εναποτίθεται κυρίως στα οστά (Βασιλικιώτης, 1981).

1.1.5 Οξίνιση των νερών

Σοβαρό είναι το πρόβλημα της οξίνισης των νερών. Η όξινη βροχή αποτελεί σήμερα σημαντική πηγή χημικής ρύπανσης στη Β. Ευρώπη και Β. Αμερική.

Η οξίνιση προέρχεται από μεγάλα ποσοστά οξέων στο περιβάλλον, που προξενούν καταστροφή στους οργανισμούς. Τέτοια οξίνιση μπορεί να επέλθει και με φυσικό τρόπο: τα ηφαίστεια για παράδειγμα, παράγουν μεγάλα ποσά οξέων. Όμως συνήθως η οξύτητα της ατμόσφαιρας αυξάνει από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η οξύτητα μετράται με την κλίμακα pH.

Αύξηση της οξίνισης στο νερό σκοτώνει όλους τους ευαίσθητους οργανισμούς, που δεν αντέχουν στην αλλαγή του pH. Τα μέρη αυτά αποικίζονται κατόπιν από οργανισμούς που μπορούν να επιβιώσουν σε συνθήκες αυξημένης οξύτητας. Η ποικιλία ειδών μειώνεται, αλλά με τη σειρά του μειώνεται και ο συνολικός αριθμός των οργανισμών στο νερό.

- Μερικές φορές οι μικρού μεγέθους οργανισμοί, όπως π.χ. τα μικροασπόνδυλα, είναι οι πρώτοι που επηρεάζονται από αυτές τις αλλαγές. Ο τεμαχισμός του οργανικού υλικού επιβραδύνεται, λόγω της μείωσης του πληθυσμού των μικροασπονδύλων-τεμαχιστών. Έτσι τα βακτήρια δυσκολεύονται να συνεχίσουν την αποικοδόμηση και έχουμε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση οργανικού υλικού που δεν διασπάται πλέον σε θρεπτικά άλατα (νιτρικά και φωσφορικά). Έτσι το περιβάλλον εκεί γίνεται oligοτροφικό (μικρή περιεκτικότητα σε θρεπτικά άλατα). Εάν η ρύπανση του νερού με οξέα είναι περιορισμένης έκτασης (σημειακή πηγή ρύπανσης), τότε ο ποταμός είναι ικανός να αυτοκαθαριστεί καθώς προχωρά προς τα κατάντι μέρη του. Ο βαθμός επανάκαμψης εξαρτάται από το μέγεθος της ανατάραξης του νερού, καθώς και από την περιεκτικότητα σε CaCO_3 λόγω του γνωστού ρόλου του ασβεστίου στο σύστημα εξισορρόπησης της οξύτητας του νερού.

- Μερικές φορές όμως από την οξίνιση των νερών επηρεάζονται πρώτα οι μεγαλύτεροι οργανισμοί, όπως π.χ. το τσιρώνι (*Rutilus rutilus*), είδος συγγενικό του κυπρίνου, του οποίου τα αυγά δε δίνουν γόνο σε νερό μεγαλύτερης οξύτητας, ή όπως η προνύμφη ενός τριχοπτέρου, που αδυνατεί να κατασκευάσει την θήκη που χρησιμοποιεί ως καταφύγιο κατά το προνυμφικό της στάδιο.
- Μερικές φορές αυξημένη οξύτητα έχει έμμεσα αποτελέσματα. Για παράδειγμα, μπορεί να καταστήσει τα τοξικά μέταλλα (Al, Cu, Hg, Zn) πιο διαλυτά, έτσι ώστε μέσω των τροφικών αλυσίδων οι οργανισμοί να δηλητηριάζονται από αυτά.

Τα ποτάμια που επανακάμπουν ταχύτερα από τις επιδράσεις της αυξημένης οξύτητας, είναι αυτά με νερά αυξημένης σκληρότητας, και ειδικότερα με άλατα ασβεστίου, έτσι ώστε η προσθήκη ασβεστόλιθου στο νερό να χρησιμοποιείται ως μέθοδος για την πρόληψη των δυσάρεστων αποτελεσμάτων της οξίνισης (UNESCO-UNEP, 1995).

1.1.5.1 Οργανο-χλωριωμένες ενώσεις

Έτσι αποκαλούνται οι ουσίες στη δομή των οποίων άτομα χλωρίου συνδέονται χημικά με υδρογονάνθρακες. Είναι σταθερές ουσίες, τοξικές και βιοσυσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς, τρεις ιδιότητες που τις κάνουν από τις πιο επιβλαβείς ενώσεις. Σήμερα έχουν κατασκευαστεί πάνω από 11.000 τέτοιες ενώσεις, η πλειοψηφία των οποίων δεν απαντάται στη φύση, η οποία και δεν μπορεί να τις αποικοδομήσει. Η βιομηχανία παράγει σήμερα 40 εκατομμύρια τόνους χλώριο το χρόνο, και το γεγονός αυτό θεωρείται ως ένα αποφασιστικής σημασίας λάθος στη βιομηχανική ανάπτυξη του 20ου αιώνα (Thorpe, 1993). Το 80% της παραγωγής αυτής στη Δυτική Ευρώπη χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή φυτοφαρμάκων (όπως aldrin, dieldrin, λινδάνιο), χλωροφθορανθράκων (CFC), πλαστικών όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Το υπόλοιπο 20% χρησιμοποιείται για λεύκανση ξυλοπολτού και χαρτιού και για την απολύμανση του πόσιμου νερού (Shelley, 1990). Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB), ενώσεις που είναι πολύ ισχυροί ρύποι. Εκτιμάται πως 370.000 τόνοι PCB βρίσκονται σήμερα στα ιζήματα και στα νερά των θαλασσών καθώς και στον αέρα πάνω από τις βιομηχανικές χώρες του βορείου ημισφαιρίου.

Η σταθερότητα των ουσιών αυτών, καθώς και το γεγονός πως δεν υπάρχουν στη φύση (άρα οι ζωντανοί οργανισμοί δεν τις γνωρίζουν και δεν έχουν αναπτύξει μηχανισμούς αντίστασης απέναντί τους, συντελούν στη διατήρησή τους στο περιβάλλον για αρκετές

εκατοντάδες χρόνια μετά την απόρριψή τους σ' αυτό. Κατά συνέπεια, η ποσότητά τους αυξάνει συνεχώς, δεδομένου του υψηλού ρυθμού παραγωγής τους σήμερα.

Οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν βρεθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα ζώα που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας (δελφίνια, φώκιες, πολικές αρκούδες, πγκουίνοι, καθώς και σε ανθρώπους που τρέφονται πολύ με ψάρια) λόγω του φαινομένου της βιοσυσσωρεύσης.

Έρευνα του καθηγητή Ουζούνη (1990) στους νομούς Ξάνθης και Καβάλας έδειξε επιβάρυνση του μητρικού γάλακτος με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες.

Οι βλάβες οι οποίες έχουν διαπιστωθεί πως προκαλούνται στους ζωντανούς οργανισμούς από τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις είναι οι εξής (Johnston & McCrea, 1993):

1. Μείωση της φωτοσύνθεσης τους φυτοπλαγκτού (που αποτελεί τη βάση της υδάτινης τροφικής πυραμίδας).
2. Αυξημένη θνησιμότητα και δυσμορφίες σε μικρά ψάρια.
3. Λέπτυνση του κελύφους των αυγών και ανωμαλίες στα νεογνά πολλών ειδών πουλιών.
4. Θηλυκοποίηση και στειρότητα των αρσενικών οργανισμών.
5. Όγκοι και αλλοιώσεις σε κάποια είδη φαλαινών.
6. Ανωμαλίες του κρανίου και άλλα προβλήματα ανάπτυξης στις φώκιες της Βαλτικής.
7. Βλάβες στο ανοσοποιητικό σύστημα ζωικών οργανισμών (άρα μείωση των φυσικών τους αντιστάσεων).
8. Μείωση της ποσότητας σπέρματος σε άντρες.
9. Καρκίνος του στήθους στις γυναίκες.
10. Προβλήματα ανάπτυξης (μειωμένο μέγεθος εγκεφάλου) σε παιδιά, αλλά και πρόωρος τοκετός ή αποβολή εμβρύων.
11. Εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος των Ινδιάνων Ινουίτ των αρκτικών περιοχών του Καναδά (Γεωργόπουλος, 1996).

Υπάρχουν πλέον αρκετά στοιχεία που συνηγορούν με την άποψη πως η λύση του προβλήματος των οργανοχλωριωμένων ενώσεων, δεν μπορεί να είναι καμιά άλλη, πέρα από την άμεση απαγόρευση της απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον.

1.1.5.2 Η ρύπανση με φυτοφάρμακα

Επιπτώσεις στη βίωση

Τα γεωργικά φάρμακα είτε τοποθετούνται κατ' ευθείαν στο έδαφος, είτε καταλήγουν σ' αυτό αφού πρώτα ψεκαστούν τα υπέργεια τμήματα των φυτών. Όπως και τα λιπάσματα, έτσι και τα γεωργικά φάρμακα ξεφεύγουν από τα όρια των αγρο-οικοσυστημάτων που εφαρμόζονται και ρυπαίνουν ευρύτερα το φυσικό περιβάλλον. Υπάρχουν διάφορες οδοί που μπορεί να ακολουθήσουν μετά την εφαρμογή τους. Είσοδος των γεωργικών φαρμάκων στα ύδατα μπορεί να γίνει με την έκπλυσή τους από το αγρο-οικοσύστημα λόγω βροχής ή άρδευσης, με εξάτμιση από το έδαφος του νερού της βροχής που περιέχει φάρμακα, ή με απ' ευθείας εφαρμογή των φυτοφαρμάκων στα νερά. Γεωργικά φάρμακα και ουσίες προερχόμενες από την αποικοδόμησή τους ανιχνεύονται σήμερα σε ποτάμια, λίμνες, θάλασσες, υπόγεια νερά, στο νερό της βροχής και το χιόνι και μάλιστα σε μέρη πολύ μακριά από τα σημεία στα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί (π.χ στην Αρκτική και στην Ανταρκτική). Ανιχνεύονται επίσης και στον αέρα, μιας και έχει βρεθεί ότι μέσα σε 24 ώρες από την εφαρμογή τους, οι δραστικές ουσίες πολλών φαρμάκων μπορεί να έχουν απολύτως εξαερωθεί ή μεταφερθεί από τον άνεμο με μορφή σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα. Μέσω των ποταμών κυρίως, η ρύπανση με φυτοφάρμακα φθάνει και στη θάλασσα.

Τα μισά περιστατικά θανάτου ψαριών στις ακτές της Ν. Καρολίνας των ΗΠΑ μεταξύ 1977 και 1984 αποδόθηκαν στα φυτοφάρμακα (Weber, 1992).

Μερικοί όμως οργανισμοί (ιδίως έντομα) έχουν αναπτύξει ποικιλίες ανθεκτικές στα ήδη γνωστά φάρμακα.

Το 1954 ο αριθμός των ανθεκτικών στα εντομοκτόνα παρασίτων και εντόμων ήταν 24, ενώ το 1984 ήταν 448 (Αλμπάνης, 1988α) και το 1990 είχε φτάσει τα 504 (Georghiou, 1990).

Αυτό επιβάλλει τη χρήση μεγαλύτερων δόσεων ή την ανακάλυψη νέων, περισσότερο δραστικών φαρμάκων. Πολλά γεωργικά φάρμακα διασπώνται μέσα στο έδαφος, αλλά έχει βρεθεί ότι τα προϊόντα αποικοδόμησής τους μπορεί να έχουν ακόμη πιο δυσμενείς επιδράσεις από τις αρχικές δραστικές ουσίες. Κάποια άλλα γεωργικά φάρμακα δεν διασπώνται εύκολα, με αποτέλεσμα να παραμένουν για πολλά χρόνια στο περιβάλλον.

Πάρα πολλά είδη της άγριας ζωής πέφτουν θύματα φυτοφαρμάκων, όπως αβλαβή έντομα. πεταλούδες, μέλισσες, ψάρια, λαγοί, πουλιά.

Σε έρευνα των Αντωνίου et al. (1992-97), σε 615 περιπτώσεις δηλητηρίασης ζώων προέκυψε ότι στο 37.5% των εξετασθένων δειγμάτων, ανιχνεύτηκαν τοξικές ουσίες της κατηγορίας των παρασιτοκτόνων.

Οι οργανισμοί που βρίσκονται στα ανώτερα τροφικά επίπεδα είναι περισσότερο ευαίσθητοι στους ρυπαντές, λόγω του φαινομένου της βιοσυσσωρευσης. Άλλωστε, όσο υψηλότερη θέση καταλαμβάνει ένας οργανισμός στην τροφική πυραμίδα, τόσο μικρότερος είναι και ο πληθυσμός του, τόσο λιγότερα άτομα δηλαδή τον συναπαρτίζουν. Αυτό έχει ως συνέπεια πως, αν ένας ρυπαντής, που θα μπορούσε να δηλητηριάσει τους φυτοφάγους οργανισμούς και τους αντίστοιχους σαρκοφάγους οργανισμούς-ελεγκτές των φυτοφάγων, διαχυθεί στο περιβάλλον αυτό, οι πιθανότητες είναι παρά πολλές να εξαλειφθούν όλα τα άτομα της δεύτερης κατηγορίας (ελεγκτές-σαρκοφάγοι), απλούστατα, επειδή ο αριθμός τους είναι μικρότερος. Σημειωτέον πως δε χρειάζεται να πεθάνουν από τις άμεσες συνέπειες όλα τα άτομα ενός είδους για να εξαλειφθεί το είδος αυτό. Αν ο αποδεκατισμός των ατόμων του είδους αυτού συμβεί έτσι, ώστε τα εναπομείναντα να είναι πολύ αραιά διασκορπισμένα στο χώρο, τότε τα αρσενικά και θηλυκά άτομα δυσκολεύονται να συναντηθούν και άρα και να αναπαραχθούν. Επίσης αν τα επιζήσαντα άτομα είναι λίγα, μπορεί να εμφανιστούν γενετικά προβλήματα στους απογόνους τους, λόγω αναγκαστικού ζευγαρώματος μεταξύ συγγενικών ατόμων, και άρα να προκληθεί γενετική υποβάθμιση και εκφυλισμός του είδους, που οδηγεί στην εξάλειψη.

Χαρακτηριστική ήταν η περίπτωση θανάτου ερωδιών σε ένα ποτάμιο οικοσύστημα λόγω της χρήσης Dieldrin, όπως περιγράφεται από τους "Φίλους της Γης" (FOE, 1987): Ενώ η συγκέντρωση του παραπάνω φυτοφαρμάκου στα νερά του ποταμού Ανοπ της Αγγλίας, τον Απρίλιο του 1985 ήταν ελάχιστη, το φαινόμενο της βιοσυσσωρευσης οδηγούσε στην αύξηση της συγκέντρωσης αυτής στους ιστούς κάποιων ψαριών κατά 35.000 φορές. Τα ψάρια αυτά αποτελούσαν τροφή των ερωδιών, στους ιστούς των οποίων η συγκέντρωση Dieldrin διπλασιαζόταν. Παρ' όλα αυτά, οι τεράστιες αυτές ποσότητες, όντας λιποδιαλυτές, έμεναν ανενεργές στο λίπος των πουλιών. Μόνο όταν αυτά, κατά τη χειμερινή περίοδο, άρχισαν να καταναλώνουν το λίπος που είχαν αποθηκεύσει, το Dieldrin πέρασε μέσω του αίματος στο συκώτι και στον εγκέφαλό τους θανατώνοντάς τα.

Στη Μεσαρά της Κρήτης, μετά από αεροψεκασμούς, εξαφανίστηκαν από την περιοχή τα γεράκια μαυροπετρίτης και βραχοκιρκίνεζο, ο γκιώνης και το αηδόνη, που όλα είναι εντομοφάγα πουλιά, ενώ αντίθετα η ποντικοβαρβακίνα, γεράκι που τρώει ποντίκια, δεν παρουσίασε μείωση του πληθυσμού της (Μπουλταδάκης, 1988α).

Επειδή το έδαφος περιέχει μεγάλο πλήθος οργανισμών και μικροοργανισμών, τα γεωργικά φάρμακα που τοποθετούνται ή φτάνουν στο έδαφος θανατώνουν παράλληλα με τους "επιβλαβείς" και ένα μεγάλο εύρος ωφέλιμων στο περιβάλλον οργανισμών. Άλλωστε, οι όροι "παράσιτα", "βλαβερά" και "ωφέλιμα" ζώα ή φυτά δεν έχουν κανένα νόημα μέσα στις φυσικές διαδικασίες ενός οικοσυστήματος, όπου όλοι οι οργανισμοί ανεξαιρέτως είναι ωφέλιμοι. Μόνο εκεί που παρεμβαίνει ο άνθρωπος, ευνοώντας κάποιους οργανισμούς που αυτός ονομάζει "ωφέλιμους", και λειτουργώντας σε βάρος κάποιων άλλων (έντομα, τρωκτικά, ζιζάνια), αποκτούν νόημα οι παραπάνω όροι, εξ αιτίας της προσπάθειας του ανθρώπου να ανακόψει την εξέλιξη κάποιων φυσικών διαδικασιών, όπως π.χ. την οικολογική διαδοχή, ή να ματαιώσει κάποιες φυσικές σχέσεις μεταξύ οργανισμών, όπως τη διατροφή, τον ανταγωνισμό, τον παρασιτισμό κλπ.

Πολλά γεωργικά φάρμακα βρέθηκαν να έχουν δυσμενείς επιδράσεις:

- στη σύνθεση και στο ύψος των μικροβιακών πληθυσμών του εδάφους,
- στη δράση των μικροβίων,
- στην ταχύτητα διάσπασης των οργανικών ουσιών,
- στους κύκλους του αζώτου, του θείου και του φωσφόρου και
- στη μικροβιακή σύνθεση της περιοχής των ριζών.

Όλες οι παραπάνω βιολογικές διεργασίες συμβάλλουν στη διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους και οι δυσμενείς επιδράσεις των γεωργικών φαρμάκων σ' αυτές μπορούν να προκαλέσουν μείωση της παραγωγικότητάς του.

Η κυριότερη αμφισβήτηση όσον αφορά τη χρήση των εντομοκτόνων, βασίζεται στη χημική αποσταθεροποίηση που προκαλούν, σ' ένα περιβάλλον του οποίου οι ισορροπίες στηρίζονταν μέχρι πρόσφατα σε βιολογικούς ελέγχους, που είχαν αναπτυχθεί μέσα από έναν "συνεξελικτικό πόλεμο" (coevolutionary war) μεταξύ φυτών και εντόμων, διάρκειας εκατομμυρίων χρόνων. Τα φυτά είχαν αναπτύξει μεθόδους "άμυνας" ενάντια στους εχθρούς τους, όπως αγκάθια, χοντρά φύλλα, ρετσίνι, δηλητηριώδεις ουσίες όπως η νικοτίνη (καπνός), η πυρεθρίνη (χρυσάνθεμο), η καφεΐνη, η ατροπίνη, η μορφίνη, η κωδεΐνη, η μεσκαλίνη, η κινίνη κλπ, και τα έντομα αντίστοιχα είχαν αναπτύξει όργανα

και μεθόδους "επίθεσης" (Παζάρας, 1988), διαμορφώνοντας το εξής σχήμα ισορροπιών, που αποτελεί ταυτόχρονα και μια τροφική αλυσίδα:

φυτό → φυτοφάγο έντομο → παράσιτο φυτοφάγου εντόμου / αρπακτικό σαρκοφάγο έντομο

Τα φυτοφάγα έντομα τρέφονταν από τα φυτά, αλλά ταυτόχρονα ελέγχονταν τόσο από παράσιτα, όσο και από τα σαρκοφάγα έντομα (ελεγκτές), ώστε όλο το σύστημα βρισκόταν σε ισορροπία, μέσα από αρνητικές αναδράσεις. Με την εισαγωγή των εντομοκτόνων, οι λεπτότατες αυτές ισορροπίες, που χρειάστηκαν εκατομμύρια χρόνια για να δημιουργηθούν, συντρίβονται κυριολεκτικά, οπότε και εμφανίζονται πολλές περιπτώσεις "βλαβερών" εντόμων, είτε γιατί οι φυσικοί ελεγκτές των πληθυσμών των εντόμων αυτών δηλητηριάστηκαν και εξέλιπαν, είτε διότι έμμεσα εμποδίζεται η ελεγκτική τους ικανότητα.

Έρευνες έδειξαν πως το DDT επηρεάζει αρνητικά την ικανότητα μεταβολισμού του ασβεστίου στον οργανισμό ορισμένων πουλιών, με αποτέλεσμα την ξαφνική και σημαντική μείωση του πάχους του κελύφους των αυγών τους, μετά το 1946, οπότε άρχισε η ευρεία χρήση του εντομοκτόνου αυτού. Συνηθισμένη συνέπεια ήταν το σπάσιμο των αυγών, κάτω από το βάρος του πουλιού που προσπαθούσε να τα επωάσει, και άρα ακύρωση της αναπαραγωγικής του ικανότητας.

Παρ' όλη την ευρεία διάδοση των εντομοκτόνων, υπολογισμοί για τις ΗΠΑ έδειξαν πως ακόμη και μετά από υπερ-εικοσαετή χρήση τους, "βλαβερά" έντομα εξακολουθούσαν να καταστρέφουν ένα υψηλό ποσοστό γεωργικής παραγωγής ετησίως, περίπου το 10%.

Στην κοιλάδα Ganeite του Περού, από το 1949 μέχρι το 1954 η βαμβακοπαραγωγή αρχικά αυξήθηκε εντυπωσιακά με τη χρήση φυτοφαρμάκων. Παρά την εισαγωγή οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων που αντικατέστησαν τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, και παρά την βράχυνση του διαστήματος μεταξύ δύο ραντισμάτων της βαμβακοπαραγωγής, το 1955-56 η απόδοση έπεσε, ώσπου το 1957 επικράτησαν πιο οικολογικές μέθοδοι ελέγχου των εντόμων και οι αποδόσεις αυξήθηκαν πάλι, σώζοντας την κοιλάδα από βέβαιο οικολογικό και οικονομικό θάνατο (Ehrlich et al., 1973).

Παρόμοια πορεία είχε η καλλιέργεια ρυζιού στην Ινδονησία, στη δεκαετία 1980-1990. Το 1989 η Ινδονησιακή κυβέρνηση σταμάτησε να επιδοτεί τη χρήση φυτοφαρμάκων και εκπαίδευσε γεωργούς στη βιολογική καταπολέμηση, με αποτέλεσμα λιγότερη χρήση

φυτοφαρμάκων, αύξηση της παραγωγής ρυζιού και εξοικονόμηση 100 εκατομμυρίων δολαρίων ετησίως (Starke, 1992).

Πολλά φυτοφάρμακα θεωρούνται υπεύθυνα για την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος. Το βρωμιούχο μεθύλιο προκαλεί το 5-10% της συνολικής καταστροφής του όζοντος στη Γη. Το μόριό του είναι 30 φορές πιο καταστροφικό για το όζον, σε σχέση με τα μόρια των χλωροφθορανθράκων που μέχρι πρόσφατα τους χρησιμοποιούσαν και ως προωθητικά αέρια στους ψεκαστήρες (spray) (από Γεωργόπουλο, 1996).

Έρευνα έδειξε ότι η προσρόφηση και απομάκρυνση ενός μεγάλου μέρους των παρασιτοκτόνων alaclor και PCP είναι δυνατό να γίνει σε μίγματα αμμο-αργιλο-πηλωδών εδαφών με οργανικό αργιλλώδες έδαφος και ιπτάμενη τέφρα (Δάνη et al., 1993).

Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου

Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων φτάνουν στον άνθρωπο μέσω της τροφής, του ρυπασμένου νερού ή και του αέρα.

Υπάρχει ένας τεράστιος κατάλογος περιπτώσεων ανίχνευσης φυτοφαρμάκων όλων των ειδών σε τρόφιμα. Φρούτα, λαχανικά, γάλα και γαλακτοκομικά είδη, αυγά, κτηνοτροφικά προϊόντα, δημητριακά, ψάρια, σχεδόν όλα αυτά που αποτελούν το καθημερινό μας διαιτολόγιο, βρέθηκαν να περιέχουν υπολείμματα πολλών δεκάδων φυτοφαρμάκων, πάρα πολλά των οποίων έχουν μακρόχρονη υπολειμματική δράση (Nriagu & Simmons, 1990).

Τα φυτοφάρμακα ευθύνονται, επίσης, για ρύπανση και του πόσιμου νερού. Από έρευνα (Hallberg, 1989) που έγινε στη Μινεσότα και Αϊόβα των ΗΠΑ διαπιστώθηκε πως το νερό μεγάλου αριθμού γεωτρήσεων για ύδρευση περιείχε φυτοφάρμακα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ίδιας φύσης ρύπανση απειλεί σοβαρότατα την Ταϊβάν και τη Ν. Κορέα (Starke, 1992), κράτη με πολύ μεγάλη κατανάλωση φυτοφαρμάκων ανά στρέμμα.

Πολύ συχνά, οξέα ιατρικά περιστατικά (δηλητηριάσεις, εγκαύματα, κ.ά.) οφείλονται στην επαφή με γεωργικά φάρμακα.

Τα φυτοφάρμακα, σύμφωνα με έρευνες της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (WHO, 1990) προκαλούν δηλητηρίαση σε 1 με 1.5 εκατομμύριο ανθρώπους παγκοσμίως κάθε χρόνο, οι οποίοι είτε είναι αγρότες που τα χρησιμοποιούν, είτε εργάτες που τα παρασκευάζουν, είτε καταναλωτές αγροτικών προϊόντων πρόσφατα ραντισμένων με φυτοφάρμακα, είτε χρήστες από λάθος.

Υπάρχουν όμως και χρόνιες επιδράσεις στην υγεία. Σ' αυτές συμπεριλαμβάνονται αλλαγές στους εγκεφαλικούς κύκλους και νευρολογικές ανωμαλίες, επίδραση στη συμπεριφορά, ανωμαλίες στη γονιμότητα, στειρότητα, διαταραχές στον έμμηνο κύκλο, επίδραση στον μυελό των οστών, γεννήσεις παιδιών με ανωμαλίες, καρκινογένεση, εκφυλισμός της άμυνας του οργανισμού και αλλεργικές ή φλεγμονώδεις αντιδράσεις στους ιστούς.

Ένα σύνολο οικολογικών και επιστημονικών οργανώσεων διεξάγει εκστρατεία για την παντελή απαγόρευση της παραγωγής και χρήσης σε πλανητικό επίπεδο των παραπάνω ουσιών (Φίλης, 1987). Η απάντηση των πολυεθνικών εταιριών, που παράγουν όχι μόνο τα παραπάνω, αλλά και ίσου ή και μεγαλύτερου βαθμού επικινδυνότητας προϊόντα, συνήθως είναι η απόσυρση των προϊόντων αυτών από τις αγορές των χωρών όπου υπάρχει αντίδραση, και η εξαγωγή τους σε άλλες χώρες (Μπουγκέρα, 1994) για όσο διαρκούν τα αποθέματά τους, ενώ συχνά συνεχίζουν και την παραγωγή τους. Ακόμη και σήμερα μεταφέρεται DDT στον Τρίτο κόσμο. Εταιρείες όπως η Union Carbide, η Bayer και η ICI κατασκευάζουν νέες βιομηχανικές παραγωγικές μονάδες στις ίδιες τις τριτοκοσμικές χώρες, εκμεταλλευόμενες όχι μόνο τους φθηνούς μισθούς και το χαμηλότερο μεταφορικό κόστος, αλλά και την άγνοια των κατοίκων όσον αφορά τις επικίνδυνες συνέπειες των φυτοφαρμάκων και την ανυπαρξία ελέγχων ασφάλειας στους χώρους εργασίας (Μοδινός, 1988). Και ενώ πέντε πολυεθνικές εταιρίες (Bayer, Ciba-Geigy, Shell, Monsanto και ICI) ελέγχουν ουσιαστικά το 50% της παγκόσμιας αγοράς φυτοφαρμάκων, η Ελλάδα με τη σειρά της, αφ' ενός εισάγει, αφ' ετέρου εξάγει κυρίως στον Τρίτο Κόσμο (Νιγηρία, Σαουδική Αραβία, Ιράν, Ιράκ, Συρία, Κένυα, Κουβέιτ, Αιθιοπία, Βουλγαρία, Πολωνία κλπ) φυτοφάρμακα, ακόμη και απαγορευμένα σε χώρες του Βορρά (Χρυσόγελος, 1988 από Γεωργόπουλο, 1996).

1.1.6 Λιπάσματα

ισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό με το πόσιμο νερό. Το υπόλοιπο 70-80% εισέρχεται με την κατανάλωση λαχανικών και κρέατος (το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία με συντηρητικά). Τα λιπάσματα περιέχουν κυρίως άζωτο, φωσφόρο και κάλιο. Λόγω της υπερβολικής χρήσης, κάποιες σημαντικές ποσότητες ενώσεων των στοιχείων αυτών που δεν μπορούν να συγκρατηθούν από το έδαφος, παρασύρονται από τα νερά διήθησης και απορροής, παράλληλα με τη διάβρωση των επικλινών εκτάσεων, και συσσωρεύονται στα επιφανειακά νερά.

Έχει αναφερθεί πως τα σιτηρά (σιτάρι, κριθάρι, καλαμπόκι) αξιοποιούν κατά μέσο όρο μόνο το 30% της αζωτούχου λίπανσης (Σιμώνας & Κακοτζάκης, 1989).

- Ιδιαίτερα ανησυχητική είναι η κατείσδυση αζώτου με τη μορφή των νιτρικών αλάτων προς τους υπόγειους υδροφορείς, οι οποίοι εφοδιάζουν μέσω γεωτρήσεων με πόσιμο νερό ανθρώπινες κοινωνίες.

Κάθε χρόνο η χρήση λιπασμάτων αυξάνεται ολοένα και περισσότερο, καθώς η αύξηση στις αποδόσεις των αγρών περιορίζεται συνεχώς (Κόμονερ, 1980). Αυτό το γεγονός συντελεί ώστε το 25% των λιπασμάτων που καταναλώνονται στην Ευρώπη και τη Β. Αμερική να μη χρησιμοποιείται καθόλου από τα φυτά, αλλά να τροφοδοτεί απευθείας τα υπόγεια νερά. Τα νιτρικά μπορεί να φθάσουν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, μεγαλύτερες των 50mg/l που θεωρείται το ασφαλές ανώτατο όριο για την ύδρευση, και να τα καταστήσουν ακατάλληλα.

Η συγκέντρωση των νιτρικών που ανιχνεύεται στα υπόγεια νερά αυξάνει συνέχεια. Σύμφωνα με τη θεωρία πως η κατείσδυση του νερού που τα περιέχει διαρκεί αρκετά χρόνια, ώσπου το νερό αυτό να φτάσει στους υπόγειους ορίζοντες, πρέπει να αναμένεται περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών, αφού οι ποσότητες που ανιχνεύονται σήμερα αντιστοιχούν στις απορροές από τα καλλιεργούμενα χωράφια των δεκαετιών του '70 και του '80, όταν η γεωργία ήταν λιγότερο εντατική (Dudley, 1990). Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα της εντατικής κτηνοτροφίας: μια αγελάδα παράγει ετησίως περίπου 16m³ κοπριά η οποία περιέχει 50kg νιτρικών.

- Τα νιτρικά μέσα στο σώμα μετατρέπονται σε νιτρώδη, και αυτά σε νιτροζαμίνες που εντάσσονται στις καρκινογόνες ενώσεις. Η υπερβολική αζωτούχος λίπανση μπορεί να δημιουργήσει συσσώρευση νιτρικών κυρίως στα φυλλώδη λαχανικά, αλλά και στα κονδυλόρριζα, σε βαθμό τέτοιο, που γίνονται επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία. Το 20-30% των νιτρικών μπορεί να εές ουσίες που περιέχουν νιτρικά. Τα νιτρικά άλατα καθώς και τα νιτρώδη χρησιμοποιούνται για την αντιβακτηριακή τους δράση ως πρόσθετα στα αλλαντικά, με τα σύμβολα E-249 και E-252 αντίστοιχα.)
- Δυσμενείς επιπτώσεις από την υπερβολική λίπανση παρατηρούνται και στο έδαφος. Η μακροχρόνια λίπανση με αζωτούχα λιπάσματα κάνει τα εδάφη πιο όξινα. Οι μεταβολές της οξύτητας του εδάφους επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων του εδάφους προς τα φυτά. Επηρεάζουν επίσης τη δράση μικροοργανισμών που δρουν μέσα στο έδαφος, όπως είναι τα βακτήρια και οι μύκητες, και κατ' επέκταση τις λειτουργίες των φυτών που στηρίζονται στη συμβίωση με τους μικροοργανισμούς αυτούς. Τα λιπάσματα με την εφαρμογή τους στο έδαφος μπορούν να αυξήσουν και τη συγκέντρωση των αλάτων στο εδαφικό διάλυμα.
 - Δυσμενείς επιπτώσεις από την αλόγιστη χρήση λιπασμάτων παρατηρούνται και στην ατμόσφαιρα. Μεγάλες ποσότητες αζώτου εκλύονται από τα λιπάσματα με τη μορφή αερίων, κυρίως στοιχειακού αζώτου, υποξειδίου του αζώτου και αμμωνίας (N_2 , N_2O , NH_3). Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) παίζει σημαντικό ρόλο στην καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος της στρατόσφαιρας και συμβάλλει στη διαταραχή των κλιματικών συνθηκών του πλανήτη μας, εφ' όσον εκφράζονται φόβοι ότι το N_2O συμμετέχει στη δημιουργία του "φαινομένου του θερμοκηπίου". Η αμμωνία, μαζί με άλλες ενώσεις που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, συμβάλλει στο φαινόμενο της "όξινης βροχής". Έχει διαπιστωθεί ότι η βιομηχανοποιημένη γεωργία παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του τελευταίου αυτού φαινομένου.

1.1.7 Τα απορρυπαντικά

Τα σύγχρονα απορρυπαντικά είναι βιοαποικοδομήσιμα, αλλά προκύπτουν προβλήματα λόγω των πρόσθετων ουσιών που τα συνοδεύουν.

Οι πρόσθετες ουσίες είναι πολυφωσφορικά άλατα, που συνοδεύουν τα δραστικά συστατικά κυρίως για να δεσμεύουν τα στοιχεία που έχουν σχέση με τη σκληρότητα του νερού (ασβέστιο, μαγνήσιο). Στα εμπορικά απορρυπαντικά, το μεν δραστικό συστατικό περιέχεται σε ποσοστό έως και 50%, τα δε πρόσθετα περιέχονται σε ποσοστό έως και 40% γιατί έτσι επιτυγχάνονται φθηνότερα τελικά προϊόντα. Όμως, αυτές ακριβώς οι

ποσότητες των πρόσθετων ουσιών, δηλαδή των φωσφορικών αλάτων, συντελούν στην ιδιαίτερη μορφή ρύπανσης των νερών που ονομάζεται ευτροφισμός (Βασιλικιώτης, 1981 - Σημαντώνη-Γκενάκου, 1982).

Η ρύπανση του νερού από φωσφορικά ή νιτρικά άλατα (θρεπτικά) και από οργανικές ουσίες, παρεμβαίνει άμεσα, μέσω του τροφικού πλέγματος, στη δομή των βιολογικών κοινοτήτων, επηρεάζοντας την αφθονία και την ποικιλία των ειδών που απαρτίζουν μια βιοκοινότητα.

1.1.8 Ευτροφισμός

Ευτροφισμός προκαλείται όταν πάρα πολλά θρεπτικά εμπλουτίζουν το νερό και οδηγούν στην υπερ-αύξηση των αυτότροφων οργανισμών.

Πηγές θρεπτικών είναι: 1) **τα λιπάσματα**, λόγω την ποσοτήτων αζώτου, φωσφόρου και καλίου που περιέχουν, 2) **τα απορρυπαντικά**, λόγω των ποσοτήτων φωσφόρου, και 3) **οι οργανικές ύλες των αστικών λυμάτων και των κτηνοτροφικών αποβλήτων**. Οι οργανικές αυτές ύλες (υδατάνθρακες, λίπη, πρωτεΐνες κλπ), οξειδούμενες από μικροοργανισμούς των γλυκών νερών, μετατρέπουν τον άνθρακα σε CO₂, τον φωσφόρο σε PO₄⁻, το θείο σε SO₄⁻ και το άζωτο σε NO₃⁻.

Οι μεγάλες αυτές εισροές θρεπτικών και ενέργειας έχουν μετατρέψει τις τελευταίες δεκαετίες πολλά υδάτινα περιβάλλοντα από oligότροφα, σε εύτροφα. **Ο ευτροφισμός δεν είναι μια απλή διαδικασία, που να οδηγεί απλώς σε υψηλή πρωτογενή παραγωγικότητα, αλλά ένα σύνθετο φαινόμενο όπου ένας αριθμός παραγόντων αλληλεπιδρούν και τελικά μεταβάλλουν τη δομή των βιοκοινωνιών.**

Η πρώτη αλλαγή στο περιβάλλον φαίνεται με την ανάπτυξη μπλε-πράσινων φυκών στην επιφάνεια του νερού (κυανόφυτα, κυανοβακτήρια), που ήταν πάντα η πιο διαδεδομένη ομάδα φωτοσυνθετικών κυττάρων. Οι συναθροίσεις αυτών των οργανισμών ονομάστηκαν "water blooms" και είναι το αποτέλεσμα ανακατανομής των πληθυσμών μιας υδρο-βιοκοινότητας, σε περίπτωση ασθενούς ανατάραξης των νερών (Reynolds, 1972).

Παρόμοιες συναθροίσεις χρωματίζουν τα νερά από πράσινα έως καφέ, ως αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης της μορφολογίας, της φυσιολογίας και της ηθολογίας αυτών των

οργανισμών με το περιβάλλον τους. Θερμοκρασίες ανώτερες των 20⁰C, pH>8 και υψηλά επίπεδα θρεπτικών φωσφορικών αλάτων συνήθως προεξοφλούν τη δημιουργία μπλε-πράσινων "water blooms" που μειώνουν και τη διαύγεια του νερού. Πολλά είδη κυανοφύτων που συμμετέχουν, βρέθηκε ότι είναι τοξικά.

Εάν η ροή του νερού είναι αρκετά ισχυρή, τότε ένας ποταμός μπορεί να επανακάμψει αρκετά γρήγορα από το φαινόμενο του ευτροφισμού. Η ταχύτητα επαναφοράς εξαρτάται:

- από την έκταση της πηγής ρύπανσης (σημειακή ή διάχυτη),
- από τη χρονική διάρκεια της ρύπανσης,
- από το μέγεθος του ποταμού που σχετίζεται με τη ροή και την παροχή του, καθώς και
- από τις αποθηκευμένες ποσότητες θρεπτικών στη λάσπη του πυθμένα του.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η παγκόσμια κατανομή και συχνότητα των συναθροίσεων αυτών των φυκών αυξήθηκε, ως αποτέλεσμα του ευτροφισμού. Ίσως αυτό να σχετίζεται και με την τάση του ανθρώπου να χρησιμοποιεί όλο και περισσότερο τα νερά των ποταμών για τις διάφορες δραστηριότητές του, με αποτέλεσμα οι ποταμοί να μετατρέπονται σε υδατοσυλλογές πίσω από φράγματα, ή σε αρδευτικά κανάλια πολύ μικρή ροής.

1.1.8.1 Επίδραση του ευτροφισμού στη δομή μιας βιοκοινότητας

Ο ευτροφισμός δεν οδηγεί απλά στην αύξηση της φυτοπλαγκτονικής βιομάζας, αλλά επηρεάζει τη δομή όλης της βιοκοινότητας, καθώς η ανάπτυξη αυτών των μπλε-πράσινων φυκών, που είναι καλύτερα προσαρμοσμένα στα γλυκά νερά (Sommer, 1996a), συνεπάγεται τον περιορισμό άλλων φυτοπλαγκτονικών ειδών όπως π.χ. των διατόμων. Όμως τα διάτομα είναι μια από τις περισσότερο προτιμώμενες και πλούσιες πηγές άνθρακα για τους ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς και για τα ψάρια.

Έτσι βλέπουμε πως ο ευτροφισμός, μέσω του τροφικού πλέγματος, μπορεί να επηρεάσει τη δομή της βιοκοινότητας και να μειώσει τη βιοποικιλότητα.

1.1.8.2 Επιπτώσεις από τον ευτροφισμό

Οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα λύματα και στα απόβλητα, και τις μετατρέπουν σε άλατα, (μεταξύ των οποίων είναι και τα θρεπτικά άλατα του φωσφόρου και του αζώτου) καταναλώνοντας το οξυγόνο του υδρόβιου περιβάλλοντός τους. Αλλά και με την υπερ-αύξηση της φυτοπλαγκτονικής βιομάζας λόγω του ευτροφισμού, συσσωρεύονται ακόμη μεγαλύτερες ποσότητες οργανικής ύλης, τις οποίες αποικοδομώντας οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν ακόμη περισσότερο το διαλυμένο οξυγόνο και απελευθερώνουν εκ νέου θρεπτικά συστατικά στο υδρόβιο περιβάλλον τους. **Το αποτέλεσμα είναι μειωμένη ποσότητα οξυγόνου για τη διατήρηση της υπάρχουσας βιοκοινότητας του υδάτινου αποδέκτη, που μπορεί να καταλήξει και σε συνθήκες ανοξίας.** Τότε η αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων συνεχίζεται από αναερόβιους μικροοργανισμούς με την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων, όπως μεθανίου (CH_4), υδρογόνου (H_2), αμμωνίας (NH_3), υδροθείου (H_2S) και φωσφίνης (PH_3) που είναι όλες ουσίες τοξικές (Ζαφειρόπουλος, 1982). Από τους υπόλοιπους οργανισμούς, τα ψάρια έχουν την υψηλότερη ανάγκη σε οξυγόνο, ενώ τα βακτηρίδια τη χαμηλότερη. Η περιεκτικότητα του νερού σε οξυγόνο ποικίλλει και εξαρτάται πολύ και από άλλους παράγοντες, όπως η ροή, η θερμοκρασία κλπ, όπως αναφέρεται σε άλλα κεφάλαια.

Στη λίμνη Μητρικού Ροδόπης, το 1980, ο ευτροφισμός προκάλεσε μια τεράστια αύξηση των κυανοφυκών (του στρώματος των φυκών στην επιφάνεια της λίμνης), η σήψη των οποίων δημιούργησε αναερόβιες και τοξικές συνθήκες, δηλαδή έλλειψη οξυγόνου και παραγωγή υδροθείου, αμμωνίας και μεθανίου. Σαν συνέπεια προκλήθηκε ο θάνατος 18 τόνων εμπορεύσιμων ψαριών (γριβάδια, χέλια, κέφαλοι) αλλά και πολλών τόνων μη εμπορεύσιμων ψαριών και γόνου, με αποτέλεσμα την καταστροφή του ιχθυοπληθυσμού της λίμνης (Κιλικίδης et al., 1982).

Στη λίμνη του Αγ. Βασιλείου (του Λαγκαδά) εμφανίζεται συχνά το φαινόμενο της ανοξίας, ιδιαίτερα κατά το καλοκαίρι, όταν η περιεκτικότητα οξυγόνου σε βάθος μεγαλύτερο των 2,5 μέτρων μειώνεται κάτω του 1ppm , γίνεται δηλαδή πολύ μικρότερη από την περιεκτικότητα την αναγκαία για τη ζωή των ψαριών. Αυτό αποδίδεται στη μεταφορά ανεπεξέργαστων οικιακών και κτηνοτροφικών λυμάτων καθώς και υπολειμμάτων λιπασμάτων από τις γύρω περιοχές (Ζαρκανέλλα, 1989α). Περιφερειακά της λίμνης υπάρχουν επίσης ρυπογόνες βιομηχανικές μονάδες (π.χ. βαφεία υφασμάτων) που ο ρόλος τους είναι επίσης επιβαρυντικός για τη λίμνη. Πάντως κάποια από τα

εργοστάσια (π.χ. η γαλακτοκομία ΑΓΝΟ) διαθέτουν βιολογικό καθαρισμό των αποβλήτων τους, ο έλεγχος όμως της ορθής λειτουργίας τους είναι αμφίβολος.

Το ίδιο φαινόμενο εμφανίζεται περιοδικά και στον ποταμό Λουδία και αποδίδεται στα οργανικά φορτία από τις βιομηχανικές επεξεργασίες φρούτων και λαχανικών της περιοχής (Ζαρκανέλλα, 1989β).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα είναι τα αποκαλούμενα βαρέα μέταλλα όπως βηρύλλιο, κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, νικέλιο, άργυρος, χρυσός, χρώμιο, ψευδάργυρος και χαλκός. Τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός) ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα λόγω της τιμής τους και έτσι δεν είναι πρακτικά ρύποι. Θεωρούνται τοξικά όσα μέταλλα έχουν δυσμενή επίδραση στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα, από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά.

Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες δράσεις τους είναι και καρκινογόνες. Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών

Στον πίνακα 1 δίνονται τα όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα ενώ στον πίνακα 2 οι βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον.

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικό, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξειδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξότμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήριο, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα

Υδατοδιαλυτά αρσενικά

Βακτηριακά χρωστικά από αυλάκια

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Hg	1.35×10^1	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Hh	0.002
Sr	8.10	Cd	2.7×10^{-4}
Li	0.10	Cd	1.3×10^{-4}
Al	0.01	Cr	5×10^{-3}
Fe	0.01	Hg	3×10^{-3}
Zn	0.01	Pb	3×10^{-3}
Ni	0.0054		

Βιβλιογραφία

- Αθ. Βαλαβανίδης « Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία» Πανεπιστήμιο Αθηνών 2007
- ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Ε. Γρηγοροπούλου 2005.

2.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Τα μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα στο έδαφος βρίσκονται:

- Με τη διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο ύδωρ στράγγισης.
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.
- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- Προσλαμβάνονται από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό.
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων (η περίπτωση αυτή αναφέρεται σε μεγαλύτερο βαθμό στον υδράργυρο, αλλά και στα μεταλλοειδή τα οποία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος).

2.3 ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Η συγκέντρωση ενός μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα είναι συνήθως μικρή. Σε εδάφη που μετρήθηκαν σε περιοχές της Νέας Υόρκης η μέση συγκέντρωση των στοιχείων κοβαλτίου, χαλκού, ψευδαργύρου και μαγγανίου ήταν αντίστοιχα 0,0005, 0,008, 0,015 και 0,06 $\mu\text{g MI}$. Η συγκέντρωση του μολυβδαινίου στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται από 0,002 μέχρι 0,008 $\mu\text{g cm}^3$.

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο ύδωρ στράγγισης σε $\mu\text{g cm}^3$ είναι οι εξής:

Cd: 0.005, Cr: 0.1, Cu:0,04, Ni: 0.06, Pb: 0.03, Zn:0,08.

Προέλευση του καδμίου

Γεωχημική προέλευση του καδμίου

Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι περίπου $0,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ (Hekrichs et al. 1980 ; Bowen, 1979).

Το κάδμιο σχετίζεται στενά με το ψευδάργυρο, διότι: α) τα δύο στοιχεία έχουν ανάλογη ιονική δομή, β) έχουν την ίδια τιμή ηλεκτροαρνητικότητας και γ) και τα δύο στοιχεία έχουν την τάση να δεσμεύονται από το ανθρακικό ασβέστιο. Το κάδμιο έχει μεγαλύτερη τάση για σύνδεση με το θείο σε σχέση με τον ψευδάργυρο . Ο μέσος όρος του λόγου Cd:Zn για όλα τα πετρώματα είναι περίπου 500:1 , αλλά κυμαίνονται από 27:1 μέχρι 7000:1 (Erstein 1974). Οι κύριες πηγές καδμίου στο έδαφος είναι τα ορυκτά ZnS (σφαλερίτης και βουρτσιίτης), αλλά και άλλα δευτερεύοντα ορυκτά.

Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου , ενώ οι φωσφορίτες (sedimentary Ca phosphater) και marine black shales (σχιστόλιθοι) εμφανίζονται να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου .

Οι συγκεντρώσεις καδμίου στα πετρώματα . Οι ερευνητές Page και Pigham (1973) , υποστηρίζουν ότι εδάφη που προέρχονται από : πυριγενή πετρώματα περιέχουν κάδμιο $0,1-0,3 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ πετρώματος , τα μεταμορφωμένα πετρώματα περιέχουν κάδμιο $0,1-1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ πετρώματος τα ιζηματογενή περιέχουν κάδμιο $0,3-11 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ πετρώματος.

Πίνακας 2.1 Συγκεντρώσεις καδμίου σε διάφορα πετρώματα. (Erstein , 1974;Page και Mohamed El-Amamy, 1987; Adriano, 1986; Thornton, 1992) .

Πέτρωμα	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg^{-1} πετρώματος)	Μέσος όρος συγκέντρωσης (mg Cd kg^{-1} πετρώματος)
Πυριγενή πετρώματα	0,03 -0,57	0,23
Γρανίτες	0,01-1,6	0,2
Βασάλτες	0,01-1,6	0,13
Shales-Clays	0,017-11	*
Σχιστόλιθοι	0,3-219	*
Sandstones	0,019	*
Ανθρακικά	0,007-12	0,065
Φωσφορίτες	<10-980	*
Γαιάνθρακες	0,01-300	*
Σφαλερίτης	0,2-0,4	*

Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση

Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής. Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη κυμαίνεται από 1 μέχρι 6 ng Cd m⁻³ για τις αγροτικές περιοχές , 3,6-20 ng m⁻³ για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m⁻³ για τις βιομηχανικές περιοχές σε ορισμένες δε περιπτώσεις μέχρι και 11000 ng m⁻³(Hutton, 1982).

Οι βασικότερες πηγές ατμοσφαιρικής εκπομπής καδμίου είναι οι βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων , η καύση ορυκτών καυσίμων και οι εκπομπές από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και σιδηρομεταλλευμάτων (Tiller, 1989).

Η ύπαρξη του καδμίου στις περιοχές αυτές , οφείλεται στη μεγάλη πτητικότητα του καδμίου όταν εκτίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C (Bowen , 1979) . Η συνολική εισροή καδμίου στο έδαφος τόσο από την ξηρή απόθεση , όσο και από τις βροχοπτώσεις κυμαίνεται από 2,6 μέχρι 19g Cd εκτάριο⁻¹ χρόνο⁻¹ στις αγροτικές περιοχές .

Η τιμή 3g Cd εκτάριο⁻¹ χρόνο⁻¹ θεωρείται ως η πιο αντιπροσωπευτική για την απόθεση καδμίου στις αγροτικές περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Hutton, 1982).

3.3.1.4. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με λιπάσματα

Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα καλλιεργούμενα εδάφη . Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφοριτές οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων . Οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

3.3.1.5. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύς του βιολογικού καθαρισμού (sewage sludge).

Η ιλύς παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις ως προς τη συγκέντρωση του καδμίου ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται . Σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύς του βιολογικού καθαρισμού , βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway , 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17

μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983 ; Williams et al. 1976).

Τις τελευταίες δεκαετίες η συγκέντρωση του καδμίου στην ιλύς του βιολογικού έχει ελαττωθεί σημαντικά εξαιτίας των διαδικασιών ελαχιστοποίησης των αποβλήτων που έχουν επιβληθεί στις βιομηχανίες .

Πίνακας Συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα

Προέλευση του φωσφορίτη	Εύρος συγκέντρωση mg Cd kg ⁻¹ λιπάσματος	Βιβλιογραφία
Διάφορες χώρες	0,1 - 170	Kabata - Pendias et al.1992
Διάφορες χώρες	3,3 - 40	Jones et al. 1987
Νησιά του Ειρηνικού	18-91	Williams και David , 1973
Δυτικές Η.Π. Α	<200	Jones et al 1987
Φλόριδα	<20	Jones et al 1987
	Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg ⁻¹ P)	
Μαρόκο	137	Hutton, 1982
Η.Π.Α.	80	Hutton, 1982
Togo	367	Hutton, 1982
Σενεγάλη	584	Hutton, 1982
Ρωσία	1,8	Hutton, 1982
Τυνησία / Αλγερία	137	Hutton, 1982
Ισραήλ / Ιορδανία	82	Hutton, 1982

Τα όρια για την ιλύς του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από 9 mg Cd kg⁻¹ ξηρή ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK, 1993).

3.3.1.6. Χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη

Κατά τη αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται και μεταβαίνει στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd²⁺ (Holm et al. 1996). Στα εδάφη το Cd μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή αρκετών ανόργανων συμπλοκών ιόντων CdCl⁺ , CdOH⁺ , CdHCO₃⁺ , CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, Cd(OH)₄²⁻, αλλά

και οργανικών συμπλοκών (Kabata - Pendias et al. 1992).

Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους . Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosol 0,78 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους και η χαμηλότερη στα podzols 0,37 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους .

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Cd στην ιλύς του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στη γεωργία (McGrath et al. 1994).

Πίνακας 2.1. Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Cd στην ιλύς του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στην γεωργία και στα εδάφη που δέχτηκαν ιλύς βιολογικούς καθαρισμού ως και οι ετήσιες επιτρεπόμενες προσθήκες.

Χώρα	Έτος	Μεγίστη συγκέντρωση Cd (mg Cd kg ⁻¹)	Συγκέντρωση Cd σε εδάφη που δέχτηκαν ιλύ (mg kg ⁻¹ ξηρής ουσίας)	Ετήσιες επιτρεπόμενες προσθήκες (kg-1 ξηρής ουσίας)
Ευρωπαϊκή Ένωση	1986	20-40	1-3	0,15
Γαλλία	1988	20	2	0,15
Γερμανία	1992	10*	1,5	0,15
Ισπανία	1990	20	1,0	0,15
Δανία	1990	1,2	0,5	0,008
	1995	0,8	*	*
Φιλανδία	1995	1,5	0,5	0,0015
Σουηδία	1995	2,0	0,5	0,002
Η.Π.Α	1993	8,5	2,0	1,9

Ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο το κάδμιο βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον είναι το 2⁺ και οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κίνηση των ιόντων καδμίου είναι το pH του εδάφους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής . Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη , στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd²⁺ , CdSO₄ και CdCl₄⁺ , ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd²⁺ , CdCl⁺ , CdSO₄ και CdHCO₃⁺ (Sposito και Page , 1984).

Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από :

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

Οι ερευνητές Tiller et al (1979) και Soon (1981), υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα από την καταβύθιση . Όταν όμως η τιμή του pH υπερβεί μία οριακή τιμή τότε η διαδικασία εκείνη η οποία επικρατεί είναι η καταβύθιση , Το διάγραμμα της διαλυτότητας του καδμίου σε σχέση με το pH του εδάφους:

Φαίνεται ότι σε $pH > 7,5$ το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως $CdCO_3$ ή και ως $Cd_3(PO_4)_2$.

Ο ερευνητής John(1972), ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάτε ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο .

Οι ερευνητές Abd -Elfattah και Wada (1981), υποστηρίζουν ότι τα οξειδία του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου . Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen (1974) ; των Forbes et al. (1976) και των Street et al. (1977).

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

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφήσει από τη στερεή φάση του εδάφους , εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering ,1980 ; Gerritse και Van Driel, 1984):

- Από το pH του εδάφους ,
- από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου .
- από τη σταθερότητα των συμπλοκών του καδμίου

- από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος .
- από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά .

Ο ερευνητής Christensen (1984 , υποστηρίζει ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα αμμώδη και τα πηλώδη (loamy) εδάφη αυξάνονταν κατά ένα συντελεστή 3 για κάθε αύξηση της τιμής του pH κατά μία μονάδα και σε pH₄ και 7,7 .

Οι ερευνητές Fattah και Pickering (1977) , έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8 .

Οι ερευνητές Garcia-Miragaya και Page (1978) , οι Zachara και Smith (1994), καθώς και οι Cowan et al. (1992) ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7 , εδάφη τα οποία είναι πλούσια σε οργανική ουσία ή ένυδρα οξειδία του σιδήρου , είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου , σε σχέση με τα εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου του τύπου 2:1 και μεγάλες τομές C.E.C.

Με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή :

- Αυξάνεται η υδρόλυση .
- Αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους.
- Αυξάνεται το αρνητικό φορτίο του εδάφους που εξαρτάται από την τιμή του pH του εδάφους

Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστάτων . Οι Ερευνητές Fattah και Pickering (1977) , υποστηρίζουν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH που κυμαίνονται από 3 μέχρι 11. Ο υποκαταστάτης EDTA σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα αλλά όμως σε χαμηλές τιμές pH αυτά δίστανται.

Το αμινοξύ γλυκίνη προκαλεί μετατόπιση της καταβύθισης του καδμίου σε υψηλότερες τιμές pH, ενώ το ταρταρικό οξύ δεν επηρεάζει την προσρόφηση .

Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα τα σύμπλοκα όμως αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell et al. 1983 ; Livens, 1991) .

Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιούν τα βαρέα μέταλλα , ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψης τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σ' αυτά . Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ σταθερά , όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton et al. 1996) . Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξείδια του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά .

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου , κοβαλτίου ,χρωμίου, χαλκού , νικελίου και μόλυβδου . Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου , Ο Christensen (1984) υποστηρίζει ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται με ένα συντελεστή 10 (π.χ. από $10^{-1}M$ γίνεται $10^{-2}M$) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67% .

Οι ερευνητές Cowan et al. (1991) , παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφηση τους στα οξείδια του σιδήρου . Ο Christensen (1987) , υποστηρίζει ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου , λόγω του ανταγωνιστικού προτύπου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησης του. Παρόλα αυτά , αν και η προσρόφηση του καδμίου ελαττώνεται η μορφή της ισόθερμης διατηρείται .

Μείωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης , όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων . Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου , δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφηση του από την στερεή φάση (Smolders και McLaughlin , 1996). Επομένως μείωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη , καθώς και στα εδάφη τα οποία αρδεύονται με αλμυρό ύδωρ .

Οι ερευνητές Evans et al. (1991) , απέδειξαν ότι παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος , όταν υπάρχουν χλωριούχα , με την ακόλουθη σειρά : $Hg > Cd > Pb > Zn$. Η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα . Με αυτόν τον τρόπο, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway et al (1988) ; Papadopoulos και Rowell , (1988) ,

καθώς και οι Temminghoff et al. (1995) , έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν υψηλό ποσοστό CaCO_3 , ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάτε από το CaCO_3 . Οι ανωτέρω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον ασβεστίτη είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($<1 \mu\text{mol Cd g}^{-1}$ ασβεστίτη).

Όταν όμως η συγκέντρωση του καδμίου είναι υψηλή , προηγείται η καταβύθιση του καδμίου με τη μορφή του CdCO_3 . Η προσρόφηση του καδμίου από τον ασβεστίτη είναι ουσιαστικά **χημειορόφηση** και πραγματοποιείται εξαιτίας της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του ασβεστίτη (Paradopoulos και Rowell ,1988).

3.3.1.7. Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος - φυτό

Το κάδμιο στα φυτά

Η τοξική δράση του καδμίου στα ζώα και στον άνθρωπο είναι αθροιστική . Για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητα των φυτών και των φυτικών τροφών σε κάδμιο .

Η περιεκτικότητα σε κάδμιο των τροφών φυτικής προέλευσης παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις . Σε μη ρυπασμένα εδάφη έχει υπολογιστεί ότι η υψηλότερη συγκέντρωση βρίσκεται στα φύλλα από σπανάκι ($0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ χλωρής μάζας) και στα φύλλα του μαρουλιού ($0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρής ουσίας, $3,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρής ουσίας).

Σε περιοχές ρυπασμένες , τα φυτά εφοδιάζονται κάδμιο από το έδαφος και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το ύδωρ που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin et al 1990).Οι Cunningham et al. (1975) , συμπεραίνουν ότι το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να εμφανιστεί στα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης.

Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton et al. 1986).

Οι Kloke et al. (1984) , υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία εκδηλώνονται τοξικά συμπτώματα , κυμαίνεται από 5 μέχρι 10 mg kg^{-1} ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα είδη φυτών , ενώ οι Machicol και Beckett (1985), ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg kg^{-1} ξηρής ουσίας.

Τα συμπτώματα που εμφανίζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου , είναι : καθυστέρηση της ανάπτυξης , καταστροφή των ριζών , χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων - καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων . Η τοξική δράση του καδμίου στα φυτά οδηγεί σε παρεμπόδιση του μεταβολισμού των θρεπτικών στοιχείων , παρεμποδίζει τη φωτοσύνθεση την αναπνοή και μειώνεται η διαπερατότητα της κυτταροπλάσματικής μεμβράνης .

3.3.1.8. Πρόσληψη και μεταφορά του καδμίου στα φυτά

Το κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τη μεταβολικές διαδικασίες των φυτών , ωστόσο όμως προσλαμβάνεται από τις ρίζες και από τα φύλλα των φυτών. Επίσης συσσωρεύεται στους μικροοργανισμούς του εδάφους .Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά είναι η τιμή του pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane (1981), αναφέρουν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε τιμές pH από 4,5 μέχρι 5,5 . Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι τα κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλοκών. Οι ερευνητές Babich και Stotzky (1978) και οι Chaney και Homick (1977), υποστηρίζουν ότι και το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλοκών .

Οι Kitagishi και Yamane (1981) , ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται , κατά 0,14 Vilt , η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα . Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα , τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά . Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου . Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι.

Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, όταν η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή .

Από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες ποικιλίες καπνού , σχετικά με την πρόσληψη Cd από τις ποικιλίες Burley , Virginia και Ελασσόνα , διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη του Cd ήταν διαφορετική σε κάθε ποικιλία .

Συγκεκριμένα μεγαλύτερες ποσότητες Cd ($1,7 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ Ξ.Ο}$) από τις ποικιλίες Virginia ($1 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ Ξ.Ο}$) και Ελασσόνα ($1,6 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ Ξ.Ο}$) (Golia E.E ,I.K Mitsios ,and C.D . Tsantilas ,Mitsios et al. 2003).

Το πιο σημαντικό βιομηχανικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουφρίδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων (Landehesse, Dupemann και Schwedt, 1994). Επίσης το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες .

Οι ερευνητές Dabin et al .(1978) και Braude et al (1980) , ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα που παρουσιάζονται στην παραγωγή . Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά οφείλεται στο ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ένζυμων .

Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker (1985) , απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε μονοξειδίο του αζώτου .

3.3.2. ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Εισαγωγή

Ο μόλυβδος δεν είναι απαραίτητο και ωφέλιμο στοιχείο για τα ζώα και τα φυτά . Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος είναι ένα επικίνδυνο δηλητήριο για τον άνθρωπο και κυρίως για τα ανήλικα άτομα , τα οποία αποτελούν ιδιαίτερα ευαίσθητη ομάδα . Οι Wixson και Davies (1994), υποστήριξαν ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση του μολύβδου που βρέθηκε στο αίμα ανήλικων παιδιών , με τη συγκέντρωση του μολύβδου που υπάρχει στο έδαφος στο οποίο παίζουν .

Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μη ρυπασμένα εδάφη σε συγκέντρωση $<20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ εδάφους , αλλά έχουν αναφερθεί πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες . Ο μόλυβδος στο περιβάλλον έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος , επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα .

3.3.2.1 Προέλευση του μολύβδου

Γεωχημική προέλευση του μολύβδου

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του μολύβδου στα κρυσταλλικά πετρώματα είναι 16 mg Pb kg^{-1} πετρώματος. Ο Nriagu (1978) , υπολόγισε ότι η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στους γάββους είναι $1,9 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ορυκτού , στον

ανδεσίτη $8,3 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ορυκτού και στο γρανίτη $22,7 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ πετρώματος .

Τα στοιχεία αυτά φανερώνουν την τάση του μόλυβδου να συγκεντρώνεται σε ορυκτά τα οποία περιέχουν πυρίτιο . Ο μόλυβδος , επίσης , παρουσιάζει αυξημένη τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο . Για το λόγω αυτό βρίσκεται στα ορυκτά με δεσμούς με το θείο . Το πιο διαδεδομένο ορυκτό του μόλυβδου είναι ο **γαληνίτης (PbS)**.

Σε μεγάλες επίσης , συγκεντρώσεις παρουσιάζεται ο μόλυβδος σε ιζηματογενή πετρώματα , όπως οι σχιστόλιθοι . Οι σχιστόλιθοι είναι πλούσιοι σε οργανική ουσία και σε σουλφίδια (Meyers et al 1992) και παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μόλυβδου $>23 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ πετρώματος . Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες περιέχουν κατά μέσο όρο 71 mg Pb kg^{-1} πετρώματος .

Στην Αγγλία και Ουαλία ο Daviees (1983) , διαπίστωσε ότι η περιεκτικότητα σε μόλυβδο κυμαίνεται από 15 μέχρι $106 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ εδάφους με γεωμετρικό μέσο , 42 mg Pb g^{-1} εδάφους .

Στους πυριτικούς κρυστάλλους ο μόλυβδος αντικαθιστά το κάλιο με τη διαδικασία της ισόμορφης αντικατάστασης , ενώ στα ανθρακικά άλατα και στον απατίτη αντικαθιστά το ασβέστιο . Αυτό οφείλετε στο γεγονός ότι η ιονική ακτίνα του Pb^{2+} είναι 124 pm , ενώ του K^+ είναι 133 pm και του Ca^{2+} είναι 106 pm .

Ο μόλυβδος απαντάται κυρίως ως ιόν με τη μορφή του Pb^{2+} , άλλα και ως Pb^{4+} . Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης τα σουλφίδια του μόλυβδου , οξειδώνονται και σχηματίζουν ανθρακικά άλατα . Επίσης , είναι δυνατό τα ιόντα του μόλυβδου να ενσωματωθούν σε ορυκτά της αργίλου , σε οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου , καθώς και στην οργανική ουσία του εδάφους .

Προσθήκη μόλυβδου από ατμοσφαιρική απόθεση

Οι ερευνητές Sposito και Page (1984), αναφέρουν ότι οι αέριες αποθέσεις του μόλυβδου από τον αέρα στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους ανέρχονται σε $0,4 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$ στο Νότιο Πόλο, σε $7,2 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$ στο Βορειοδυτικό Καναδά και σε $6,3 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$ στο Βόρειο Michigan στις Η.Π.Α.

Στις αγροτικές , μη βιομηχανοποιημένες περιοχές της κεντρικής Ευρώπης οι ποσότητες του μόλυβδου που αποτίθενται κυμαίνονται από 87 μέχρι $536 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$ κατά μέσο όρο $189 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$, ενώ στην βόρεια Αμερική από 71 μέχρι $20.498 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$ κατά μέσο όρο $4,257 \text{ g Pb εκτάριο}^{-1} \text{ χρόνο}^{-1}$.

Οι ερευνητές Hilbebrand (1974) ; Olson και Skogerboe (1975) ; Harmesen , (1977) και οι Zimdahl και Hassett (1977) , υποστήριξαν ότι οι σπουδαιότερες πηγές

ρύπανσης του μόλυβδου είναι οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης . Οι μορφές με τις οποίες ο μόλυβδος βρίσκεται στο περιβάλλον είναι :PbS ,PbO ,PbSO₄ και PbO.PbSO₄. Επίσης , ο μόλυβδος βρίσκεται στις εκπομπές των οχημάτων με τη μορφή αλάτων με αλογόνα, όπως : PbBr₂ , PbBrCl, Pb(OH)Br και (PbO)₂PbBr₂.

Η εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού μόλυβδου είναι δυνατό επίσης να παρατηρηθεί . Ωστόσο όμως , τα σωματίδια αυτά είναι δυνατό ασταθή και μετατρέπονται σε οξείδια , ανθρακικά και θειούχα άλατα του μόλυβδου . Οι διαδικασίες μεθυλίωσης του μόλυβδου οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε χημικά , είτε βιολογικά , είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης γιατί εφοδιάζουν το περιβάλλον με πτητικές ενώσεις του μόλυβδου , όπως είναι ο τετραμεθυλιούχος και ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος.

Οι ενώσεις αυτές για δεκαετίες αποτελούσαν τις σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης των εδαφών που βρίσκονταν κοντά σε δρόμους με τροχοφόρα . Οι ερευνητές Cannon , και Bowels (1962) ,απέδειξαν ότι γρασίδια ακόμα και σε απόσταση 152 m από δρόμο ταχείας κυκλοφορίας στο Denver , Colorado, ήταν μολυσμένα με μόλυβδο . Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξε και ο Chow (1969) , για τα εδάφη και για τα γρασίδια , στο Maryland χρησιμοποιώντας ισότοπα του μόλυβδου.

3.3.2.3. Προσθήκη μόλυβδου από γεωργικές δραστηριότητες

Οι ερευνητές Frank et al (1976), υποστηρίζουν ότι ο αρσενικός μόλυβδος που χρησιμοποιήθηκε ως φυτοφάρμακο για το ψεκάσμο οπωροφόρων δέντρων , δημιούργησε υψηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη όπου καλλιεργούνταν τα δέντρα αυτά. Τα τελευταία χρόνια δε χρησιμοποιείται πλέον ο αρσενικός μόλυβδος .

Προσθήκη μόλυβδου από την ύλη του βιολογικού καθαρισμού

Κατά τις κατεργασίες που πραγματοποιούνται στο βιολογικό καθαρισμό , τα βιομηχανικά απόβλητα συσσωρεύονται στον ίδιο χώρο με τους μεταλλικούς ρυπαντές , με αποτέλεσμα αυτοί να δεσμεύονται από την οργανική ύλη με τη μορφή συμπλοκών ενώσεων . Οι Bettow και Webber (1977), ανέλυσαν 42 δείγματα ύλης από βιολογικό καθαρισμό σε πόλεις της Αγγλίας και της Ουαλίας στα οποία η συγκέντρωση του μόλυβδου κυμαίνονταν από 120 μέχρι 3000 mg Pb kg⁻¹ ξηρού υλικού . Ο Sommers (1977) , ανέφερε ότι η συγκέντρωση του μόλυβδου σε δείγματα

ίλυος βιολογικού καθαρισμού από οκτώ πολιτείες των Η.ΠΑ κυμαίνονταν από 545 μέχρι 7431 mg Pb kg⁻¹ ξηρού υλικού .

Χημική συμπεριφορά του μόλυβδου στο έδαφος

Ο μόλυβδος συσσωρεύεται κυρίως στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών (Launamma , 1959) σε εδαφικά δείγματα από επιλεγμένες περιοχές της Φιλανδίας . Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των ερευνητών Wrigth et al (1955) , σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στον Καναδά .

Το ότι ο μόλυβδος συσσωρεύεται στον επιφανειακό στρώμα των εδαφών συνδέεται με την ύπαρξη οργανικής ουσίας η οποία και δεσμεύει το μέταλλο δημιουργώντας συμπλοκές ενώσεις και ιόντα (Friedland et al 1984 ; Pinheiro et al 1994) . Με βάση τις ανωτέρω εργασίες ο μόλυβδος εμφανίζεται σχεδόν ακίνητος , οπότε και δεν είναι δυνατό να μεταφερθεί στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής με έκπλυση .

Οι Korte et al (1976) , πραγματοποίησαν έκπλυση 11 εδαφών με διάλυμα το οποίο περιείχε ισότοπο μόλυβδου . Σε όλες τις περιπτώσεις ο μόλυβδος ήταν ακίνητος , εκτός από μία περίπτωση εδαφικού δείγματος Ultisol , με μηχανική σύσταση πηλοαμμώδη και πολύ χαμηλή τιμή της CEC (<2 cmol_c kg⁻¹ εδάφους). Οι Santillan - Medrano και Jurinak (1975) , υποστήριξαν ότι σε μη αλκαλικά εδάφη η διαλυτότητα του μόλυβδου ρυθμίζεται από τις ενώσεις Pb(OH)₂, Pb₃(PO₄)₂, Pb₅(PO₄)₂OH, ενώ σε αλκαλικά εδάφη από το σχηματισμό της ένωσης PbCO₃.

Κατά την εκπομπή καυσίμων από οχήματα τα οποία χρησιμοποιούν βενζίνη με πρόσθετα μόλυβδου , παράγονται οι ενώσεις PbBr₂ , PbBrCl , Pb(OH)Br , (PbO)₂PbBr₂ και (PbBrO)₂PbBrCl (Terhaar και Boyard 1971). Μετά από 18 ώρες οι ενώσεις του Br έχουν μειωθεί κατά 75% και οι ενώσεις του Cl έχουν μειωθεί κατά 30-40% , ενώ παράλληλα σχηματίζονται οξείδια του μόλυβδου , καθώς και ανθρακικά άλατα αυτού .

Οι ερευνητές Khan και Frankland (1984), προσδιόρισαν σε ρυπασμένα εδάφη τις ενώσεις PbCl₂ και PbO . Επιπλέον υποστήριξαν ότι μέσα σε μία ώρα οι ενώσεις του μόλυβδου που είναι υδατοδιαλυτές μετατρέπονται σε μορφές λιγότερο διαλυτές (εκχυλίσιμες με διάλυμα EDTA).

Οι σημαντικότεροι εδαφικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κινητικότητα ή την συγκράτηση του μόλυβδου από την στερεή φάση του εδάφους , είναι η τιμή του pH και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C). Η επίδραση της

οργανικής ουσίας στη συγκράτηση του μόλυβδου είναι σημαντικότερη σε σχέση με την καταβύθισή του ως ανθρακικό άλας ή την προσρόφηση του από τα ένυδρα οξείδια (Ainsworth et al 1994). Οι fattah και Pickering (1977), μελέτησαν τους πιθανούς μηχανισμούς προσρόφησης του μόλυβδου από το μοντμοριλλονίτη με διαδικασίες ιονανταλλαγής , ενώ από τον καολινίτη και τον ιλλίτη ο μόλυβδος προσροφάτε ανταγωνιστικά.

Οι Abd - Elfattah και Wada (1981), υποστήριξαν ότι παρατηρείται εκλεκτική προσρόφηση του μόλυβδου από τα οξείδια του σιδήρου , σε σχέση με το χούμο, τον καολινίτη και το μοντμοριλλονίτη .

Ο Garcia-Miragaya (1984), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε εδάφη τα οποία βρίσκονταν δίπλα σε δρόμους το 0,7% του ποσοστού του μόλυβδου ήταν σε ανταλλάξιμη μορφή , ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό , ήταν δεσμευμένο από την οργανική ουσία του εδάφους . Μικρό μόνο ποσοστό του μόλυβδου βρέθηκε να είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου .

Οι ερευνητές Hildebrand και Blum (1975) , ανέφεραν ότι σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του μόλυβδου στο έδαφος παίζουν τα χουμικά και φουλβικά οξέα και ιδιαίτερα οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους . Οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου στο εδαφικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα χαμηλές με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται πολλά αναλυτικά προβλήματα κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό του Η ερευνήτρια Al.Kabata (1972) , προσδιόρισε συγκέντρωση μόλυβδου στο εδαφικό διάλυμα ίση με 10^{-7} M. Οι Bradford et al (1975),προσδιόρισαν συγκέντρωση μόλυβδου 10^{-9} M σε 68 εδαφικά δείγματα στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α . 10^{-9} M . Τα αποτελέσματα των Gregson και Alloway, (1984).

Πίνακας 2.2 Μόλυβδος σε εδάφη και σε εδαφικό διάλυμα

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

Η συσσώρευση του μόλυβδου στην επιφάνεια των εδαφών έχει μεγάλη οικολογική σημασία , γιατί ο μόλυβδος επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα στα εδάφη . Ο Tyler , (1975) ; οι Hughes et al (1980) και ο Woytowicz , (1980) , απέδειξαν ότι αυξημένα επίπεδα μόλυβδου στο έδαφος είναι δυνατό να περιορίσουν την ενζυματική δράση των μικροοργανισμών . Με αποτέλεσμα στον επιφανειακό ορίζοντα, να συσσωρευέτε οργανική ουσία η οποία δεν αποικοδομείται.

Ο μόλυβδος στο σύστημα έδαφος - φυτό

Ο μόλυβδος στα φυτά

Ο μόλυβδος έχει ανιχνευθεί σε μεγάλο αριθμό φυτών , όμως δεν είναι θρεπτικό στοιχείο και δεν συμμετέχει στο μεταβολισμό των φυτών . Οι Broeyer et al (1972) , κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μόλυβδος είναι ιδιαίτερα τοξικός στα φυτά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 6 ppb .

Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του μόλυβδου με άλλα στοιχεία και επειδή μπορεί να μεταβληθεί η συγκέντρωσή του ή το είδος των ενώσεων του , δεν προσδιορίζονται με ακρίβεια τα όρια των συγκεντρώσεων του στα οποία έχει τοξική δράση σε ζωτικές λειτουργίες των φυτών . Έτσι έχει καθοριστεί από πολλούς ερευνητές ένα αρκετά μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων του μόλυβδου που είναι τοξικό για τα φυτά (30-300 mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) , (Bergmann και Cumakov , 1977 : Davis et al 1978). Τα όρια περιεκτικότητας σε μόλυβδο καθώς και σε άλλα στοιχεία, σε μεγάλο αριθμό φυτών ως και η αντοχή αυτών στην τοξική δράση του μόλυβδου .

Πίνακας 1.2 Όρια περιεκτικότητας σε μόλυβδο (mg kg⁻¹ ξηρού εδάφους) καθώς και σε άλλα στοιχεία , σε μεγάλο αριθμό φυτών ως και αντοχή αυτών στην τοξική δράση του μόλυβδου.

Στοιχείο	Έλλειψη	Επάρκεια	Τοξική δράση	Αντοχή στις καλλιέργειες
Ag	*	0,5	5-10	*
Al	*	1-1,7	5-20	*
B	5-30	10-100	50-200	400
Ba	*	*	500	*
Be	*	<1-7	10-50	*
Cd	*	0,05-0,2	5-30	3
Co	*	0,02-11	15-50	5
Cr	*	0,1-0,5	5-30	2
Cu	2-5	5-30	20-100	50
F	*	5-30	50-500	*
Hg	*	*	1-3	*
Li	*	3	5-50	*
Mn	10-30	30-300	400-1000	300
Mo	0,1-0,3	0,2-5	10-50	*
Ni	*	0,1-5	10-100	50
Pb	*	5-10	30-300	10
Se	*	0,01-2	5-30	*
Sn	*	*	60	*
Sb	*	7-50	150	*
Ti	*	*	50-200	*
Tl	*	*	20	*
V	*	0,2-1,5	5-10	*
Zn	10-20	27-150	100-400	300
Zr	*	*	15	*

Τα τοξικά συμπτώματα που εμφανίζονται στα φυτά λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του μόλυβδου , είναι δύσκολο να προσδιοριστούν Τα χαρακτηριστικά συμπτώματα αυτών είναι, το σκούρο πράσινο χρώμα των φύλλων, η μάρανση των παλαιότερων φύλλων , η μη κανονική ανάπτυξη των φύλλων και ο σχηματισμός μικρών ριζών με καφέ χρώμα .

Πρόσληψη και μεταφορά του μόλυβδου στα φυτά

Οι ερευνητές Zimdahl (1975) , οι Hughes et al (1980) , υποστήριξαν ότι η πρόσληψη του μόλυβδου από τις ρίζες είναι παθητική διαδικασία . Ο μόλυβδος προσλαμβάνεται από τα ριζικά τριχίδια και συγκροτείται κυρίως στο κυτταρικό τοίχωμα της ρίζας.

Η ποσότητα του μόλυβδου που προσλαμβάνεται από τα φυτά σχετίζεται με την ποσότητα του μόλυβδου που υπάρχει στο έδαφος .

Η πρόσληψη του μόλυβδου από τα φυτά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μόλυβδου και με την πάροδο του χρόνου . Ο ρυθμός της πρόσληψης του μόλυβδου από τα φυτά ελαττώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους που συνήθως γίνεται με ασβέστωση , Ο ρυθμός πρόσληψης του μόλυβδου περιορίζεται όταν η θερμοκρασία του εδάφους ελαττώνεται. Ο ερευνητής Isermann (1977), υποστήριξε ότι παρά το γεγονός ότι ένα ποσοστό της ποσότητας του μόλυβδου που αποτίθεται στα φύλλα είναι δυνατό να απομακρύνεται με ξέπλυμα αυτών με ύδωρ , ένα μέρος όμως του μόλυβδου συγκρατείται στα κύτταρα των φύλλων.

Οι ερευνητές Diehl et al (1983) , διαπίστωσαν ότι οι τετραακυλιωμένες ενώσεις του μόλυβδου εύκολα μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλύτες ενώσεις οι οποίες μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά . Οι Wilson και Cline (1966) μελέτησαν την προσρόφηση του ισοτόπου ²¹⁰Pb σε καλλιέργεια καπνών Burley και απέδειξαν ότι μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό ίσο με 0,003 μέχρι 0,005% του ολικού μόλυβδου που βρίσκεται στο έδαφος προσλαμβάνεται από τα φυτά . Ο Zimdahl (1975) , απέδειξε ότι ποσοστό ίσο με 3% του μόλυβδου που βρίσκεται στις ρίζες μετακινείται προς το βλαστό ,

Αυξημένες συγκεντρώσεις μόλυβδου στα φυτά είναι δυνατό να παρεμποδίσουν βιολογικές διεργασίες π.χ. τη μίτωση , τη φωτοσύνθεση και την πρόσληψη ύδατος από το ριζικό σύστημα του φυτού , Η παρεμπόδιση τόσο της φωτοσύνθεσης, όσο και της αναπνοής οφείλονται στην παρεμπόδιση διεξαγωγής των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων . Αρκετά είδη φυτών είναι δυνατό να αναπτύξουν μηχανισμούς άμυνας στις αυξημένες συγκεντρώσεις μόλυβδου . Οι μηχανισμοί αυτοί σχετίζονται με τις ιδιότητες των μεμβρανών των κυττάρων . Οι Lane et al (1978), υποστήριξαν ότι ο μόλυβδος είναι δυνατό να συνδεθεί με την κυτταροπλασματική μεμβράνη των φυτικών κυττάρων . Με τον τρόπο αυτό τα είδη που είναι ανθεκτικά στις συγκεντρώσεις μόλυβδου , μπορούν να δεσμεύσουν και να αδρανοποιήσουν μεγάλες ποσότητες μόλυβδου .

ΜΕΡΟΣ 2ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Άζωτο (N), ο Φώσφορος(P) και το Κάλιο (K) είναι τα τρία βασικά θρεπτικά στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για τη θρέψη του μαρουλιού. Οι βασικές πληροφορίες που απαιτούνται για μια σωστή λίπανση είναι η συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στους φυτικούς ιστούς, αλλά και μια εκτίμηση των στοιχείων που ήδη υπάρχουν στο έδαφος.

Ο πειραματικός προσδιορισμός των αναγκών για τα βασικά θρεπτικά στοιχεία, καθώς και η εφαρμογή της φυλλοδιαγνωστικής είναι αναγκαία για να διαθέτουμε μια καλύτερη εικόνα για τη θρέψη και τη σωστή λίπανση των φυτών μαρουλού.

Ο πειραματικός πραγματοποιήθηκε σε δοχεία ανάπτυξης φυτών επειδή μπορούσαμε να ελέγξουμε τα επίπεδα των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος και εγκαταστάθηκε σε χώρο του εργαστηρίου εδαφολογίας.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την πραγματοποίηση του πειράματος στο υπόστεγο χώρο του εργαστηρίου της εδαφολογίας του ΑΤΕΙ Καλαμάτας εγκαταστάθηκε πείραμα σε δοχεία ανάπτυξης φυτών, στα οποία είχε αναπτυχθεί την προηγούμενη καλλιεργητική περίοδο η ποικιλία μαρουλιού Paris Island cos. Την πρώτη χρονιά στα δοχεία είχαν προστεθεί διάφορα επίπεδα N, Cd και Pb. Τα δοχεία είχαν χωρητικότητα 5 lit και είχε χρησιμοποιηθεί κοσκινισμένο έδαφος από το αγρόκτημα του ΑΤΕΙΚ. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Μηχανική σύσταση	Άμμος	Ίλύς	Άργιλος	Αμμοαργιλώδες
	79,24%	10,1%	10,66%	
pH (1:1)	6,39 (ελαφρά όξινο έως ουδέτερο)			
Αγωγιμότητα (EC)%	454ms/cm			
CaCO ₃	11,07			
Οργανική ουσία %	4,20			
Αφομοιώσιμος P	46,44 ppm			
Ανταλλάξιμα K	0,6 meq/100gr εδάφους			
“ Na	0,16 meq/100gr εδάφους			
Ολικά ιχνοστοιχεία Fe	1,653			
“ Cu	2,78			
“ Zn	3,311			
“ Mn	3,45			
Βαριά μέταλλα Cd	0			
“ Pb	4,528			

Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκαν στον πυθμένα κομμάτια από πηλό (95g) και σωλήνας μήκους 15cm για το ελεγχόμενο πότισμα κάθε δοχείου. Έπειτα προστέθηκαν 3,800 kgf έδαφος αεροξηραμένο. Πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της υδατοχωρητικότητας του εδάφους. Βρέθηκε το έδαφος να έχει 30,17% υδατοχωρητικότητα. Με βάση την τιμή αυτή το συνολικό βάρος για πότισμα των δοχείων αντιστοιχούσε σε 5545gr .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ

Το πειραματικό σχέδιο του πρώτου έτους περιλάμβανε 10 μεταχειρίσεις σε 5 επαναλήψεις όπου είχαν προστεθεί διάφορα επίπεδα καδμίου (5,10,40,80ppm). Επίσης υπήρχαν μεταχειρίσεις χωρίς την προσθήκη N μόνο με την προσθήκη P, K (0 – 0,15 gr/kg εδάφους) αντίστοιχα. Στις μεταχειρίσεις αυτές είχε προστεθεί μόλυβδος (10, 50, 100, 500 ppm). Υπήρχε μάρτυρας χωρίς λιπάσματα.

Πίνακας 2

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	1	ΜΑΡΤΥΡΑΣ	1,2,3,4,5
	2	N0,20 P0,20 K0,20 +5ppm Cd(NO ₃) ₂	6,7,8,9,10
	3	N0,20 P0,20 K0,20 +10ppm Cd(NO ₃) ₂	11,12,13,14,15
	4	N0,20 P0,20 K0,20 +40ppm Cd(NO ₃) ₂	16,17,18,19,20
	5	N0,20 P0,20 K0,20 +80ppm Cd(NO ₃) ₂	21,22,23,24,25
	6	ΜΑΡΤΥΡΑΣ	26,27,28,29,30
	7	N0,20 P0,20 K0,20 +10ppm Pb	31,32,33,34,35
	8	N0,20 P0,20 K0,20 +50ppm Pb	36,37,38,39,40
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙ	9	N0,20 P0,20 K0,20 +100ppm Pb	41,42,43,44,45
	10	N0,20 P0,20 K0,20 +500ppm	46,47,48,49,50

Τη δεύτερη χρονιά, στα ίδια δοχεία των μεταχειρίσεων πριν τη φύτευση των σπορόφυτων, το έδαφος του κάθε δοχείου είχε αναμοχλευτεί χωρίς να προστεθούν λιπάσματα, όπου στη συνέχεια αναπτύχθηκε καλλιέργεια μαρουλιού. Τα δοχεία ποτίζονταν και το έδαφος διατηρούνταν σε 60 % της υδατοχωρητικότητάς του.

Καλλιεργητικές εργασίες

Κατά την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω καλλιεργητικές εργασίες:

- Αραίωμα των φυτών.
- Ξεβοτάνισμα των ζιζανίων.
- Σκάλισμα για τον αερισμό του εδάφους.
- Προληπτικός ψεκασμός με εντομοκτόνο και μυκητοκτόνο των φυτών.

Λήψη φυτών, δειγμάτων εδάφους και προετοιμασία τους για τις χημικές αναλύσεις.

Έγινε λήψη φυτών και δειγμάτων εδάφους στο τέλος της βλαστικής περιόδου. Στη συνέχεια τα δείγματα φυτών διαχωρίστηκαν σε υπέργειο μέρος και ρίζα. Ζυγίστηκε το νωπό τους βάρος. Έγινε η πλύση τους με απορρυπαντικό, ξέπλυμα με άφθονο και απιονισμένο νερό. Τα φυτά τοποθετήθηκαν σε διηθητικό χαρτί σε πάγκους του εργαστηρίου για να στεγνώσουν και να κωδικοποιηθούν. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 80° C για 48ώρες για ξήρανση. Κατόπιν ζυγίστηκε το ξηρό βάρος του υπέργειου μέρους του φυτού και της ρίζας. Τα δείγματα θρυμματίστηκαν και αλέστηκαν σε ειδικό μύλο ώστε να αξιοποιηθούν για ανάλυση. Τα δείγματα εδάφους απλώθηκαν στο πατάρι του εργαστηρίου για ξήρανση. Κοσκινίστηκαν με κόσκινο διαμέτρου 2mm και τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες.

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι χημικές αναλύσεις του εδάφους έγιναν με τις παρακάτω μεθόδους που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο εδαφολογίας.

- Η μηχανική ανάλυση με την μέθοδο Βουγιούκο
- Το ολικό άζωτο με την μέθοδο Kjeldhal
- Η οργανική ουσία με την μέθοδο Walkey and black
- Το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα με το αγωγιμόμετρο
- Ο αφομοιώσιμος φώσφορος με την μέθοδο Olsen
- Το ανταλλάξιμο K και Na με το φλογοφωτόμετρο μετά από εκχύλιση με το οξικό αμμώνιο ($\text{NH}_4 \text{AC}$)
- Το ανταλλάξιμο Ca και Mg με ατομική απορρόφηση
- Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) με την μέθοδο Bernard
- Τα ιχνοστοιχεία με την μέθοδο DTPA

Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο έδαφος με τη μέθοδο DTPA

Το εκχυλιστικό αυτό διάλυμα παρασκευάζεται με τη χρησιμοποίηση 0,005 M DTPA, 0.01 M CaCl_2 , 0.01 M TEA. Το pH του εκχυλιστικού αυτού διαλύματος διορθώνεται στο 7,3. Για να παρασκευασθούν 2 lit. του εκχυλιστικού αυτού διαλύματος διαλύεται με 29,84 g TEA, 3,94 g DTPA και 2,94 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ σε 200 ml απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα αφήνεται για αρκετή ώρα, ώστε να διαλυθεί το DTPA. Ακολούθως, ανάγεται ο όγκος του διαλύματος σε $7,3 \pm 0,05$ με τη χρησιμοποίηση κανονικού διαλύματος (1N) HCL με ταυτόχρονη ανάδευση. Μετά τη διόρθωση του pH γίνεται εκ νέου αναγωγή του όγκου του εκχυλιστικού διαλύματος στα 2 lit. Το διάλυμα αυτό είναι σταθερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μερικούς μήνες.

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε κωνική φιάλη των 100 ml φέρονται 10 g αεροξηραθέντος εδάφους. Προστίθενται 20 ml από το παραπάνω αναφερόμενο εκχυλιστικό διάλυμα. Πωματίζεται η κωνική φιάλη με πλαστικό πώμα και ανακινείται σε παλμικό ανακινητήρα για δύο ώρες. Τέλος ,το αιώρημα του εδάφους διηθείται με τη χρησιμοποίηση ηθμού Whatman No. 42. Το διήθημα αυτό θεωρείται κατάλληλο για την μέτρηση των Cu, Zn, Fe, Mn.

Τα υπόλοιπα θρεπτικά στοιχεία με την μέθοδο της αποτέφρωσης και αποδιοργάνωσης με οξέα και ο προσδιορισμός τους στην ατομική απορρόφηση, φασματοφωτόμετρο και φλογοφωτόμετρο

Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο αποτέφρωσης και υπόλοιπων θρεπτικών στοιχείων στους φυτικούς ιστούς

Η μέθοδος αυτή είναι γρήγορη και ακίνδυνη, ενώ ταυτόχρονα μπορούν να χρησιμοποιηθούν δείγματα μεγάλου βάρους (1-2 gr) τα οποία περιορίζουν τα σφάλμα των αναλύσεων. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα περισσότερα μικροστοιχεία. Η αποτέφρωση γίνεται στη μικρότερη δυνατή θερμοκρασία και σε όσο το δυνατόν μικρότερο χρόνο για τον προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων.

Κατά τη μέθοδο αυτή κονιοποιημένα δείγματα βάρους 0,5-1 gr. τοποθετούνται σε χωνευτήρια από πορσελάνη No 102/40. Τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας και τα δείγματα αποτεφρώνονται στους 515°C για 3 ώρες.

Μετά την καύση τα δείγματα αφήνονται να επανέρθουν σε κανονική θερμοκρασία και στην συνέχεια συμπληρώνεται 1-2 ml νερό και 3-4 ml διαλύματος HCL 1:1 κατ' όγκο. Το χωνευτήρι καλύπτεται με ύαλο ωρολογίου και τοποθετείται σε ατμόλουτρο για 15 λεπτά. Ακολούθως διηθείται το δείγμα με ηθμό No 44, ο οποίος προηγουμένως έχει εκπλυθεί με διάλυμα HCL. Το διήθημα συλλέγεται σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml. Μετά τη διήθηση του δείγματος, το χωνευτήρι και ο ηθμός ξεπλένονται 3-4 φορές με νερό. Τέλος, γίνεται αναγωγή του όγκου του διηθήματος στα 50 ml με την προσθήκη νερού.

Το διάλυμα που παρασκευάζεται με τον τρόπο αυτό θεωρείται κατάλληλο για τον προσδιορισμό των Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Mn, Al, Zn και Cu.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο έδαφος :

Στο πίνακα 3 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν το pH.

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	pH
Μάρτυρας	7,39
5ppm Cd	7,05
10ppm Cd	7,05
40ppm Cd	6,90
80ppm Cd	7,31
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	pH
Μάρτυρας	7,21
10ppm Pb	7,01
50ppm Pb	7,08
100ppm Pb	7,09
500ppm Pb	7,06

Το pH του εδάφους κυμάνθηκε από 6,13 έως 6,96 και το έδαφος χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο. Δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση μεταξύ των μεταχειρίσεων ως προς την αντίδραση του εδάφους.

Πίνακας 4: Στοιχεία που αφορούν την ηλεκτρική αγωγιμότητα

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	E.C($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Μάρτυρας	410,95
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO ₃) ₂	1165,06
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO ₃) ₂	681,41
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO ₃) ₂	991,55
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO ₃) ₂	759,26

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	E.C($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Μάρτυρας	585,10
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO ₃) ₂	1111,01
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO ₃) ₂	1250,85
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO ₃) ₂	934,28
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO ₃) ₂	1193,80

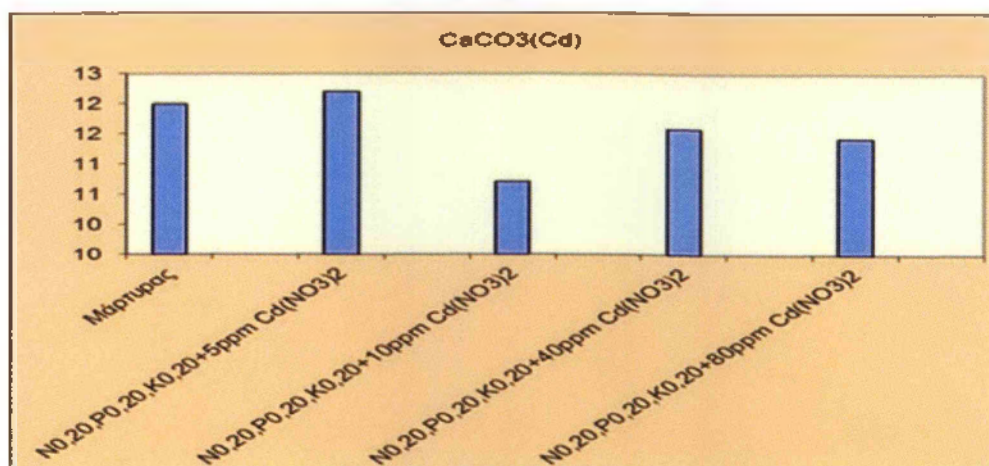
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους δείχνει ότι το έδαφος χαρακτηρίζεται μη αλατούχο. Η προσθήκη Cd και Pb στο έδαφος αύξησε σημαντικά την E.C σε σύγκριση με το μάρτυρα. Από 410 έως 585 E.C($\mu\text{s}/\text{cm}$) στο μάρτυρα η προσθήκη Cd και Pb στο έδαφος σε μορφή νιτρικού άλατος αύξησε σημαντικά την E.C σχεδόν στα όρια αντοχής του μαρουλιού στην αλατότητα ($1300(\mu\text{s}/\text{cm})$).

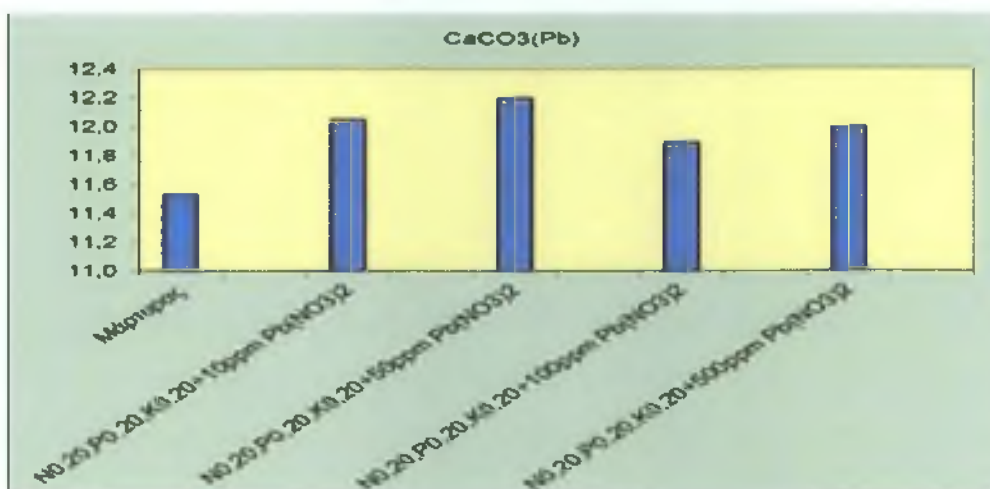
Στο πίνακα 5 και σχήμα 1 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε CaCO_3 (ανθρακικό ασβέστιο).

Πίνακας 5

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΜΕ ΦΥΤΑ	CaCO_3 ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	11,99
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+5\text{ppm Cd}(\text{NO}_3)_2$	12,20
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+10\text{ppm Cd}(\text{NO}_3)_2$	10,71
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+40\text{ppm Cd}(\text{NO}_3)_2$	11,58
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+80\text{ppm Cd}(\text{NO}_3)_2$	11,43
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΜΕ ΦΥΤΑ	CaCO_3
Μάρτυρας	11,53
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+10\text{ppm Pb}(\text{NO}_3)_2$	12,04
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+50\text{ppm Pb}(\text{NO}_3)_2$	12,20
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+100\text{ppm Pb}(\text{NO}_3)_2$	11,89
$\text{N0,20,P0,20,K0,20}+500\text{ppm Pb}(\text{NO}_3)_2$	11,99

Σχήμα 1





- Το ολικό ανθρακικό ασβέστιο κυμάνθηκε από 10,71 έως 12.20 και το έδαφος χαρακτηρίζεται πλούσιο σε ανθρακικά άλατα.

Στο πίνακα 6 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.

Πίνακας 6

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
Μάρτυρας	1,52
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	1,24
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	1,22
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	1,10
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	1,43

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
Μάρτυρας	1,51
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,95
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	1,45
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	1,31
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	1,16

- Η οργανική ουσία στο έδαφος κυμάνθηκε από 0.95 έως 1.51 % στα δοχεία όπου αναπτύχθηκαν τα φυτά. Το έδαφος χαρακτηρίζεται ως φτωχό σε οργανική ουσία.

Στο πίνακα 7 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε ολικό άζωτο.

Πίνακας 7

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	0,16
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	0,16
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	0,21
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	0,18
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	0,17

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	0,19
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,19
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	0,18
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	0,18
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	0,18

- Το ολικό άζωτο στο έδαφος κυμάνθηκε από 0,16 έως 0,32. Το έδαφος είναι φτωχό σε ολικό άζωτο.

Στο πίνακα 8 και σχήμα 3 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε φώσφορο.

Πίνακας 8

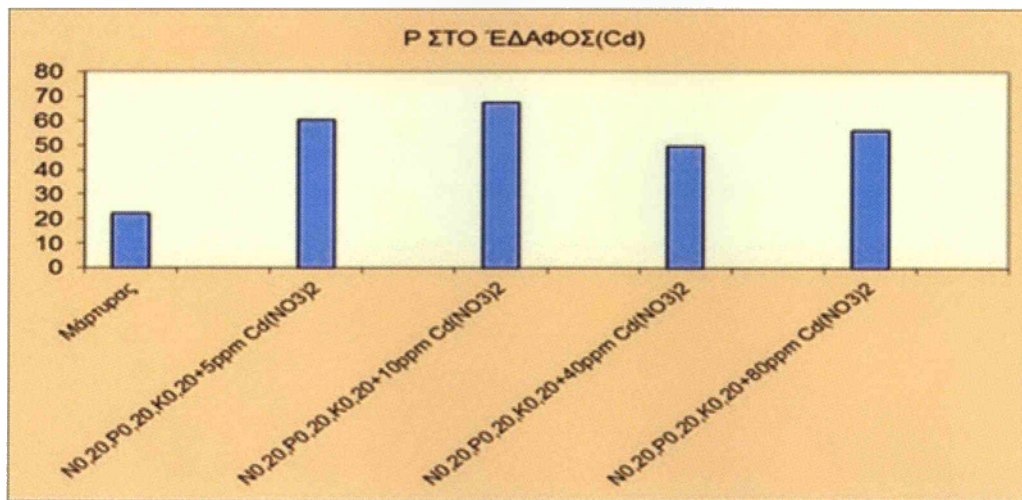
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	P(ppm) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	22,31
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	60,32
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	67,39
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	49,74
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	56,09

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	P(ppm) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	37,34
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	72,08
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	71,16
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	80,63
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	66,47

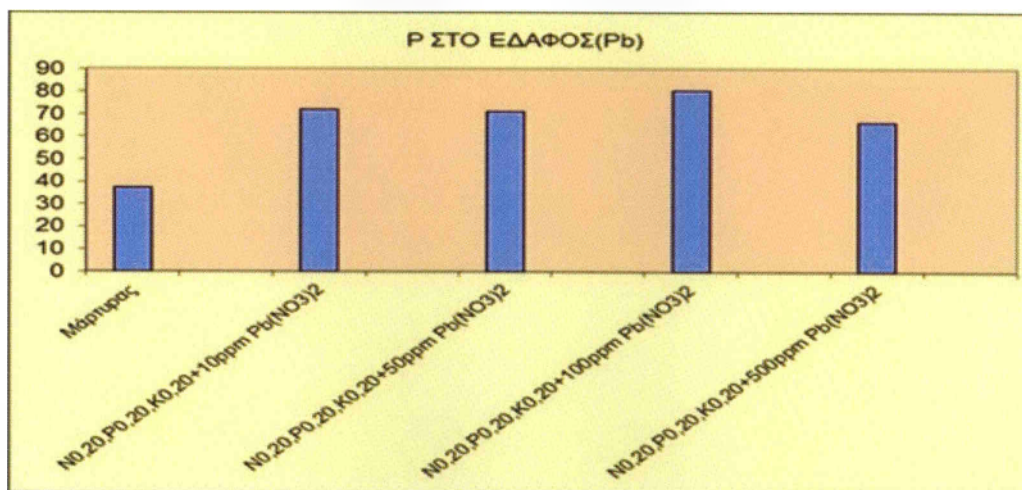
- Ο αφομοιώσιμος φώσφορος στο έδαφος κυμάνθηκε από 22,31 έως 37,34 και παρατηρήθηκε αύξηση των βασικών κατιόντων από την αζωτούχα λίπανση

όπως έχει αναφερθεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες(Adams et.al.1997, Edwards et al.2002)

Σχήμα 3



Στο πίνακα 9 και σχήμα 4 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε κάλιο.



ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	K (meq/100g) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	0,02
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,03
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	0,04
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	-0,02
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	0,02

Πίνακας 9

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	K (meq/100g) ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ(Cd)
Μάρτυρας	0,15
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	0,08
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	0,25
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	0,02
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	0,02

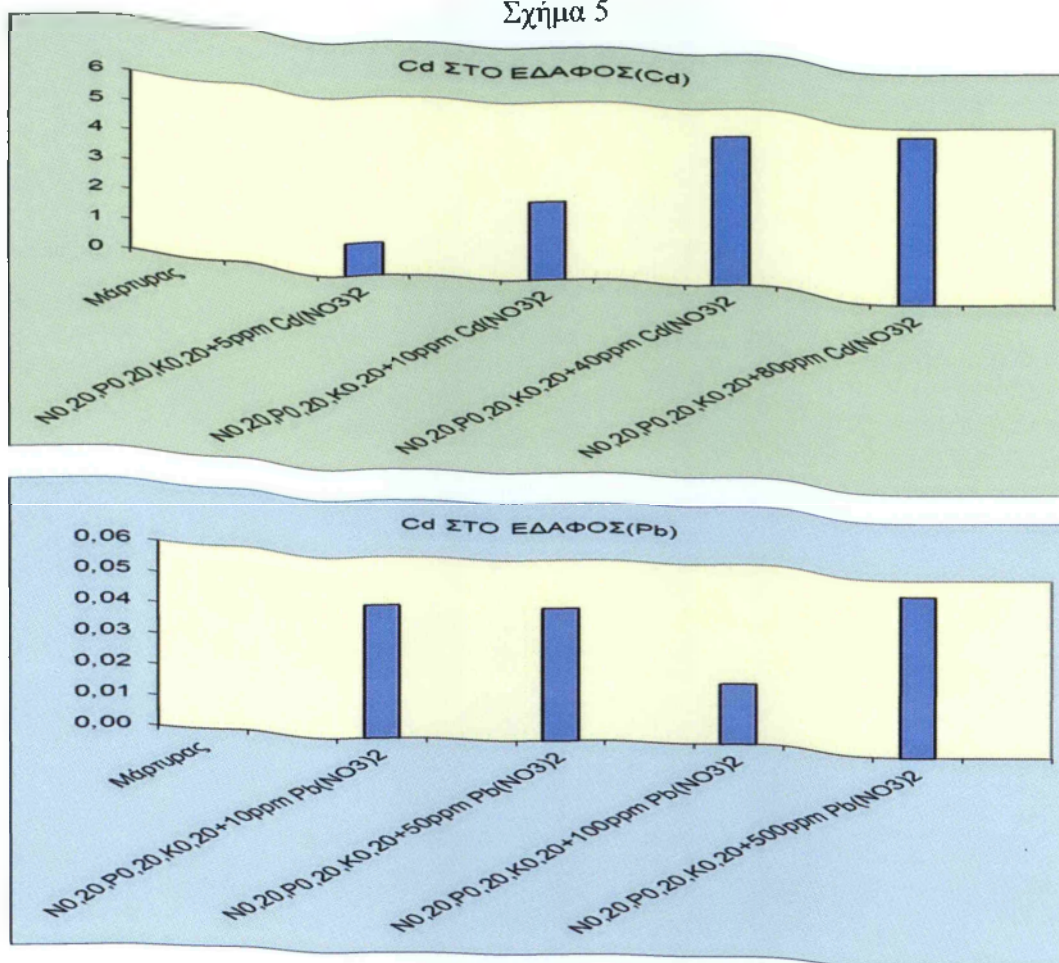
Στο πίνακα 10 και σχήμα 5 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε Cd.

Πίνακας 10

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Cd ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	0,00
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	1,10
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	2,64
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	5,04
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	5,68

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Cd ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ(Pb)
Μάρτυρας	0,00
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,04
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	0,04
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	0,02
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	0,05

Σχήμα 5



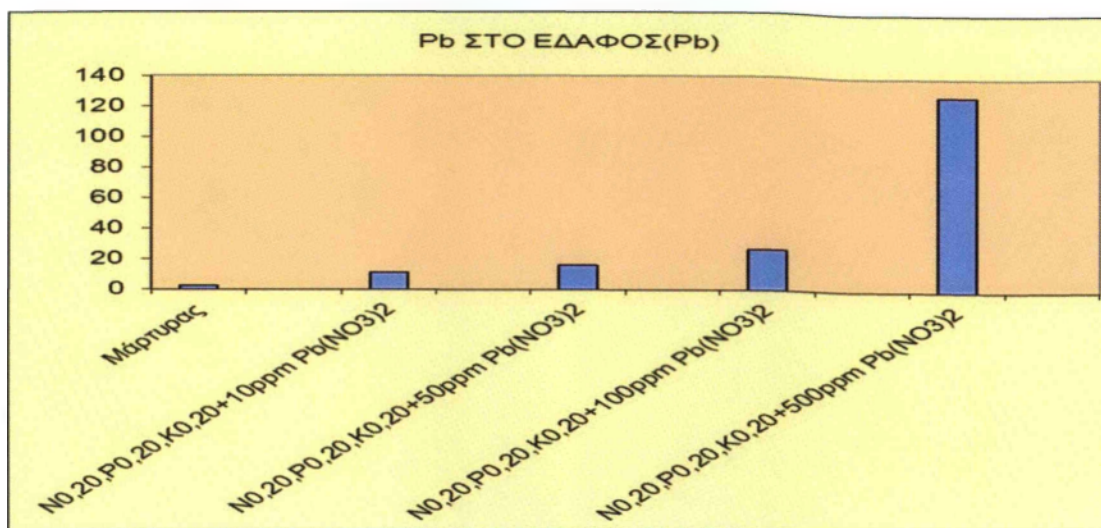
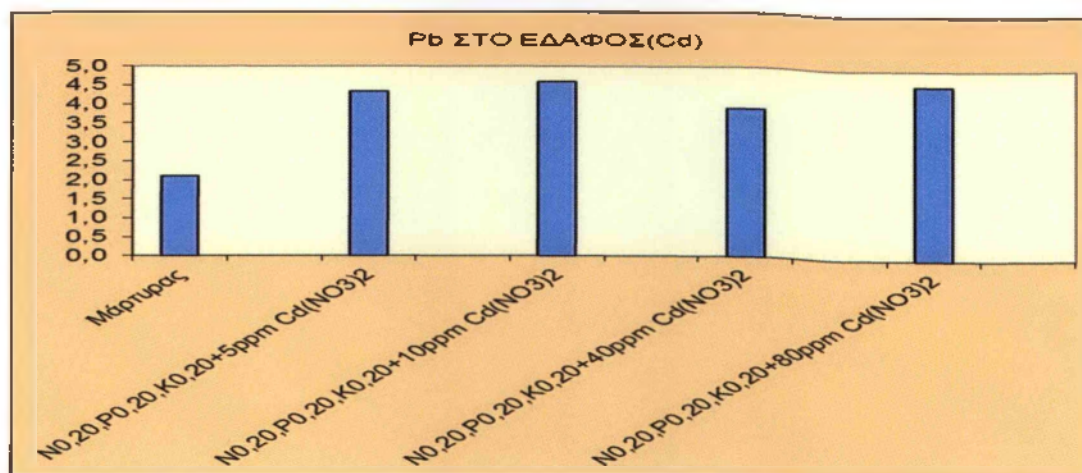
Στο πίνακα 11 και σχήμα 6 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα Pb.

Πίνακας 11

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Pb ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	2,11
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	4,34
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	4,59
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	3,90
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	4,60

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Pb ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ
Μάρτυρας	2,38
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	10,90
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	16,04
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	26,50
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	128,46

Σχήμα 6



- Ο εκχυλίσματος Pb-DTPA κυμάνθηκε στο πειραματικό όπου έχουμε προσθέσει στις μεταχειρίσεις διάφορα επίπεδα Cd από 1,10 έως 5,68 ppm
- Στο πειραματικό όπου έχουμε προσθέσει διάφορα επίπεδα Pb στη μεταχείριση μάρτυρα η περιεκτικότητα του Pb-DTPA κυμαίνεται σε 2,11ppm. Στη μεταχείριση όπου προστέθηκε 10ppm Pb ήταν 10,900ppm και στη μεταχείριση όπου προστέθηκε 500ppm Pb έφτασε τα επίπεδα των 128,46ppm πράγμα που αποδεικνύει την συσσώρευση των εκχυλίσμων μορφών Pb-DTPA στο έδαφος. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του στοιχείου αυτού στο τέλος της πειραματικής περιόδου κυμάνθηκαν μέσα στα επιτρεπτά όρια για τα μη ρυπασμένα εδάφη (Calmey, 1993, Οδηγία 278, 1986/EEC)

Στο πίνακα 12 και σχήμα 7 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν το βάρος νωπής βιομάζας του στα φύλλα του φυτού.

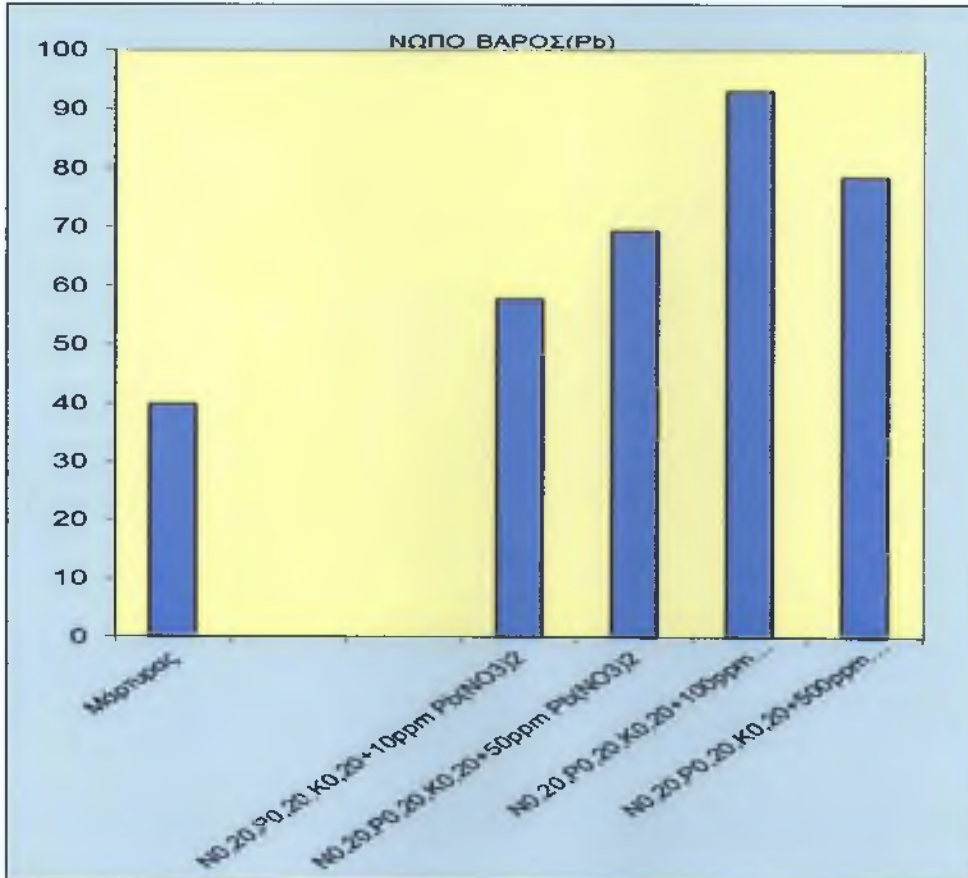
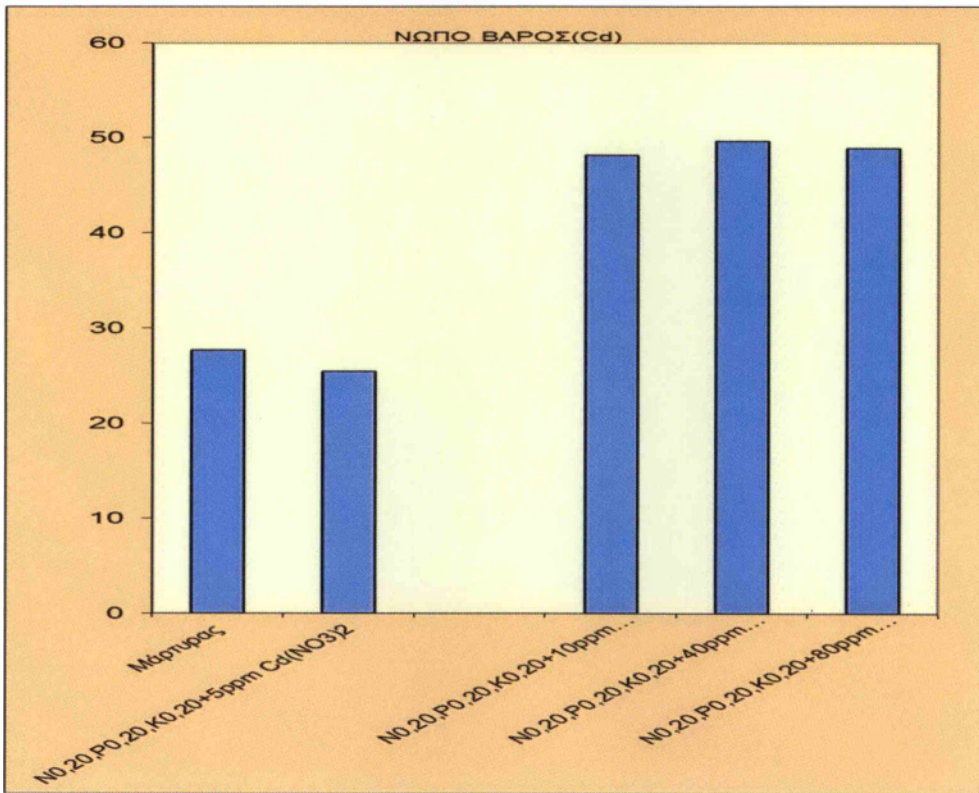
Πίνακας 12

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΝΩΠΟ ΒΑΡΟΣ(Cd)
Μάρτυρας	27,68
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	25,43
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	48,13
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	49,66
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	48,87

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΝΩΠΟ ΒΑΡΟΣ(Pb)
Μάρτυρας	39,96
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	57,76
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	69,42
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	92,96
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)5	78,46

■ Το υπέργειο νωπό βάρος του μαρουλιού ήταν μεγαλύτερο στις μεταχειρίσεις με N-P-K σε σχέση με τις μεταχειρίσεις χωρίς λίπανση. Η παραγωγή υπέργειας νωπής βιομάζας στις μεταχειρίσεις με Pb ήταν σχεδόν δεκαπλάσια από την αντίστοιχη στο μάρτυρα προφανώς επειδή χορηγήθηκε ο Pb υπό νιτρική μορφή (Πιν 12). Η αύξηση των επιπέδων Pb στο έδαφος δεν επηρέασε αρνητικά το υπέργειο νωπό βάρος. Αντιθέτως η μεταχείριση 100 mg Pb kg⁻¹ έδωσε φυτά με το μεγαλύτερο υπέργειο νωπό βάρος. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν για την ξηρή βιομάζα. Τα επίπεδα του Pb και του Cd συσχετίστηκαν θετικά με το νωπό βάρος των φυτών.

Σχήμα 7



Στο πίνακα 13 και σχήμα 8 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν το βάρος ξηρής βιομάζας του υπέργειου μέρους του φυτού.

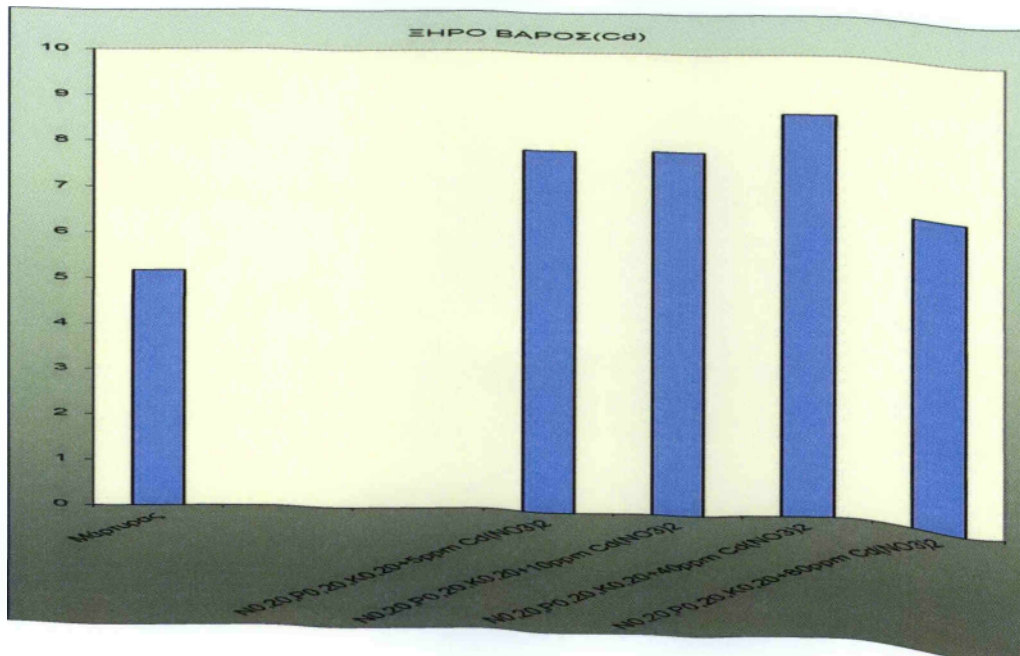
Πίνακας 13

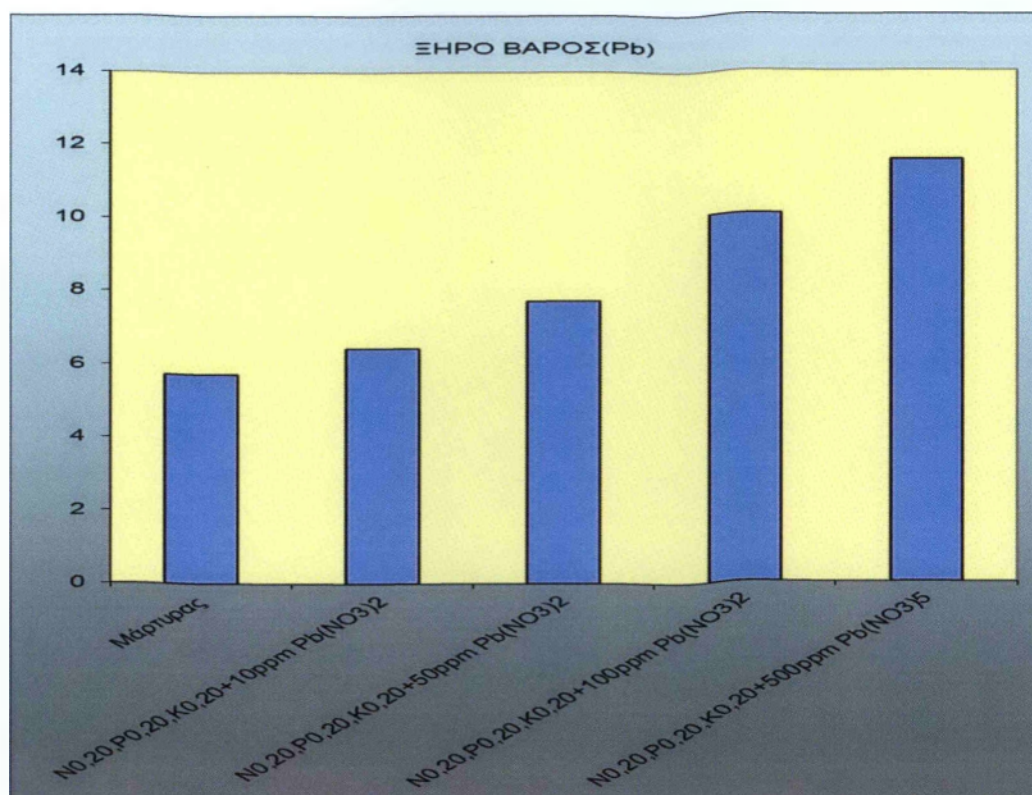
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ
Μάρτυρας	5,17
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	7,87
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	7,88
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	8,72
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	6,66

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ(
Μάρτυρας	5,73
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	6,43
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	7,72
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	10,07
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)5	11,52

Ανάλογα αποτελέσματα με αυτά της απόδοσης προέκυψαν και για το υπέργειο ξηρό βάρος φυτομάζας

Σχήμα 8





Στο πίνακα 14 και σχήμα 9 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε ολικό άζωτο.

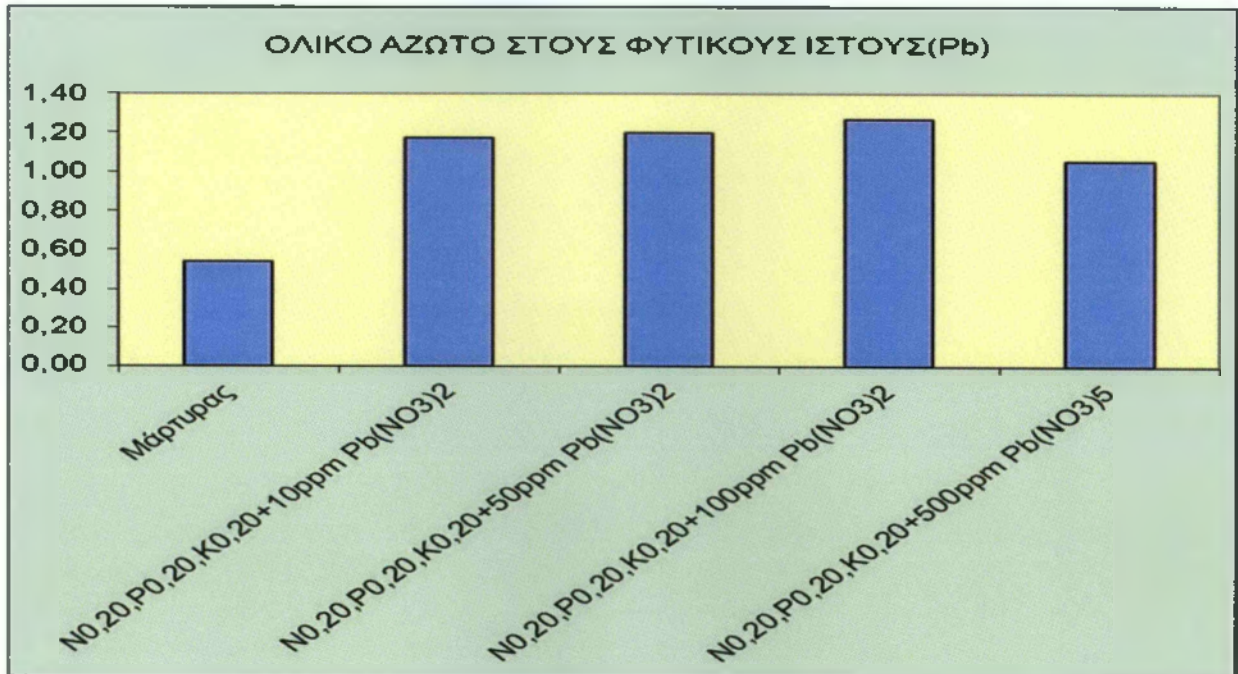
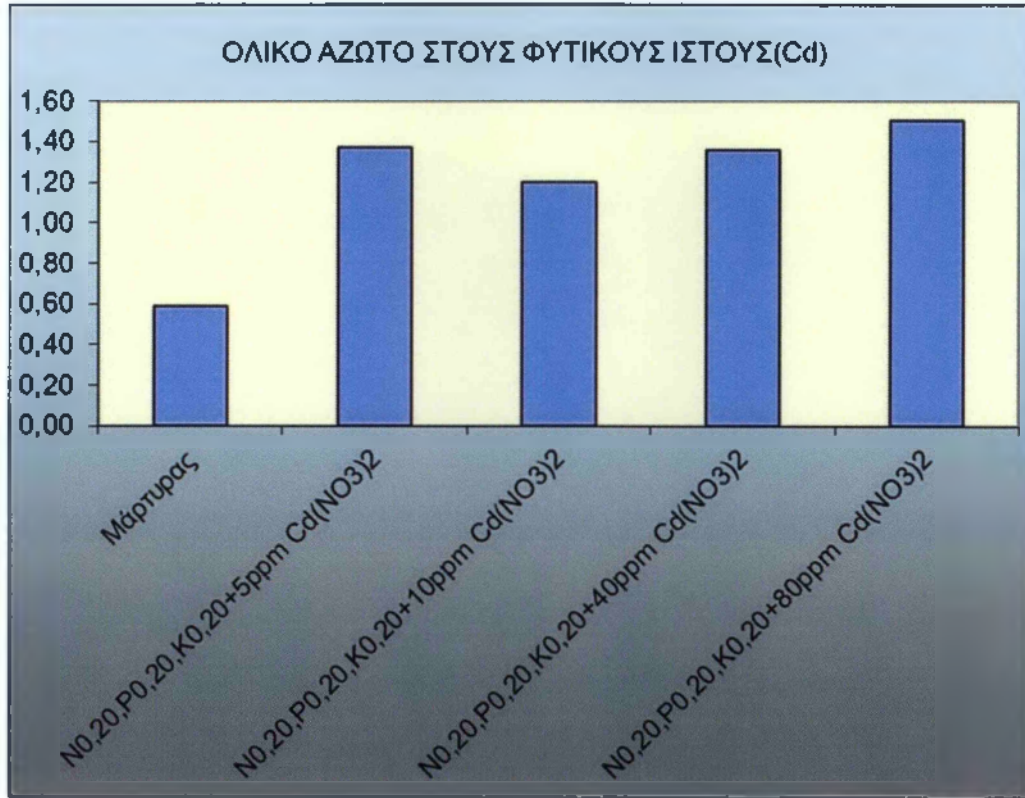
Πίνακας 14

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,59
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	1,37
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	1,20
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	1,36
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	1,50

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,54
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	1,17
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	1,20
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	1,27
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	1,06

Το ολικό άζωτο στα φύλλα ήταν σε όρια τροφοπενίας και κυμαίνονταν από 0,54 έως 1,50%. Τα κανονικά όρια κυμαίνονται από 3,5 έως 5%.

Σχήμα 9



Στο πίνακα 15 και σχήμα 10 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε Φώσφορο.

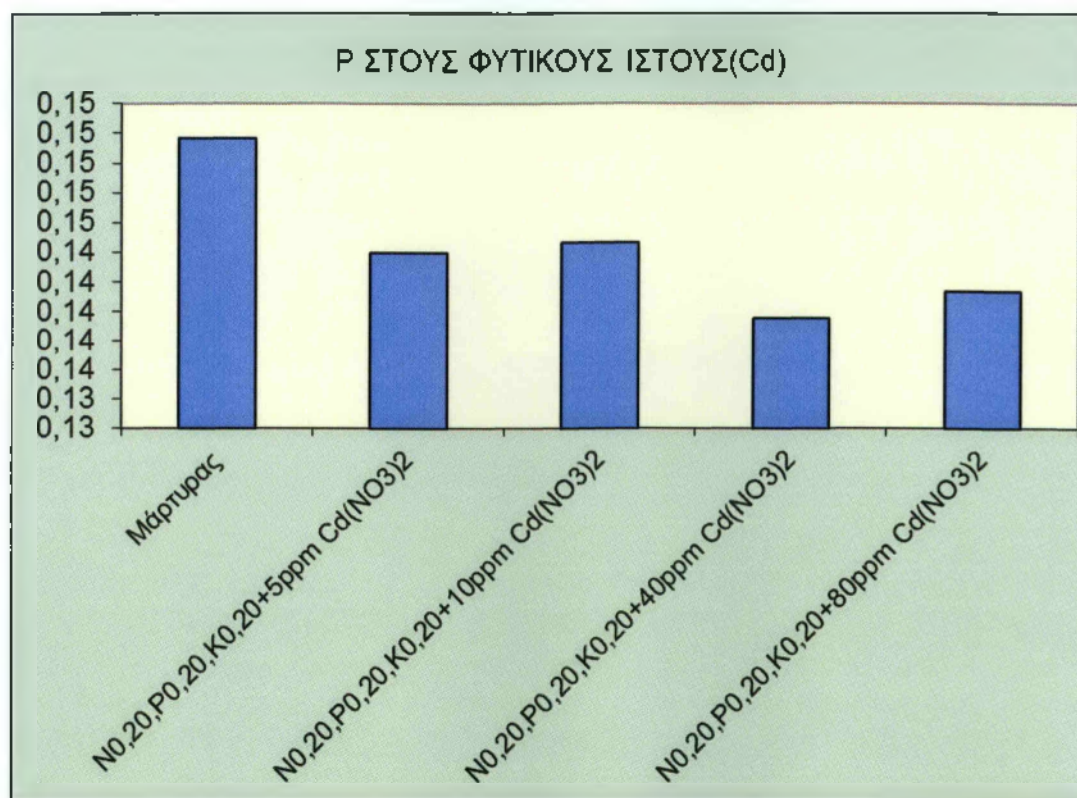
Πίνακας 15

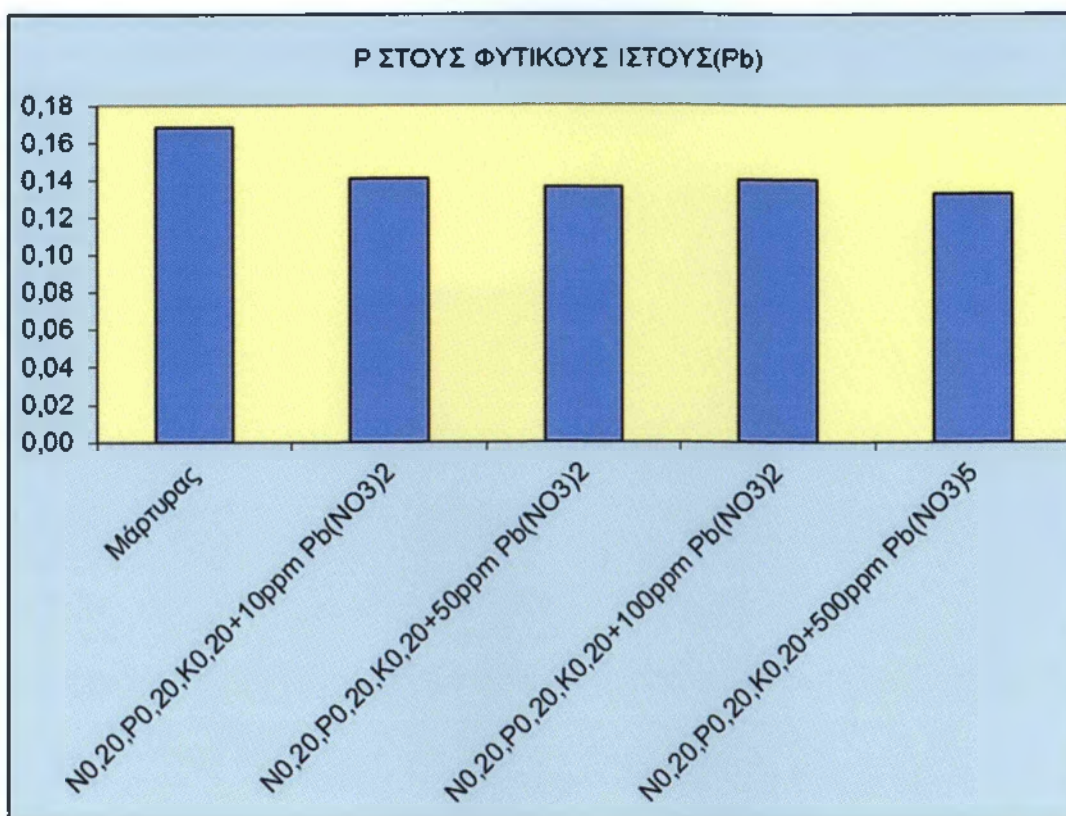
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	P ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,15
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	0,14

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	P ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,17
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	0,14
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)2	0,13

Ανάλογα χαμηλά επίπεδα ολικού P (0,13 έως 0,17 %) βρέθηκαν στα μαρουλιού.

Σχήμα 10





Στο πίνακα 16 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε Cd στους φυτικούς ιστούς.

Πίνακας16

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Cd ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,05
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	2,08
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	2,97
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	9,05
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	5,79

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Cd ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,26
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	0,43
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	0,29
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	0,02
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)5	0,35

Η συγκέντρωση του Cd στο υπέργειο μέρος στο πειραματικό με την προσθήκη διάφορων επιπέδων Cd (5,10,40,80 ppm) κυμάνθηκε σε κανονικά έως υψηλά επίπεδα δηλαδή από 2,08 έως 9,05 ppm.

Στο πειραματικό όπου προστέθηκε Pb οι συγκεντρώσεις Cd ήταν ελάχιστες στο υπέργειο μέρος του φυτού.

Στο πίνακα 17 παρουσιάζονται τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα σε Pb στους φυτικούς ιστούς.

Πίνακας 17

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Pb ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	0,00
N0,20,P0,20,K0,20+5ppm Cd(NO3)2	2,57
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Cd(NO3)2	3,70
N0,20,P0,20,K0,20+40ppm Cd(NO3)2	3,83
N0,20,P0,20,K0,20+80ppm Cd(NO3)2	1,07

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	Pb ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ
Μάρτυρας	1,41
N0,20,P0,20,K0,20+10ppm Pb(NO3)2	2,18
N0,20,P0,20,K0,20+50ppm Pb(NO3)2	5,21
N0,20,P0,20,K0,20+100ppm Pb(NO3)2	5,67
N0,20,P0,20,K0,20+500ppm Pb(NO3)5	6,24

Οι συγκεντρώσεις του Pb στο υπέργειο μέρος του μαρουλιού στο πειραματικό με την προσθήκη Cd στο μάρτυρα δεν βρέθηκαν ενδείξεις συγκέντρωσης ενώ στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις κυμαίνεται από 1,07 έως 3,83 ppm.

Στο πειραματικό όπου έχουμε προσθέσει διάφορα επίπεδα Pb(10,50,100,500 ppm) παρατηρούνται συγκεντρώσεις Pb από 2,18 έως 6,241ppm και σχετίζονται θετικά με τις δόσεις του προστιθέμενου Pb.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας παρατηρείται ότι το υπέργειο νωπό βάρος του μαρουλιού ήταν μεγαλύτερο στις μεταχειρίσεις με N-P-K σε σχέση με τις μεταχειρίσεις χωρίς λίπανση στοιχείο που πιστοποιεί ότι τα λιπάσματα είναι ενεργά και μετά το πέρας της καλλιέργειας αρά έχουν υπολειμματική δράση.

Τα επίπεδα του Pb και του Cd συσχετίστηκαν θετικά με το νωπό βάρος των φυτών λόγω της νιτρική μορφής των βαρέων μετάλλων .

Σημαντική και θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ του Cd στο έδαφος και τα επίπεδα Cd που προστέθηκαν στις μεταχειρίσεις. Η αύξηση του Cd -DTPA ήταν περισσότερη εμφανής στις μεταχειρίσεις όπου προστέθηκαν τα επίπεδα Cd.

Οι συγκεντρώσεις του Cd στο υπέργειο τμήμα του φυτού κυμάνθηκαν σε κανονικά έως υψηλά επίπεδα δηλαδή 2,08 έως 9,05ppm. Το Cd στο υπέργειο τμήμα αυξήθηκε αλλά όχι σημαντικά από τις δόσεις Cd.

Τα επίπεδα Pb συσχετίστηκαν θετικά με το νωπό βάρος των φυτών. Οι συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος διαφοροποιήθηκαν και ήταν ανάλογες με την προσθήκη των διάφορων επιπέδων Pb στο έδαφος πράγμα που αποδεικνύει τη συσσώρευση των εκχυλίσμων μορφών Pb-DTPA στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις του Pb στο υπέργειο μέρος του μαρουλιού κυμάνθηκαν από 2,18 έως 6,24 ppm και σχετίζονται θετικά με τις δόσεις του προστιθέμενου Pb.

Συμπερασματικά διαπιστώνεται, από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η ικανότητα του μαρουλιού να ανταπεξέλθει σε υψηλές συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος. Το χαρακτηριστικό αυτό μπορεί να οφείλεται στη σχετικά μεγαλύτερη ανθεκτικότητα του ριζικού συστήματος και στο χαμηλό βαθμό συσσώρευσης του στοιχείου αυτού στο υπέργειο τμήμα του μαρουλιού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- ✓ Calvarias V., Paschalidis C., Pavlou G., Staurinos E., Kosmidis I., Gasiamis P., 2004. Effects of NaCl and Fertilizer on Leaf Yield of Soil-grown Lettuce (*Lactuca sativa* L.) *Agroecology*, Vol. 7(1), 2004.46-55
- ✓ Σιμώνης Α.Δ. και Σεβάτου Ε.Β. (1995) «Γεωργική Τεχνολογία».
- ✓ Κανάκης Α, Γενική Λαχανοκομία, ΤΕΙ Καλαμάτας, 1998.
- ✓ Σάββας Δ. και Αδαμίδης Κ., Automated Management of Nutrient Solutions Based of Targeted Electrical Conductivity, PH and Nutrient Concentration Ratios, 2000.
- ✓ Υπουργείο Γεωργίας, Τμήμα Αγροτικής Νομοθεσίας, Αθήνα.
- ✓ Πασχαλίδης Χ. 1999. Το εγχειρίδιο του καλλιεργητή. Οκτώβριος, σελ. 28-32, 163-165
- ✓ Παρασκευόπουλος Κ. Σύγχρονη Λαχανοκομία
- ✓ Καραμπέτσος Ι. Θρέψη φυτών. Καλαμάτα 2003.
- ✓ Μήτσιος Ι. 2003. Γονιμότητα Εδαφών. Εκδόσεις Lynel.
- ✓ Αλεξιάδης Κ. 1980. Φυσική και χημική ανάλυση του εδάφους. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Θεσσαλονίκη.
- ✓ Αναλογίδης Δ. 1995. Τα γεωργικά λιπάσματα. Γεωργία – Κτηνοτροφία 9: 23-42.
- ✓ Κανάκης Α. 2004. Καλλιέργεια λαχανικών στο θερμοκήπιο. Τόμος Β'. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης. Αθήνα.
- ✓ Αλκιμος Α. 2000. Κομπόστ. Οικολογικό εργαστήριο χουμοποίησης της βιομάζας. Εκδόσεις Ψυχάλου
- ✓ Δημητράκης Κ. 2002. Λαχανοκομία ΙΙΙ. Καλαμάτα
- ✓ Δημόπουλος Β. 1995. Φυτοπροστασία ανθοκηπευτικών. Καλαμάτα.
- ✓ Κανάκης Α. 1997. Καλλιέργεια λαχανικών στο θερμοκήπιο. Τόμος Α. Καλαμάτα

- ✓ Κανάκης Α.2000. Μαθήματα γενικής λαχανοκομίας. Καλαμάτα

- ✓ Κανάκης Α.2002. Μαθήματα λαχανοκομίας ΙΙΙ. Καλαμάτα
- ✓ Καραμπέτσος Ι.1999.Φυσιολογία Φυτών. Καλαμάτα
- ✓ Κουκουλάκης Π. και Παπαδόπουλος Α.2003.Η ερμηνεία της Φυλλοδιαγνωστικής. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., σελ. 515
- ✓ Μαυρογιαννόπουλος Γ.2001. Θερμοκήπια. Εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα
- ✓ Σιδηράς Ν.1997. Οργανική λίπανση και αμειψισπορές. ΔΗΩ
- ✓ Παπανικολάου Ε. και Χάρδας Γ.1995. Δειγματοληψία εδαφών και φυτών για σωστή συμβουλευτική λίπανση. Γεωργία-Κτηνοτροφία 9: 62-71
- ✓ Πολυζόπουλος Ν., 1976. Εδαφολογία. Α.Π.Θ. Εκδόσεις Π. Σακκουλα. σελ. 548
- ✓ Σιμώνης Αθ.1995. Τα θρεπτικά στοιχεία των φυτών. Γεωργία-Κτηνοτροφία 9: 10-22,
- ✓ Ζαρμπούτης Γ.1992.Καλλιέργειες σε θερμοκήπιο. Εκδόσεις Ίων. Αθήνα

Ξένη βιβλιογραφία

- ✓ Cox, W.J. and H.M. Reisenauer 1973. Growth and ion uptake by wheat supplied nitrogen as nitrate or ammonium or both. Plant and soil 38, 363-380.
- ✓ de Kreij, C., Kavvadias, V., Assimakopoulou, A., Paschalidis, Chr., Paraskevoopoulos, A., Geneadopoulos, A. and Lagopoulos, D., 2005. Fertigation: I. Methodology of 1:2 volume water extract. Proceedings of National conference with international participation 'Management, Use and Protection of soil resources', 15-19 May 2005, Sofia, Bulgaria.
- ✓ Geralson C.M. and Tyler, K.B. Plant analysis as an aid in fertilizing vegetable Crops. In: Soil Testing and Plant Analysis, 3rd ed-SSSA Book Series, no 3, 550-562, 1990.

- ✓ Malhi S.S., M. Nyborg, H.G. Jahn and D.C. Penney,1998.Yield and nitrogen uptake of rapeseed (*Brassica campestris* L.) with ammonium and nitrate.
- ✓ Marschner H.1986. Mineral nutrition in higher plants. Academic Press. London. p. 674,
- ✓ Sonneveld, C. and Van den Ende. 1971. Soil analysis by means of a 1:2 volume extract, Plant and Soil, 35: 505-516,
- ✓ Viets F. G.1977. A perspective on two centuries of progress in Soil Fertility and Plant Nutrition. Soil Sci. A. Jour. 41: 242-249.
- ✓ Brandy, N.1990. Nitrogen and sulfur economy of soils in: The nature and properties of soils. p. 315-350. Maxwell Macmillan International editions
- ✓ [http:// www.teilar.gr?schools/steg/agriculture/lessons/lessons](http://www.teilar.gr?schools/steg/agriculture/lessons/lessons)
- ✓ www.agriplant.gr/proddetail.asp?prod=maroyli