



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

**«Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από
φωσφορικά, κάδμιο και μόλυβδο και αξιοποίηση αυτών σε
φυτά μεγάλης καλλιέργειας»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΡΓΥΡΗ ΑΠΟΣΤΟΛΙΑ

ΒΟΛΟΣ
2014

**«Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από
φωσφορικά, κάδμιο και μόλυβδο και αξιοποίηση αυτών σε
φυτά μεγάλης καλλιέργειας»**

**Διδακτορική Διατριβή
Αργύρη Αποστολία**

Βόλος, 2014

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

1. <u>Ανθούλα Δημήρκου</u> (Επιβλέπων) Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγήτρια Εδαφολογίας
2. <u>Νικόλαος Δαναλάτος</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Γεωργίας
3. <u>Δημήτριος Πατέρας</u> ΑΤΕΙ Λάρισας	Καθηγητής Εδαφολογίας

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. <u>Ανθούλα Δημήρκου</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγήτρια Εδαφολογίας
2. <u>Νικόλαος Δαναλάτος</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγητής Γεωργίας
3. <u>Δημήτριος Πατέρας</u> ΑΤΕΙ Λάρισας	Καθηγητής Εδαφολογίας
4. <u>Μαρία Σακελαρίου</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Καθηγήτρια Αρδεύσεων
5. <u>Αθανάσιος Σφουγγάρης</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Αναπληρωτής Καθηγητής Οικολογίας
6. <u>Δημήτριος Καλφούτζος</u> ΑΤΕΙ Λάρισας	Αναπληρωτής Καθηγητής Εδαφολογίας
7. <u>Βασίλειος Αντωνιάδης</u> Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Επίκουρος Καθηγητής Εδαφολογίας

Στην 'Ευτυχία'...
της ζωής μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μια ευχάριστη διαδρομή επιστημονικού ενδιαφέροντος, φτάνει με την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας στο τέλος της. Πολλοί ήταν εκείνοι που με τις ειδικές γνώσεις και την πολύτιμη εμπειρία τους συνέβαλλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Θα ήταν λοιπόν παράληψή μου να μην τους εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου.

Τις πιο θερμές ευχαριστίες εκφράζω στην Επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για τη βοήθεια στο σχεδιασμό και την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της συγκεκριμένης διατριβής. Στάθηκε πάντα αρωγός στις προσπάθειές μου και με μεγάλη υπομονή προσέφερε την πείρα της και τις συμβουλές του τόσο κατά την διάρκεια του πειραματισμού όσο και κατά τη συγγραφή της διατριβής.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Συμβουλευτικής μου Επιτροπής κ. Νικόλαο Δαναλάτο και κ. Δημήτριο Πατέρα, για τις χρήσιμες υποδείξεις τους σχετικά με την αρτιότερη εκτέλεση και παρουσίαση της εργασίας.

Μεγάλη και ουσιαστική βοήθεια μου προσέφερε ο Επίκουρος Καθηγητής κ. Αντωνιάδης Βασίλειος, με τον οποίο η συνεργασία ήταν άψογη και ουσιαστική σε όλα τα στάδια του πειραματισμού καθώς και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Όποτε χρειάστηκα κάτι ήταν πάντα δίπλα μου και τον ευχαριστώ γι' αυτό.

Επίσης, ευχαριστώ τους συνεργάτες του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, κ. Γκόλια Ευαγγελία και Τσακμάκη Φωτεινή, για την πολύτιμη βοήθειά τους στις εργαστηριακές αναλύσεις.

Τέλος, ευχαριστώ από τα βάθη της ψυχής μου την οικογένειά μου που όλα αυτά τα χρόνια συνέπασχαν μαζί μου και μου προσέφεραν ό,τι μπορούσαν για να επιτύχω το στόχο μου. Πιστεύω να δικαιώνονται τα όνειρά τους και οι προσδοκίες τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση εδαφών και υδάτων καθίσταται παγκόσμιο πλέον πρόβλημα, απειλώντας εκτός από το περιβάλλον, έμεσα και την ανθρώπινη υγεία. Η εύρεση μεθόδων αποκατάστασης φιλικών προς το περιβάλλον αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης των υλικών ζεόλιθος, γκαιτίτης καθώς και δύο νέων παρασκευασθέντων υλικών που αφορά το συνδυασμό τους (σύστημα I και II) αλλά και του μπεντονίτη, ως υλικά απορρύπανσης εδαφών και υδάτων επιβαρυνμένων με φώσφορο, κάδμιο και μόλυβδο με παράλληλη αξιοποίηση αυτών στην καλλιέργεια φυτών.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης φωσφόρου, καδμίου και μολύβδου από τα ανωτέρω υλικά, σε υδατικά διαλύματα στο εργαστήριο. Η υψηλότερη προσρόφηση φωσφόρου καθώς και ο μεγαλύτερος ρυθμός προσρόφησης καταγράφηκε με την εφαρμογή του γκαιτίτη, ενώ η διαδικασία της προσρόφησης βρέθηκε ότι περιγράφεται καλύτερα με την χρήση της ισόθερμης Freundlich. Ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης παρουσίασαν την καλύτερη προσροφητική ικανότητα ιόντων καδμίου σε υδατικά διαλύματα, ενώ το μεγαλύτερο ποσό μολύβδου απομακρύνθηκε, με την εφαρμογή των υλικών ζεόλιθος, γκαιτίτης και συστήματος I.

Μελετήθηκε επίσης σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο η δυνατότητα καλλιέργειας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, σε εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος ή ρυπασμένο με κάδμιο ή μόλυβδο, το οποίο τροποποιήθηκε με την εφαρμογή ζεόλιθου, μπεντονίτη, γκαιτίτη, συστήματος I ή II. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα υπό μελέτη υλικά αύξησαν τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος, χωρίς ωστόσο να παρατηρηθούν συμπτώματα τοξικότητας στα φυτά. Αντίθετα, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος περιορίστηκε μέχρι και 68% με την ενσωμάτωση των πρόσθετων υλικών σε σχέση με το μη τροποποιημένο έδαφος, περιορίζοντας έτσι την πρόσληψή τους από τα φυτά.

Μεταξύ των πρόσθετων υλικών, ο ζεόλιθος ήταν πιο αποτελεσματικός στην ακινητοποίηση του Cd στο έδαφος και ο γκαιτίτης στην ακινητοποίηση του Pb. Το ποσό προσρόφησης των ιόντων καδμίου και μολύβδου, βρέθηκε ότι εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος. Αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου ή του μολύβδου στο έδαφος, οδηγεί σε μεγαλύτερη προσροφημένη ποσότητα

μετάλλου ανά μονάδα μάζας πρόσθετου υλικού και μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα για τα φυτά.

Φυτά και των τριών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν σε τροποποιημένο έδαφος, είχαν καλύτερο ύψος, μήκος ρίζας, φυλλική επιφάνεια, χλωρό και ξηρό βάρος, από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε μη τροποποιημένο έδαφος.

ABSTRACT

Soil and water contamination has become a global problem, which threatens the environment and human health alike. The development of environment-friendly methods for mitigating contamination has been extensively researched.

The aim of this thesis was to evaluate the use of zeolite, goethite, two other synthetic materials prepared from the above mentioned minerals (systems I and II), as well as bentonite. These materials were used as adsorbents for the de-contamination of phosphorus-, cadmium- and lead-contaminated soil and water samples. We also aimed at using such materials for plant cultivation.

Sorption experiments with phosphorus, cadmium and lead using the above mentioned materials in water samples were conducted in the laboratory. The highest sorption and the fastest rate of sorption kinetics were achieved by goethite, and sorption data were better fit to the Freundlich isotherm. Zeolite and bentonite sorbed higher cadmium concentrations, while the higher lead sorption was achieved by zeolite, goethite and system I.

Growth pot experiments were also conducted in a greenhouse using wheat, cotton and maize as test crops in soils contaminated with phosphorus, cadmium or lead. The soils had been previously amended with zeolite, bentonite, goethite and systems I and II. We found that the studied materials increased phosphorus availability, but it was not observed any toxicity symptoms in plants. Contrary to that, heavy metal concentration in soil was reduced by as much as 68% in the adsorbent-amended soils compared to the unamended control. Thus plant uptake was also reduced.

Among the tested adsorbent materials, zeolite was the most effective in Cd immobilization, while goethite was the most effective for Pb. The quantity of absorbed cadmium and lead ions was dependent on the initial metal concentration in soil. When metal concentrations in soil increase, the quantity of metal per unit mass of added adsorbent also increases, which in turn leads to reduced metal bioavailability to plants.

All three plants grown on the amended soil had greater height, root length, leaf area, as well as fresh and dry biomass compared to plants grown on the unamended control.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	20
1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	22
1.1 Ρύπανση εδαφών και υδάτων.....	22
1.1.1. Φώσφορος.....	26
1.1.1.1 Γενικά.....	26
1.1.1.2 Πηγές προέλευσης του φωσφόρου.....	26
1.1.1.3 Ο φώσφορος στο έδαφος.....	27
1.1.1.4 Ο φώσφορος στο νερό.....	29
1.1.1.5 Τοξικότητα του φωσφόρου.....	30
1.1.2. Βαρέα Μέταλλα.....	31
1.1.2.1 Κάδμιο.....	35
1.1.2.1.1 Γενικά.....	35
1.1.2.1.2 Πηγές προέλευσης του καδμίου.....	35
1.1.2.1.3 Το κάδμιο στο έδαφος.....	38
1.1.2.1.4 Το κάδμιο στο νερό.....	39
1.1.2.1.5 Τοξικότητα του καδμίου.....	41
1.1.2.2 Μόλυβδος.....	44
1.1.2.2.1 Γενικά.....	44
1.1.2.2.2 Πηγές προέλευσης του μολύβδου.....	45
1.1.2.2.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος.....	46
1.1.2.2.4 Ο μόλυβδος στο νερό.....	48
1.1.2.2.5 Τοξικότητα του μολύβδου.....	49
1.2 Τεχνικές Βελτίωσης ρυπασμένων εδαφών και υδάτων.....	52
1.2.1 Ρόφηση ρυπαντών σε προσροφητικά υλικά.....	57
1.2.1.1 Μηχανισμοί ρόφησης.....	63
1.2.1.2 Ρυθμός προσρόφησης.....	65
1.2.1.3 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων.....	67
1.2.1.4 Ισόθερμες προσρόφησης.....	85
1.2.1.4.1 Langmuir.....	87
1.2.1.4.2 Freundlich.....	89
1.2.1.4.3 Temkin.....	90

1.2.2 Προσροφητικά Υλικά.....	91
1.2.2.1 Ζεόλιθος.....	91
1.2.2.1.1 Γενικά.....	91
1.2.2.1.2 Δομή.....	92
1.2.2.1.3 Ιδιότητες.....	94
1.2.2.1.4 Χρήσεις.....	96
1.2.2.2 Μπετονίτης.....	98
1.2.2.2.1 Γενικά.....	98
1.2.2.2.2 Δομή.....	99
1.2.2.2.3 Ιδιότητες.....	101
1.2.2.2.4 Χρήσεις.....	101
1.2.2.3 Γκαιτίτης.....	102
1.2.2.3.1 Γενικά.....	102
1.2.2.3.2 Δομή.....	103
1.2.2.3.3 Ιδιότητες.....	104
1.2.2.3.4 Χρήσεις.....	104
1.3 Φυτά Μεγάλης Καλλιέργειας.....	105
1.3.1 Σιτάρι.....	105
1.3.1.1 Γενικά.....	105
1.3.1.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά.....	107
1.3.1.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου.....	108
1.3.2 Βαμβάκι.....	111
1.3.2.1 Γενικά.....	111
1.3.2.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά.....	112
1.3.2.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου.....	115
1.3.3 Αραβόσιτος.....	117
1.3.3.1 Γενικά.....	117
1.3.3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά.....	117
1.3.3.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου.....	120
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	123
2.1 Γενικά.....	123
2.2 Πειράματα στο εργαστήριο.....	123
2.2.1 Παρασκευή υλικών προσρόφησης.....	123
2.2.2 Πείραμα προσρόφησης φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα.....	125

2.2.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του φωσφόρου.....	127
2.2.3 Πείραμα προσρόφησης μολύβδου σε υδατικά διαλύματα.....	129
2.2.3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου.....	130
2.2.4 Πείραμα προσρόφησης καδμίου σε υδατικά διαλύματα.....	132
2.2.4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου.....	133
2.3 Πειράματα στο θερμοκήπιο.....	134
2.3.1 Αρχικά πειράματα στο θερμοκήπιο.....	134
2.3.1.1 Πείραμα φωσφόρου.....	134
2.3.1.1.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του P στα φυτά.....	139
2.3.1.1.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του P στο έδαφος.....	142
2.3.1.2 Πείραμα καδμίου.....	145
2.3.1.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cd στα φυτά.....	145
2.3.1.2.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cd στο έδαφος.....	145
2.3.1.3 Πείραμα μολύβδου.....	148
2.3.1.3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Pb στα φυτά.....	148
2.3.1.3.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Pb στο έδαφος.....	148
2.3.2 Επιπρόσθετα πειράματα στο θερμοκήπιο.....	151
2.3.2.1 Πείραμα καδμίου.....	151
2.3.2.1.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cd στα φυτά.....	155
2.3.2.1.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cd στο έδαφος.....	155
2.3.2.2 Πείραμα μολύβδου.....	156
2.3.2.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Pb στα φυτά.....	159
2.3.2.2.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Pb στο έδαφος.....	159
2.4 Στατιστική Ανάλυση.....	159
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	160
3.1 Πειράματα στο εργαστήριο.....	160
3.1.1 Πείραμα προσρόφησης Φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα.....	160
3.1.2 Πείραμα προσρόφησης Καδμίου σε υδατικά διαλύματα.....	166
3.1.3 Πείραμα προσρόφησης Μολύβδου σε υδατικά διαλύματα.....	168
3.2 Πειράματα στο θερμοκήπιο.....	169
3.2.1 Αρχικά πειράματα στο θερμοκήπιο.....	169
3.2.1.1 Πείραμα Φωσφόρου.....	169
3.2.1.2 Πείραμα Καδμίου.....	181
3.2.1.3 Πείραμα Μολύβδου.....	191

3.2.2 Επιπρόσθετα πειράματα στο θερμοκήπιο.....	204
3.2.2.1 Πείραμα Καδμίου.....	204
3.2.2.2 Πείραμα Μολύβδου.....	214
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	224
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	226
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	268

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα	Σελίδα
Σχήμα 1.2.1.1: Σχηματική παράσταση διαδικασιών ρόφησης.	61
Σχήμα 1.2.1.2.1: Απεικόνιση των σταδίων (2) και (3) της διάχυσης των μετάλλων στον προσροφητή.	66
Σχήμα 1.2.1.3.1: Κατανομή των μορφών των μετάλλων Cd και Pb συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^{\circ}\text{C}$.	75
Σχήμα 1.2.1.4.1: Οι τέσσερις κύριες κατηγορίες Ισόθερμων Προσρόφησης (Limousin et al., 2007).	86
Σχήμα 2.2.2.1.1: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα.	129
Σχήμα 2.3.1.1.1.1: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για το φώσφορο.	142
Σχήμα 2.3.1.1.2.1: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για το φώσφορο.	144
Σχήμα 3.1.1.1: Η προσρόφηση του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, γκαιτίτης, μπεντονίτης, σύστημα I και II, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας του φωσφόρου.	160
Σχήμα 3.1.1.2: Langmuir ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα α) επί του ζεόλιθου, του γκαιτίτη και του μπεντονίτη και β) επί των συστημάτων I και II.	162
Σχήμα 3.1.1.3: Freundlich ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα α) επί του ζεόλιθου, γκαιτίτη, μπεντονίτη και β) συστημάτων I, II.	163
Σχήμα 3.1.1.4: Temkin ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα α) επί του ζεόλιθου, γκαιτίτη, μπεντονίτη και β) συστημάτων I, II.	164
Σχήμα 3.1.2: Η προσρόφηση του καδμίου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και II.	167
Σχήμα 3.1.3.1: Προσρόφηση του μολύβδου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και II.	168
Σχήμα 3.2.1.1.1: Ύψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	170

Σχήμα 3.2.1.1.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	171
Σχήμα 3.2.1.1.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	172
Σχήμα 3.2.1.1.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	173
Σχήμα 3.2.1.1.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	174
Σχήμα 3.2.1.1.6: Προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους φυτού, σε συνάρτηση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά του εδάφους.	176
Σχήμα 3.2.1.1.7: Διαθέσιμη ποσότητα φωσφόρου ανά g εδάφους, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά του εδάφους.	178
Σχήμα 3.2.1.1.8: Διαθέσιμη ποσότητα φωσφόρου ανά g πρόσθετου υλικού του εδάφους, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες.	179
Σχήμα 3.2.1.2.1: Ύψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	181
Σχήμα 3.2.1.2.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	183
Σχήμα 3.2.1.2.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	184
Σχήμα 3.2.1.2.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	185

Σχήμα 3.2.1.2.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II και επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο.	186
Σχήμα 3.2.1.2.6: Ολική συγκέντρωση καδμίου στα φυτά σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτο, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II και επιβαρυνμένα με κάδμιο.	187
Σχήμα 3.2.1.2.7: Συγκέντρωση διαθέσιμου καδμίου σε έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκαν τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II, και αναπτύχθηκε σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτος.	189
Σχήμα 3.2.1.2.8: Ποσό Cd^{2+} προσροφημένο ανά g πρόσθετου υλικού βελτίωσης του εδάφους, σε διάφορες καλλιέργειες.	190
Σχήμα 3.2.1.3.1: Ύψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	192
Σχήμα 3.2.1.3.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	193
Σχήμα 3.2.1.3.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	194
Σχήμα 3.2.1.3.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	196
Σχήμα 3.2.1.3.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.	197
Σχήμα 3.2.1.3.6: Ολική συγκέντρωση μολύβδου στα φυτά σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτο, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Z, B, G, Σ I, και Σ II και επιβαρυνμένα με μόλυβδο.	199
Σχήμα 3.2.1.3.7: Συγκέντρωση διαθέσιμου μολύβδου σε έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκαν τα υλικά Z, B, G, Σ I, και Σ II, και αναπτύχθηκε σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτος.	200

Σχήμα 3.2.1.3.8: Ποσό προσρόφησης Pb^{2+} ανά g υλικού βελτίωσης του εδάφους, σε διάφορες καλλιέργειες.	201
Σχήμα 3.2.2.1.1: Ύψος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	204
Σχήμα 3.2.2.1.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	205
Σχήμα 3.2.2.1.3: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	207
Σχήμα 3.2.2.1.4: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	207
Σχήμα 3.2.2.1.5: Ολική συγκέντρωση καδμίου στα φυτά σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	210
Σχήμα 3.2.2.1.6: Συγκέντρωση διαθέσιμου καδμίου σε έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκαν τα υλικά Z και B, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.	212
Σχήμα 3.2.2.1.7: Ποσό προσρόφησης Cd^{2+} ανά g Z και B, σε έδαφος που εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.	213
Σχήμα 3.2.2.2.1: Ύψος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	215
Σχήμα 3.2.2.2.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	216
Σχήμα 3.2.2.2.3: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	217

Σχήμα 3.2.2.2.4: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.	217
Σχήμα 3.2.2.2.5: Η επί τοις εκατό προσρόφηση μολύβδου σε φυτά σιταριού τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με τα υλικά Z και B και επιβαρυνμένο α) με 300mg Pb/Kg εδάφους και β) με 1000mg Pb/Kg εδάφους, σε σχέση με το μάρτυρα.	219
Σχήμα 3.2.2.2.6: Συγκέντρωση διαθέσιμου μολύβδου σε έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκαν τα υλικά Z και B, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.	220
Σχήμα 3.2.2.2.7: Ποσό προσρόφησης Pb^{2+} ανά g Z και B, σε έδαφος που εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.	221

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας	Σελίδα
Πίνακας 1.1.1: Μέσες τιμές βαρέων μετάλλων στα πετρώματα και στο έδαφος ($\mu\text{g g}^{-1}$).	24
Πίνακας 1.1.2: Πηγές των βαρέων μετάλλων που ρυπαίνουν τα εδάφη.	24
Πίνακας 1.1.2.1: Πυκνότητα και ατομικό βάρος βαρέων μετάλλων.	32
Πίνακας 1.1.2.2: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (MXL: Maximum Concretion Limits) στο πόσιμο νερό (Οδηγία 98/83/EK).	34
Πίνακας 1.1.2.3: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος (mg kg^{-1} ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος εδάφους με pH 6 έως 7) (Υπουργική απόφαση 80568/4225/91).	34
Πίνακας 1.1.2.1.1: Συνολικές εκπομπές καδμίου στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές.	36
Πίνακας 1.1.2.2.1: Συγκεντρώσεις του Pb (mg/Kg) σε διάφορα γεωργικά υλικά.	46
Πίνακας 1.1.2.3.1: Ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm) σε επιφανειακά εδάφη υπολογισμένα σε παγκόσμια κλίμακα.	47
Πίνακας 1.2.1: Μέθοδοι και τεχνικές απορρύπανσης των υδροφόρων και του εδάφους.	56
Πίνακας 1.2.1.1: Διαφορές φυσικής – χημικής προσρόφησης.	59
Πίνακας 1.2.1.3.1: Ιοντικές ιδιότητες καδμίου και μολύβδου.	68
Πίνακας 1.2.1.3.2: Επίδραση της αρχική συγκέντρωσης (Co) των μετάλλων, στην προσρόφησή τους σε αργιλοπηριτικά ορυκτά.	70
Πίνακας 1.2.1.3.3: Επίδραση του pH στην προσρόφηση των μετάλλων σε αργιλοπηριτικά ορυκτά.	73
Πίνακας 1.2.1.3.4: Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην προσρόφηση των μετάλλων.	77
Πίνακας 1.2.1.3.5: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ορυκτών στην προσρόφηση του μολύβδου, και άλλων μετάλλων.	79
Πίνακας 1.2.1.3.6: Ανταγωνιστική προσρόφηση μεταλλικών κατιόντων σε ορυκτά.	82

Πίνακας 1.2.1.3.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του μολύβδου σε ορυκτά – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος.	84
Πίνακας 1.3.2.3.1: Απαιτήσεις του βαμβακιού σε θρεπτικά στοιχεία για απόδοση 300 κιλών /στρέμμα.	116
Πίνακας 1.3.3.3.1: Απαιτήσεις του αραβοσίτου σε θρεπτικά στοιχεία για απόδοση 1250 κιλών καρπού /στρέμμα.	122
Πίνακας 2.2.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης.	126
Πίνακας 2.2.2.1.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων.	128
Πίνακας 2.2.3.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης.	130
Πίνακας 2.2.3.1.1: Συνθήκες μέτρησης του Pb με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).	132
Πίνακας 2.2.4.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης.	133
Πίνακας 2.2.4.1.1: Συνθήκες μέτρησης του Cd με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).	133
Πίνακας 2.3.1.1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος.	134
Πίνακας 2.3.1.1.2: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα του προσδιορισμού της προσρόφησης του φωσφόρου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.	137
Πίνακας 2.3.1.1.3: Πειραματική διάταξη στο θερμοκήπιο των φυτοδοχείων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος που αφορά τον προσδιορισμό της προσρόφησης του φωσφόρου στο έδαφος, από διάφορα πρόσθετα υλικά, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.	138
Πίνακας 2.3.1.1.1.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων P.	141

Πίνακας 2.3.1.1.2.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων P.	143
Πίνακας 2.3.1.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.	146
Πίνακας 2.3.1.2.2: Πειραματική διάταξη καδμίου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.	147
Πίνακας 2.3.1.3.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.	149
Πίνακας 2.3.1.3.2: Πειραματική διάταξη μολύβδου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.	150
Πίνακας 2.3.2.1.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου στο έδαφος από τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών σιταριού.	152
Πίνακας 2.3.2.1.2: Πειραματική διάταξη καδμίου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.	153
Πίνακας 2.3.2.1.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος.	154
Πίνακας 2.3.2.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου στο έδαφος από τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών σιταριού.	157
Πίνακας 2.3.2.2.2: Πειραματική διάταξη μολύβδου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.	158
Πίνακας 3.1.1.1: Οι παράμετροι των ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Temkin, για την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τα πέντε διαφορετικά υλικά βελτίωσης.	165

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η μεγάλη βιομηχανική ανάπτυξη, η μη ορθολογική χρήση λιπασμάτων στα εδάφη, η εντατικοποίηση των γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων, η μη ορθολογική διαχείριση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, προκάλεσε τη ρύπανση τόσο των εδαφών όσο και των υπόγειων υδάτων.

Ο ανεπιθύμητος εμπλουτισμός με φώσφορο των νερών των στραγγιστικών τάφρων και των υδάτινων αποδεκτών, με τον ευτροφισμό που προκαλεί, αποτελεί μεγάλη παγκόσμια περιβαλλοντική απειλή.

Επίσης, η ρύπανση των εδαφών και υδάτων με βαρέα μέταλλα, έχει πάρει επικίνδυνες και σε πολλές περιπτώσεις, καταστροφικές διαστάσεις. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί δεν αποικοδομούνται. Παραμένουν στο περιβάλλον αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα, και προκαλούν τοξικότητα στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς και φυσικά στον άνθρωπο, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ο μόλυβδος και το κάδμιο είναι ορισμένα μόνο από τα στοιχεία που αποτελούν πιθανό πρόβλημα με τη βιοσυσσωρευση τους στον άνθρωπο και τελικά την πιθανή πρόκληση τοξικότητας.

Η παρουσία αυτών των ουσιών και η τοξικότητα τους αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εφαρμογή τεχνολογιών εξυγίανσης. Στόχος των τεχνολογιών αυτών είναι είτε η εξολοκλήρου απομάκρυνση είτε η μείωση σε αποδεκτά επίπεδα των τοξικών ουσιών.

Η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους μηχανισμούς και τεχνικές. Μεταξύ των χρησιμοποιούμενων τεχνικών περιλαμβάνονται, η εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών και η περαιτέρω επεξεργασία τους, η άντληση των υπογείων υδάτων και επεξεργασία, υγειονομική ταφή, φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρυπαντών, ηλεκτροχημικές διεργασίες, αποτέφρωση. Οι παραπάνω τεχνικές παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς, όπως το υψηλό κόστος λειτουργίας και η περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μίγματος ρυπαντών, όπως συνήθως απαντώνται στη φύση. Επιπλέον στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής τους, γίνονται απρόθυμα αποδεκτές από τις τοπικές κοινωνίες, εξαιτίας του «αφύσικου» μηχανολογικού εξοπλισμού που απαιτούν.

Οι περιορισμοί που παρουσιάζουν οι παραπάνω συμβατικές τεχνολογίες μπορούν να αρθούν με την χρήση φυσικών και φθηνών προσροφητικών υλικών, όπως

είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο γκαιτίτης. Ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης, ανήκουν στην ομάδα των αργυλοπυριτικών ορυκτών με υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Πρόκειται για ακίνδυνα και φθηνά υλικά καθώς αποτελούν φυσικά προϊόντα του υπεδάφους και απαντώνται σε αφθονία στην Ελλάδα.

Αν και στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες σχετικά με την προσρόφηση ορισμένων ανιόντων σε φυσικά υλικά, μελέτες σχετικά με την ικανότητά τους να προσροφούν ανιόντα φωσφόρου, απουσιάζουν. Επίσης, απαιτείται πρόσθετη έρευνα, σε θέματα διερεύνησης της ικανότητας χρήσης των υλικών ζεόλιθου, μπεντονίτη και γκαιτίτη, ως βελτιωτικά εδάφους με στόχο τη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών για εγκατάσταση φυτών. Παράλληλα, ερευνητικό κενό εντοπίζεται στη συγκριτική εξέταση της εφαρμογής των ορυκτών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης δύο εύκολα διαθέσιμων ορυκτών (ζεόλιθου και μπεντονίτη), του γκαιτίτη (οξείδιο σιδήρου) καθώς και δύο συστημάτων (I και II), ως υλικά προσρόφησης καδμίου, μολύβδου και φωσφόρου από υδατικά διαλύματα και από το έδαφος. Στόχος είναι η αξιολόγηση των ανωτέρω υλικών ως βελτιωτικά ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, με απώτερο σκοπό τη δυνατότητα χρήσης αυτών, στην ανάπτυξη φυτών μεγάλης καλλιέργειας. Επίσης, ερευνάται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος, τόσο στην προσρόφησή τους από τα υλικά ζεόλιθο και μπεντονίτη, όσο και στο ποσό πρόσληψής τους από τις ρίζες των φυτών σιταριού.

1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1 Ρύπανση εδαφών και υδάτων

Κάθε αλλοίωση της σύστασης ή της μορφής των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των εδαφών και υδάτων αποτελεί ρύπανση. Η ρύπανση μπορεί να οδηγήσει σε απότομη και σημαντική διαταραχή της ισορροπίας των υδάτινων και χερσαίων οικοσυστημάτων και γενικότερα, σε υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Συνεπώς, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχουν να αντιμετωπίσουν οι σύγχρονες κοινωνίες της παγκόσμιας κοινότητας είναι η ρύπανση των εδαφών και των υδατικών πόρων και η διαχείρισή τους στο πλαίσιο της αειφόρου ανάπτυξης.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων είναι τα βιομηχανικά και αστικά λύματα, καθώς και οι γεωργικές καλλιέργειες.

Η χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων στη γεωργία αποτελούν τους κύριους παράγοντες γεωργικής ρύπανσης που έχει σαν συνέπεια τη ρύπανση και υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος, των υπογείων υδάτων και επιφανειακών υδατορεμάτων, όπως ποτάμια και λίμνες. Η ρύπανση των επιφανειακών νερών από τη γεωργία αναγνωρίζεται παγκοσμίως ότι αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό της ολικής ρύπανσης των φυσικών υδατορεμάτων. Η γεωργική ρύπανση οφείλεται κυρίως στις αζωτούχες και φωσφορικές ενώσεις που προέρχονται από τα λιπάσματα, στις οργανικές ύλες από τις κοπριές, καθώς και στα διάφορα φυτοφάρμακα. Αυτές οι πηγές ρύπανσης είναι διάχυτες σε αντίθεση με τις σημειακές πηγές, όπως είναι συνήθως η βιομηχανική ρύπανση και τα αστικά λύματα (Zalidis et al., 2002).

Η υπερσυγκέντρωση φωσφόρου οδηγεί σε υπερτροφισμό των υδάτων ο οποίος επιφέρει μεταβολές που αφορούν αλλαγές στη σύνθεση και την αφθονία της μακροφυτικής βλάστησης και οδηγούν πολλές φορές στην επικράτηση ορισμένων ανθεκτικών ειδών. Αυτή η υπεραύξηση των μακρόφυτων δημιουργεί προβλήματα φράζοντας αρδευτικά κανάλια, τάφρους απορροής, φράγματα ή εμποδίζοντας σε λίμνες την κίνηση με βάρκες, την αλιεία ή άλλες δραστηριότητες. Από οικολογική άποψη η πυκνή υπερανάπτυξη των μακροφύτων έχει μεγάλη σημασία γιατί αυτά:

α. εμποδίζουν το φώς να φτάσει στα βαθύτερα στρώματα.

β. εμποδίζουν την επαφή του νερού με την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα τη δημιουργία κάτω από το νερό αναερόβιων συνθηκών και

γ. καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου κατά την αποικοδόμηση τους. Τα παραπάνω, οδηγούν σε αναερόβιες αποικοδομητικές διαδικασίες, έκλυση τοξικών αερίων (μεθάνιο, υδρόθειο κ.ά.) και δημιουργία ανοξικών καταστάσεων. Σε μερικές περιπτώσεις τα φαινόμενα αυτά προκαλούν τελικά μαζικό θάνατο των ψαριών (Kohler and Labus, 1983).

Εκτός από το φαινόμενο του ευτροφισμού, τα υδάτινα οικοσυστήματα μπορεί να ρυπανθούν και από διάφορες τοξικές ουσίες, όπως τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, προκαλούν δηλητηριάσεις στους ζωντανούς οργανισμούς, ανασχεση του ενζυμικού τους ελέγχου, εκλεκτική συσσώρευση ορισμένων ουσιών στους ιστούς τους, μορφολογικές μεταβολές και άλλες βλάβες (Wang and Chen, 2006). Σύμφωνα με το Αμερικανικό Υπουργείο υγείας, το 35% του συνόλου των ποταμών στις ΗΠΑ, είναι ακατάλληλο να φιλοξενήσει δραστηριότητες όπως το ψάρεμα ή το κολύμπι, εξαιτίας της ρύπανσης των υδάτων τους από τέτοιες ουσίες ([http 1](#)). Αντίθετα, η ρύπανση από βαρέα μέταλλα, στα ελληνικά υδάτινα οικοσυστήματα θεωρείται σχετικά χαμηλή, αν και έχουν προσδιοριστεί υψηλές συγκεντρώσεις στους ποταμούς Αξιό και Έβρο, στις λίμνες Κορώνεια, Βιστονίδα, Βεγορίτιδα, Καστοριάς, καθώς και στην βιομηχανική περιοχή του κόλπου της Ελευσίνας, της Καβάλας, του Παγασητικού, του Θερμαϊκού και του Πατραϊκού Κόλπου ([http 2](#)).

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να επηρεαστεί από φυσικές καθώς και από ανθρωπογενείς πηγές (Golia et al., 2008). Η διάβρωση και η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων, αποτελούν φυσικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Yoon et al., 2007). Η προερχόμενη από φυσικές πηγές συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε εδάφη αροτριάων εκτάσεων, εξαρτάται κυρίως από τη γεωλογική σύνθεση του μητρικού υλικού (Morton-Bermea et al., 2002) (Πίνακας 1.1.1). Εγγενής συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι σχετικά υψηλές σε σχιστόλιθους και αργίλους, και συνήθως χαμηλότερες στην άμμο και στους ασβεστόλιθους. Επίσης, το pH του εδάφους επηρεάζει την διαθεσιμότητα των μετάλλων. Σε πολύ όξινα εδάφη, παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση διαθέσιμου Cd (Golia, 2008).

Παρά το γεγονός ότι αυτά τα μέταλλα εμφανίζονται εξαιτίας φυσικών διεργασιών στο έδαφος, πολλές φορές τείνουν να συγκεντρώνονται σε επίπεδα μεγαλύτερα των ανώτερων επιτρεπτών επιπέδων στο έδαφος. Διάφορες

ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων μπορεί να ρυπάνουν τα εδάφη (Πίνακας 1.1.2).

Πίνακας 1.1.1: Μέσες τιμές βαρέων μετάλλων στα πετρώματα και στο έδαφος ($\mu\text{g g}^{-1}$) (Κελεπερτζής, 2008).

Στοιχείο	Βασάλτης	Γρανίτης	Ιζηματογενή πετρώματα	Φλοιός	Μέση τιμή στο έδαφος
As	1.5	1.5	7.7	1.5	6
Bi	0.031	0.065	0.4	0.048	0.2
Cd	0.13	0.09	0.17	0.11	0.35
Hg	0.012	0.08	0.19	0.05	0.06
In	0.058	0.04	0.044	0.049	0.2
Pb	3	24	19	14	19
Sb	0.2	0.2	1.2	0.2	1
Se	0.05	0.05	0.42	0.05	0.4
Te			<0.1	0.005	
Ti	0.08	1.1	0.95	0.6	0.2

Πίνακας 1.1.2: Πηγές των βαρέων μετάλλων που ρυπαίνουν τα εδάφη (Κελεπερτζής, 2008).

Πρωτογενείς πηγές	Στοιχεία
Λιπάσματα	Cd, Pb, As
Άσβεστος	Pb, As
Πότισμα	Cd, Pb, Se
Κόπρος	As, Se
Λύματα	Cd, Pb, As
Δευτερογενείς πηγές	
Κανσαέρια	Pb
Χυτήρια	Cd, Pb, As, Sb, Se, In, Hg
Περιοχές μεταλλείων	Cd, Pb, As, Hg
Λάστιχα αυτοκινήτων	Cd
Χωματερές	Cd, Pb, As
Καύση λιγνίτη	As, Se, Pb, Sb

Υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων παρατηρείται κυρίως σε γεωργικές εκτάσεις, λόγω της εφαρμογής εμπορικών λιπασμάτων και εντομοκτόνων, κοπριάς και λυματολάσπης, τα οποία όλα περιέχουν βαρέα μέταλλα (Peris et al., 2007; Wong et al., 2002). Τα φωσφορικά λιπάσματα ευθύνονται για την ρύπανση του εδάφους με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Επίσης, τα τελευταία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και ειδικότερα Cd, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε Cd των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους (Golia et al., 2007).

Επίσης, σε βιομηχανικές περιοχές, οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων, η ανεξέλεγκτη εκπομπή αερίων από τα εργοστάσια και δραστηριότητες όπως η εξόρυξη και η τήξη των μεταλλευμάτων, συνέβαλαν στην άνοδο των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Ο Pb και το Cd, αποτελούν συνήθη βαρέα μέταλλα που συναντώνται στις εκροές διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Οι επιπτώσεις από τη ρύπανση του εδάφους συνήθως εμφανίζονται πολύ αργότερα από τη στιγμή της ρύπανσης αφού κάθε ρυπογόνος ουσία που διασκορπίζεται στο έδαφος εισχωρεί στα τροφικά δίκτυα των οικοσυστημάτων όπου κατά μήκος των τροφικών αλυσίδων δημιουργούνται φαινόμενα *βιολογικής συσσώρευσης* των ουσιών αυτών. Μέσω της τροφικής αλυσίδας, οι ρυπογόνες ουσίες μεταφέρονται από τα κατώτερα τροφικά επίπεδα στα ανώτερα και η σταδιακή συσσώρευση τους είναι τόσο μεγαλύτερη όσο το τροφικό επίπεδο είναι υψηλότερο.

Τα βαρέα μέταλλα είναι δυνητικά τοξικά όταν η συγκέντρωσή τους είναι σημαντική, ενώ ταυτόχρονα δεν βιοαποδομούνται και μπορεί να προσληφθούν από τους οργανισμούς μέσω βιομεταφοράς, βιοσυσσώρευσης ή προσρόφησης. Ορισμένα, ωστόσο, μέταλλα είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Κατά την εξέταση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων σε ένα σύστημα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι: (i) η τοξική επίδραση ορισμένων βαρέων μετάλλων έχει μεγάλη διάρκεια στο περιβάλλον, (ii) ορισμένα βαρέα μέταλλα μπορεί να μετατραπούν από χαμηλής τοξικότητας σε υψηλής τοξικότητας μορφές υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, (iii) η βιοσυσσώρευση και η βιομεταφορά των μετάλλων παρεμποδίζει τις φυσιολογικές δραστηριότητες και θέτει δυνητικά σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, (iv) ένα μέταλλο μπορεί να αλλάξει μορφή και σθένος (οξειδωτική κατάσταση) υπό συγκεκριμένες συνθήκες αλλά δεν μπορεί να βιοαποδομηθεί, (v) το είδος του μετάλλου παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς

ορισμένα μέταλλα έχουν τοξική επίδραση ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Wang and Chen, 2006).

Μελέτες έχουν δείξει ότι η μακροχρόνια ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα, έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην μικροβιακή δραστηριότητα, και ειδικότερα στην μικροβιακή αναπνοή και ενζυμική δραστηριότητα (Szili-Kovács et al., 1999; Holtan-Hartwig et al., 2002; Begonia et al., 2004).

Γενικότερα, η υψηλή αστικοποίηση και η μεγάλη ανάπτυξη της βιομηχανίας σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης του αέρα, του εδάφους καθώς και του νερού (Martin et al., 2006).

Τα παραπάνω, οδήγησαν στην απαίτηση ανάπτυξης και εφαρμογής κατάλληλων τεχνικών βελτίωσης των ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, με στόχο την ελαχιστοποίηση του ρυπαντικού φορτίου σε επιτρεπτά επίπεδα.

1.1.1 Φώσφορος

1.1.1.1 Γενικά

Ο φώσφορος ανακαλύφθηκε το 1669 από τον αλχημιστή Μπραντ. Ο Μπραντ, αναζητώντας την φιλοσοφική λίθο έλαβε δια ξηράς απόσταξης από υπολείμματα ούρων, μια ουσία η οποία παρουσίαζε την περίεργη ιδιότητα να εκπέμπει φως στο σκοτάδι. Εξ αυτής ακριβώς της ιδιότητας, την ονόμασε φώσφορο (φως & φέρον).

Πρόκειται για ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376. Έχει θερμοκρασία τήξης 44,1 C° και θερμοκρασία βρασμού 280 C°. Σήμερα, έχει επικρατήσει ο συμβολισμός του με το λατινικό γράμμα P ([http 3](#)).

Ο P υπάρχει στα ζώα, στα φυτά, στον άνθρωπο, στο έδαφος και στο νερό και θεωρείται απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή λόγω του γεγονότος ότι είναι στοιχείο κλειδί για τις φυσιολογικές και τις βιοχημικές διεργασίες όλων των ζωντανών οργανισμών ([http 4](#)).

1.1.1.2 Πηγές προέλευσης του φωσφόρου

Ο φώσφορος δεν απαντάται ελεύθερος στη φύση παρά μόνο ως σύμπλοκο με μεγάλο αριθμό στοιχείων (Oelkers and Valsami-Jones, 2008). Εμφανίζεται σε όλα τα πετρώματα, στο νερό, στα φυτικά και ζωικά υπολείμματα και ιδιαίτερα στα οστά,

όπου βρίσκεται σε αναλογία 12% με τη μορφή του φωσφορικού ασβεστίου (Smil, 2000).

Περίπου 170 από τα γνωστά ορυκτά περιέχουν τουλάχιστον 0,44% P, τον οποίο και απελευθερώνουν στη φύση με την αποσάθρωση. Το κυριότερο ορυκτό του φωσφόρου είναι ο απατίτης, ο οποίος αποτελείται από φωσφορικό ασβέστιο συγκρυσταλλωμένο με φθοριούχο ή χλωριούχο ασβέστιο, επονομαζόμενος ως φθοριοαπατίτης $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ ή χλωραπατίτης $[\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$, αντίστοιχα. Άλλα ορυκτά του φωσφόρου, είναι ο μοναζίτης (πρόκειται για φωσφορικό άλας μετάλλων σπανίων γαιών), ο βιβιανίτης (φωσφορικός δισθενής σίδηρος) κ.ά. (Williams et al., 1980).

Φώσφορος, υπάρχει και στην οργανική ουσία του εδάφους, κυρίως με τη μορφή των οργανικών εστέρων. Σημαντική πηγή φωσφόρου, αποτελούν και τα ανόργανα φωσφορικά λιπάσματα, η συστηματική χρήση των οποίων κατά τις τελευταίες δεκαετίες, έχει ανυψώσει τα επίπεδα του φωσφόρου στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη (Smil, 2000; Liu et al., 2008).

1.1.1.3 Ο φώσφορος στο έδαφος

Ο φώσφορος βρίσκεται στο έδαφος είτε σε οργανική μορφή (φωσφολιπίδια, νουκλεϊνικά οξέα, φυτίνες κ.λ.π.), η οποία δεν είναι άμεσα διαθέσιμη στα φυτά, είτε σε ανόργανη μορφή, ως φωσφορικά άλατα των Ca, Al και Fe (Turner et al., 2007).

Θεωρείται ένα σχετικά δυσκίνητο στοιχείο του εδάφους με αρκετά πολύπλοκη συμπεριφορά, καθώς ελέγχεται από γεωχημικές και βιολογικές διεργασίες. Εκτός από τη μικρή ευκινησία του, χαρακτηρίζεται από την εύκολη και γρήγορη μετατροπή των ευδιάλυτων μορφών του σε δυσδιάλυτες και την ισχυρή συγκράτησή του από τα εδαφικά συστατικά (Smil, 2000; Penn et al., 2005).

Το ολικό ποσοστό του φωσφόρου στο έδαφος είναι σχετικά μικρό σε σχέση με τα υπόλοιπα βασικά στοιχεία και κυμαίνεται από 50 έως 1100 mg P ανά kg εδάφους (Young and Briggs, 2006). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου (έως και 2800 mg P ανά kg εδάφους) έχουν καταγραφεί σε εδάφη στα οποία προστίθενται οι απαραίτητες δόσεις λιπασμάτων ή αρδεύονται με απόβλητα, τα οποία έχουν μεγάλη συγκέντρωση ολικού P (1 έως 40 mg P L⁻¹) (Sharpley et al., 2003; Shumaker, 2008).

Συνήθως, περισσότερο από το 50% του ολικού φωσφόρου στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών, είναι σε ανόργανη μορφή (Turner and Haygarth, 2000). Η συγκέντρωση του ανόργανου φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα, στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη, κυμαίνεται από 0,01 έως 1 mg L⁻¹ και μειώνεται συναρτήσει του βάθους του εδαφικού προφίλ (Vaz et al., 1993). Η μείωση της συγκέντρωσης του P στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους, συμβαίνει λόγω της μεγαλύτερης βιολογικής δραστηριότητας και της συσσώρευσης οργανικών υλικών στα επιφανειακά στρώματα (Γκίζας, 2004). Επίσης, ο ανόργανος P του εδάφους μπορεί να δεσμευτεί στην επιφάνεια των ορυκτών, δημιουργώντας χημικούς δεσμούς με τα οξείδια και υδροξείδια του Al και του Fe, να συγκρατηθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών της αργίλου ή άλλων πυριτικών ορυκτών, να σχηματίσει δυσδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις με χημικά στοιχεία όπως το Ca, το Al και τον Fe και να αντιδράσει με το CaCO₃ του εδάφους, ελαχιστοποιώντας έτσι την έκπλυσή του στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής (Shumaker, 2008). Ωστόσο, η ποσότητα του ανόργανου και του οργανικού φωσφόρου, ποικίλει ανάλογα με το μητρικό υλικό, την έκταση της εδαφογένεσης, τα χαρακτηριστικά του εδάφους, το ρυθμό και τον τύπο του προστιθέμενου P και την καλλιέργεια (Sharpley and Moyer, 2000; Sims and Pierzynski, 2005).

Επίσης, η διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος, επηρεάζεται από το pH. Στα περισσότερα εδάφη, η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα του φωσφόρου παρατηρείται όταν το pH κυμαίνεται από 6,5 έως 7,5. Σε χαμηλές τιμές pH, η συγκράτηση του φωσφόρου είναι αποτέλεσμα της αντίδρασής του με τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Al. Σε τιμές pH άνω του 7, τα ιόντα του Ca και του Mg προκαλούν κατακρήμνιση του προστιθέμενου φωσφόρου και η διαθεσιμότητα του ξανά ελαττώνεται.

Συνεπώς, εδάφη με υψηλά ποσοστά Al, Fe και Ca, μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την διαλυτότητα του P στο έδαφος, δυσχεραίνοντας έτσι την πρόσληψή του από τα φυτά (Haustein et al., 2000; Maguire et al., 2000). Οι ρίζες των φυτών προσλαμβάνουν τον P από τον περιβάλλοντα σε αυτές εδαφικό χώρο, με τη μορφή ιόντων, κυρίως μέσω της διάχυσης (Αληφραγκή, 2007).

Η μορφή του ιόντος με την οποία βρίσκεται ο φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα, επηρεάζεται επίσης από το pH. Σε pH μικρότερο του 2, συναντάται με τη μορφή του αδιάστατου φωσφορικού οξέος H₃PO₄, σε τιμές pH από 3 έως 6,5, επικρατούν τα δισόξινα φωσφορικά ιόντα (H₂PO₄⁻), σε τιμές pH από 7,5 έως 12

επικρατούν τα μονόξινα φωσφορικά ιόντα (HPO_4^-) και σε pH μεγαλύτερο του 12, επικρατούν τα φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}) (Sims and Pierzynski, 2005).

Εκτός από τις παραπάνω ιοντικές μορφές, ο φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα βρίσκεται και με τη μορφή ευδιάλυτων ή δυσδιάλυτων συμπλόκων με διάφορα μεταλλικά κατιόντα (Oldham, 2007).

1.1.1.4 Ο φώσφορος στο νερό

Ο φώσφορος μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα των υδάτων τόσο του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα όσο και των επιφανειακών γλυκών νερών. Οι αρνητικές επιδράσεις του φωσφόρου, σχετίζονται κυρίως με τον εμπλουτισμό των υδάτων σε P. Η εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων αλλά και η χρησιμοποίηση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων για άρδευση, έχουν ως συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσής του πάνω από τα επιτρεπτά όρια και την πρόκληση του φαινομένου του ευτροφισμού των υδάτινων αποδεκτών (Djodjic et al., 2004; Torrent et al. 2007).

Στα περισσότερα φυσικά νερά, οι συγκεντρώσεις του ολικού φωσφόρου (σύνολο ανόργανου και οργανικού, διαλυμένου και σωματιδιακού P) κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ωστόσο, σε μη παραγωγικά, ολιγοτροφικά νερά η συγκέντρωση του ολικού P μπορεί να είναι μικρότερη από 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, ενώ σε πολύ ευτροφικές συνθήκες, μπορεί να υπερβαίνει τα 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lumb et. al., 2006).

Το κατώτατο όριο της συγκέντρωσης του P στα λιμναία ύδατα που ευνοεί τη γρήγορη αύξηση του φυτοπλαγκτόν και συνεπώς την πρόκληση του φαινομένου του ευτροφισμού των υδάτινων, είναι τα 20 μg ανά λίτρο (Xu et al., 2010). Σε έρευνα των Havens και Walker (2002), βρέθηκε ότι τα ύδατα της λίμνης Okeechobee, στη Φλόριντα των Ηνωμένων Πολιτειών, δέχονται περίπου 140 τόνους εξωτερικό φορτίο φωσφόρου το έτος. Σύμφωνα με μοντέλα προσομοίωσης βρέθηκε ότι, μακροπρόθεσμα το φορτίο αυτό θα παρέχει μια μέση συγκέντρωση φωσφόρου στην ευρύτερη ζώνη της λίμνης, της τάξεως των 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Η συγκέντρωση αυτή, θα συμβάλει στην άνθιση των φυκιών στην περιοχή της λίμνης κοντά στην ακτή, σε ποσοστό έως και 33%. Στους υδάτινους αποδέκτες των Ευρωπαϊκών χωρών, βρέθηκε ότι καταλήγουν από 0,2 έως και 6 kg ολικού P ha^{-1} αγροτικών περιοχών, μέσω της απορροής (Lemunyon and Daniel, 2002; Kronvang et al., 2004; Ulén et al., 2007).

Ωστόσο, διάφοροι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο νερό. Ανάμεσά τους είναι η θερμοκρασία, το pH, η ύπαρξη ιζήματος, η μορφολογία του υδάτινου αποδέκτη καθώς και η συγκέντρωση νιτρικών και νιτρωδών ιόντων (Søndergaard et al., 2003; Genkai-Kato and Carpenter, 2005; Yang et al., 2008; Smith and Schindler, 2009). Όσον αφορά τις ανόργανες μορφές του φωσφόρου σε σχέση με το pH των υδάτων, ο ανόργανος P παρουσιάζει όπως είναι φυσικό, όμοια συμπεριφορά με τον ανόργανο φώσφορο του εδαφικού διαλύματος (Διονυσίου, 2010). Εκτός των ανωτέρω παραγόντων, η πρόκληση του φαινομένου του ευτροφισμού, εξαρτάται και από την επαρκή βιοδιαθεσιμότητα του P. Η βιοδιαθεσιμότητα του ολικού φωσφόρου των υδάτων επηρεάζεται από τη φυσικοχημική του κατάσταση και ειδικότερα από την υδατοδιαλυτότητά του (Reynolds and Davies, 2001).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ποιοτικά κριτήρια του ύδατος για οικιακή χρήση με την οδηγία “πόσιμου ύδατος” (Οδηγία 98/83/EK), η οποία καθορίζει ως το ανώτατο αποδεκτό όριο τα 5 ppm $P_2O_5\ L^{-1}$, με συνιστώμενη τιμή τα 0,4 ppm $P_2O_5\ L^{-1}$ (http 3). Σημειώνεται ότι, υψηλή συγκέντρωση φωσφόρου στο πόσιμο νερό, συμβάλει στην μικροβιακή ανάπτυξη γενικότερα και ειδικότερα στην επιβίωση της *Escherichia coli* (Miettinen et al., 1997; Juhna et al., 2007).

1.1.1.5 Τοξικότητα του φωσφόρου

A) Στα φυτά

Ο P αποτελεί ένα από τα βασικά θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, υπερβολική ποσότητα P στα φυτά, μπορεί να οδηγήσει σε διατροφικό στρες, προκαλώντας τροφопενία σιδήρου, μαγγανίου ή ψευδαργύρου, εξαιτίας του σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων των στοιχείων αυτών με τον φώσφορο (Jones, 1998; Μήτσιος, 2004). Ιδιαίτερα, σε συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης Zn στο έδαφος και υψηλά επίπεδα εφαρμογής P, εκτός της εμφάνισης νεκρωτικών περιοχών στις άκρες των φύλλων, παρατηρείται περιορισμός της ανάπτυξης των φυτών (Bhatti and Loneragan, 1970; Loneragan et al., 1979).

B) Στον άνθρωπο

Η αυξημένη πρόσληψη φωσφόρου από τον άνθρωπο μέσω των τροφίμων αλλά και των διάφορων συμπληρωμάτων διατροφής, μπορεί να προκαλέσει υπερπαραθυρεοειδισμό καθώς και γαστρεντερικές διαταραχές (http 6).

Έχει βρεθεί ότι μια διαίτα που χαρακτηρίζεται από υψηλή κατανάλωση φωσφόρου και χαμηλή κατανάλωση ασβεστίου, προκαλεί αλλαγές στις ορμόνες που ρυθμίζουν την ομοιόσταση του ασβεστίου, με συνέπεια αρνητικές επιπτώσεις στην οστική μάζα κυρίως νεαρών γυναικών. Επίσης, βρέθηκε ότι η αυξημένη πρόσληψη φωσφόρου συμβάλει στην ανεπάρκεια της βιταμίνης D, ιδίως στις ηλικιωμένες γυναίκες (Calvo and Park, 1996).

Ωστόσο, η πιο επικίνδυνη συνέπεια ενός αφύσικα υψηλού επιπέδου φωσφόρου στο αίμα του ανθρώπου (υπερφωσφαταιμία), είναι η ασβεστοποίηση μη σκελετικών ιστών, με κυριότερους τους νεφρούς. Αυτή η απόθεση φωσφορικού ασβεστίου μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη των οργάνων. Επειδή οι νεφροί είναι πολύ αποτελεσματικοί στην εξάλειψη της περίσσειας φωσφόρου από το κυκλοφορικό, η υπερφωσφαταιμία λόγω διατροφής, είναι συνήθως πρόβλημα μόνο σε άτομα με βλάβη στους νεφρούς (τελικό στάδιο νεφροπάθειας) ή υποπαραθυρεοειδισμό. Όταν η λειτουργία των νεφρών είναι μόνο το 20% της κανονικής, μπορεί να προκληθεί υπερφωσφαταιμία (Glasgow et al., 1995, [http 7](http://7)). Περιπτώσεις υπερφωσφαταιμίας έχουν επίσης παρατηρηθεί λόγω αυξημένης απορρόφησης φωσφορικών αλάτων από το έντερο, τα οποία ελήφθησαν από το στόμα, καθώς επίσης και λόγω απορρόφησης φωσφόρου με τη χρήση κλύσματος ([http 8](http://8)).

1.1.2 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Ο όρος βαρέα αναφέρεται γενικά στα μέταλλα με ατομικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του Fe (ΑΒ Fe=56) και πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm³. Υπάρχουν περίπου 40 στοιχεία που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία (Πίνακας 1.1.2.1). Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, είναι απαραίτητα σε μικρές συγκεντρώσεις για τη δράση των βιταμινών, τις διάφορες ζωτικές λειτουργίες καθώς και για την κανονική αύξηση και ανάπτυξη των φυτών, εφόσον αυτά αποτελούν συστατικά πολλών ενζύμων και πρωτεϊνών (για παράδειγμα ο Zn²⁺ χρησιμεύει σαν συνένζυμο για αρκετά ένζυμα). Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν σε τοξικά συμπτώματα και σε περιορισμό της αύξησης των περισσότερων φυτών (Nagajyoti et al., 2010).

Πίνακας 1.1.2.1: Πυκνότητα και ατομικό βάρος βαρέων μετάλλων (Γερασιμοπούλου, 2009).

Βαρέα μέταλλα	Σύμβολο	Πυκνότητα (d) (g/cm ³)	Ατομικό βάρος
Αντιμόνιο	Sb	6,6	121,76
Βισμούθιο	Bi	9,8	208,98
Κάδμιο	Cd	8,6	112,41
Χρώμιο	Cr	7,2	51,99
Κοβάλτιο	Co	8,9	58,93
Χαλκός	Cu	9,0	63,54
Χρυσός	Au	19,3	196,97
Σίδηρος	Fe	7,9	55,85
Μόλυβδος	Pb	11,3	207,2
Μαγγάνιο	Mn	7,4	54,94
Υδράργυρος	Hg	13,6	200,59
Μολυβδαίνιο	Mo	10,2	95,94
Νικέλιο	Ni	8,9	58,69
Όσμιο	Os	22,5	190,23
Λευκόχρυσος	Pt	21,5	195,09
Σελήνιο	Se	7,3	78,96
Αργυρος	Ag	10,5	107,86
Κασσίτερος	Sn	7,3	118,71
Βολφραΐμιο	W	19,3	183,84
Ουράνιο	U	18,7	238,07
Βανάδιο	V	6,1	50,95
Ψευδάργυρος	Zn	7,2	65,39
Ζιρκόνιο	Zr	6,5	91,22

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς, οφείλεται κυρίως στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων (Sharma and Dietz, 2009; Yadav, 2010). Επίσης, ένας μεγάλος αριθμός βαρέων μετάλλων επηρεάζει αρνητικά το φωτοσυνθετικό σύστημα των φυτών, αναστέλλοντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στους χλωροπλάστες και περιορίζοντας τη βιοσύνθεση χλωροφύλλης. Βαρέα μέταλλα όπως τα Cd, Hg, Cu και Pb, αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων των φυτών, παρεμποδίζοντας ή και διακόπτοντας τελείως τη μεταφορά στο εσωτερικό των κυττάρων Na, K, Cl ή οργανικών μορίων, δια μέσου της μεμβράνης (Nagajyoti et al., 2010). Υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη του υπέργειου και υπόγειου μέρους των φυτών καθώς και την τελική παραγωγή βιομάζας (Shukla και συν., 2003).

Η τοξική δράση των μετάλλων, εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων καθώς και το

είδος του οργανισμού (Balsberg - Pålsson, 1989). Επίσης, το pH είναι είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά σε σχέση με το έδαφος και συνεπώς την τοξικότητά τους (Sauvé et al., 2000). Οι όξινες εναποθέσεις επιταχύνουν την τοξική δράση των μετάλλων στα νερά και ορισμένες φορές μετατρέπουν τα μέταλλα και τις ενώσεις τους, σε περισσότερο τοξικές δομές (Nordberg et. al., 1985). Η θερμοκρασία επηρεάζει το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την τοξικότητα μετάλλων σε υδρόβια ασπόνδυλα, αλλά τα αποτελέσματα διαφέρουν ανάλογα με το είδος του οργανισμού και του μετάλλου (Carvalho and Fernandes, 2006). Το φως είναι επίσης ένας άλλος παράγοντας, γιατί ορισμένα ένζυμα που επιδρούν κατασταλτικά στην τοξικότητα των μετάλλων επιδεικνύουν αυξομειώσεις μεταξύ των φάσεων φωτός-σκότους, στους διάφορους οργανισμούς (Babich et al., 1980).

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό κίνδυνο γιατί σε αντίθεση με ορισμένους οργανικούς ρύπους δεν αποικοδομούνται (Adelekan and Abegunde, 2011). Αντίθετα, καθιζάνουν ως δυσδιάλυτα άλατα ή σύμπλοκα, με αποτέλεσμα να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, απειλώντας να γίνουν μέρος της τροφικής αλυσίδας ως εξής:

Έδαφος → Φυτό → Ζώο → Άνθρωπος

Δυστυχώς, όταν τα βαρέα μέταλλα γίνουν μέρος αυτού του κύκλου, συσσωρεύονται στους ζώντες οργανισμούς σε επίπεδα που μπορεί να είναι τοξικά. Η κατάσταση αυτή είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για τα ψάρια και τα άλλα ζώα, αλλά κυρίως για τον άνθρωπο, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας τροφίμων (Igwe et al., 2005).

Για τους ανωτέρω λόγους, έχουν θεσπισθεί πολυάριθμες Οδηγίες και έχουν παρθεί Υπουργικές Αποφάσεις, που αφορούν τα όρια ρύπανσης εδαφών και υδάτων (Πίνακας 1.1.2.2 και 1.1.2.3), (Οδηγία 98/83/EK; Υπουργική απόφαση 80568/4225/91)).

Πίνακας 1.1.2.2: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (MXL: Maximum Concentration Limits) στο πόσιμο νερό (Οδηγία 98/83/EK).

ΜΕΤΑΛΛΑ	MCL (mg/L)
Αντιμόνιο	0.006
Αρσενικό	0.050
Βάριο	2.000
Βηρύλλιο	0.004
Κάδμιο	0.005
Χρώμιο	0.100
Χαλκός	1.300
Μόλυβδος	0.015
Υδράργυρος	0.002
Σελήνιο	0.050
Θάλλιο	0.002

Πίνακας 1.1.2.3: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος (mg/kg ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος εδάφους με pH 6 έως 7) (Υπουργική απόφαση 80568/4225/91).

Παράμετροι	Οριακές Τιμές
Κάδμιο	1 έως 3
Χαλκός	50 έως 140
Νικέλιο	30 έως 75
Μόλυβδος	40 έως 300
Ψευδάργυρος	150 έως 300
Υδράργυρος	1 έως 1,5
Χρώμιο	-

1.1.2.1 Κάδμιο (Cd)

1.1.2.1.1 Γενικά

Το κάδμιο (Cd) είναι χημικό στοιχείο και ανήκει στην IIB ομάδα του περιοδικού πίνακα, η οποία επίσης περιλαμβάνει τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο. Το κάδμιο είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό (σκληρότητα 2), ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο με σημείο τήξης στους 320 °C και σημείο ζέσεως στους 765 °C. Έχει ατομικό αριθμό 48 και το ατομικό βάρος του είναι 112,41 (Nriagu, 1980; [http 9](#)).

Ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό μεταλλουργό Στρόμαγιερ το 1817, σε σκόνη ψευδαργύρου. Στη φύση συναντάται ως πρόσμιξη σε ορυκτά, κυρίως του ψευδαργύρου αλλά και του μολύβδου και του χαλκού. Ωστόσο, εξάγεται κυρίως ως υποπροϊόν της εξόρυξης του ψευδαργύρου ([http 10](#)).

Γενικά, το κάδμιο χρησιμοποιείται αρκετά ως αντιδιαβρωτικό, καθώς κάποιες από τις ενώσεις του είναι αδιάλυτες στο νερό (οξείδιο του καδμίου (CdO), ανθρακικό κάδμιο (CdCO₃), σουλφίδια (CdS), φθοριούχο κάδμιο (CdF₂)). Επίσης, χρησιμοποιείται ως χρωστικό ή σταθεροποιητικό μέσο σε πλαστικά και μπογιές, στο γαλβανισμό, σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου και καδμίου και σε κράματα με χαμηλό σημείο τήξης (Morrow, 2001; [http 9](#)).

Το κάδμιο και τα χημικά που το περιέχουν, απελευθερώνονται κυρίως στο περιβάλλον από παραγωγικές διεργασίες με σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα, όπως επίσης και από τις χρήσεις φωσφορικών λιπασμάτων (OECD, 1994). Το μέταλλο αυτό ανήκει στις καρκινογόνες ενώσεις και είναι γνωστό ότι έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς ([http 11](#)).

1.1.2.1.2 Πηγές προέλευσης του καδμίου

Οι κυριότερες πηγές εισόδου του καδμίου στα υδάτινα και χέρσα οικοσυστήματα, διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

α) Φυσικές πηγές

Το κάδμιο είναι ευρέως κατανεμημένο στον φλοιό της Γης με μέση συγκέντρωση περίπου 0,1-0,5 mg/kg και βρίσκεται συνήθως σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο, το μόλυβδο και τον χαλκό (Morrow, 2001). Υψηλότερα επίπεδα καδμίου συναντώνται στα ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία περιέχουν περίπου 15 mg Cd/kg (OECD, 1994).

Μέσω των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη χέρσο, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η διάβρωση και η απόθεση, σημαντική ποσότητα του καδμίου των

πετρωμάτων, μεταφέρεται στους ποταμούς και μέσω αυτών στη θάλασσα. Συνεπώς, το Cd αποτελεί φυσικό συστατικό του νερού των ωκεανών, με συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 5 και 110 ng / L (Morrow, 2001).

Άλλες σημαντικές φυσικές πηγές εισόδου του καδμίου στο περιβάλλον, θεωρούνται οι βιογεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον θαλάσσιο πυθμένα και στα ιζήματα, το σπρέι της θάλασσας, καθώς επίσης και η ηφαιστειακή δραστηριότητα (Morrow, 2001, Shevchenko et al., 2003). Έχει εκτιμηθεί ότι, η ετήσια ροή καδμίου στην ατμόσφαιρα από την ηφαιστειακή δραστηριότητα παγκοσμίως, είναι 820 τόνοι. Οι υδροθερμικές πηγές αποτελούν και αυτές με την σειρά τους σημαντικές πηγές απελευθέρωσης καδμίου στο περιβάλλον, αλλά οι ποσότητες καδμίου που ελευθερώνονται δεν έχουν εκτιμηθεί ακόμα (OECD, 1994).

Τέλος, οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν φυσική πηγή καδμίου στο περιβάλλον καθώς επίσης και η μετεωρική σκόνη, η οποία ωστόσο εισέρχεται στη βιόσφαιρα σε αμελητέες ποσότητες (Brewer and Belzer, 2001).

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται οι εκτιμήσεις των συνολικών εκπομπών του καδμίου στην ατμόσφαιρα από τις φυσικές διεργασίες, σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2001 από τον Richardson και τους συνεργάτες του.

Πίνακας 1.1.2.1.1: Συνολικές εκπομπές καδμίου στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές (Richardson et al., 2001).

Φυσικές πηγές	Εκπομπές καδμίου σε τόνους/χρόνο
	Μέσος όρος
Απελευθέρωση σωματιδίων καδμίου από το έδαφος	24.000
Θαλάσσιο σπρέι	2.000
Εκπομπές ηφαιστειών	1.600
Δασικές πυρκαγιές	13.000
Μετεωρική σκόνη	0,00002
ΣΥΝΟΛΟ	41.000

β) Ανθρωπογενείς πηγές

Εκτός από τις φυσικές πηγές εισόδου καδμίου στο περιβάλλον υπάρχουν και οι ανθρωπογενείς πηγές, μέσω των οποίων μεγάλες ποσότητες καδμίου εισέρχονται στα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα.

Ανθρωπογενείς δραστηριότητες που συμβάλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου στο περιβάλλον, είναι οι αέριοι ρύποι που προέρχονται από την παραγωγή ενέργειας (όπως είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων, η καύση της βιομάζας, τα καυσαέρια των τροχοφόρων κλπ), τα υγρά και τα στερεά απόβλητα που προέρχονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και τα οικιακά απορρίμματα. Το επίπεδο των εκπομπών καδμίου από τα αστικά απόβλητα και την αποτέφρωση της ιλύος μονάδων επεξεργασίας λυμάτων στη Βόρεια Αμερική, προσδιορίστηκε στους 8 τόνοι / έτος, στα μέσα της δεκαετίας του 1990 (Harrison M., 2001).

Πρόσθετες πηγές που συμβάλλουν στην είσοδο του καδμίου στο περιβάλλον, είναι η παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα καθώς και η παραγωγή τσιμέντου. Η παραγωγή τσιμέντου απελευθερώνει περίπου 0,01 g Cd / τόνο τσιμέντου, ενώ η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα απελευθερώνει κατ'εκτίμηση 0,1 g / τόνο (Pacyna and Pacyna, 2001).

Η παραγωγή και χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων θεωρείται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα καλλιεργούμενα εδάφη (OECD, 1994; Pan et al., 2010). Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων. Μερικά φωσφορικά λιπάσματα μπορεί να περιέχουν έως και 7,4 mg Cd kg⁻¹ (Nziguheba and Smolders, 2008). Υπολογίστηκε πειραματικά ότι, η ενσωμάτωση ποσότητας φωσφορικού λιπάσματος στο έδαφος ίσης με αυτή που αντιστοιχεί σε 15 έτη εφαρμογής σε καλλιεργήσιμο αγρό, έχει ως συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος κατά 87% (Lambert et al., 2007).

Συνεπώς, οι ανθρωπογενείς πηγές συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση των συγκεντρώσεων του καδμίου στο περιβάλλον. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει, βρέθηκε ότι η συμβολή τους κυμαίνεται μεταξύ 5 έως και 30 φορές περισσότερο από τις φυσικές πηγές (Alloway and Steinnes, 1999). Ωστόσο, πρόσφατα στοιχεία δείχνουν ότι, τα επίπεδα απόθεσης καδμίου στο περιβάλλον, έχουν μειωθεί περισσότερο από 30% κατά την περίοδο 1968-1995 (Rühling and Tyler, 2001). Χάρη στην πρόοδο της τεχνολογίας ελέγχου της ρύπανσης, οι εκπομπές καδμίου στην ατμόσφαιρα δεν αναμένεται να

αυξηθούν, ακόμη και αν αυξηθούν οι βιομηχανίες που εκπέμπουν κάδμιο (Pacyna and Pacyna, 2001).

1.1.2.1.3 Το κάδμιο στο έδαφος

Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από 0,06 μέχρι 1,1 mg Cd kg⁻¹ ξηρού εδάφους, με ανοδικές τάσεις στην περίπτωση ατμοσφαιρικών εκπομπών, άμεσης εφαρμογή καδμίου ή τυχαίας μόλυνσης (Alloway and Steinnes, 1999). Σε καλλιεργούμενα εδάφη της κεντρικής Ελλάδας βρέθηκε ότι η συγκέντρωση διαθέσιμου Cd είναι υψηλότερη από όλα τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα (Golia et al., 2008).

Περισσότερο από το 99% της περιεκτικότητας του εδάφους σε Cd, συνδέεται με τη στερεά φάση και λιγότερο από 1% βρίσκεται στο διάλυμα του εδάφους (Christensen and Haung, 1999). Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά (Bradl, 2004). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα έρευνας των Ramachandran and Souza (1999), η ικανότητα προσρόφησης των εδαφών για το Cd αυξάνεται με αύξηση της τιμής του pH. Ειδικότερα, αύξηση της τιμής του pH κατά μία μονάδα, προκαλεί αύξηση κατά 36% της ρόφησης του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους (Appel and Ma, 2002). Αντίθετα, πτώση της τιμής του pH ενός αμμώδους εδάφους, προκαλεί απώλεια του Cd σε ποσοστό 56% μετά το πέρας 16 ετών, λόγω αύξησης της απόπλυσης (Weng et al., 2001).

Το κάδμιο στο έδαφος προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία και λιγότερο από την άργιλο. Η προσρόφηση του καδμίου στην οργανική ύλη χαρακτηρίζεται από ισχυρούς δεσμούς, γεγονός που συμβάλει στην ακινητοποίηση του μετάλλου (Autier and White, 2004).

Επίσης, τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου, περιορίζοντας έτσι την κινητικότητα του μετάλλου στο έδαφος (Mench et al, 1998).

Εκτός της ρόφησης, το κάδμιο του εδαφικού διαλύματος μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών. Η

ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε 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 την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου και μολύβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου (Fontes et al., 2000). Σύμφωνα με αναφορά της βιβλιογραφίας, δεκαπλάσια αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου προκαλεί μείωση της ικανότητας προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος, περίπου κατά το ένα τρίτο (Escrig and Morell, 1998). Σε ασβεστώδη εδάφη, η διαθεσιμότητα του καδμίου ελαττώνεται, λόγω προσρόφησης από το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) (McBride, 1980). Η προσρόφηση του καδμίου στον ασβεστίτη είναι ουσιαστικά χημειορόφηση. Η αρχική χημική ρόφηση του Cd_2 στο ανθρακικό ασβέστιο είναι γραμμική και πολύ γρήγορη. Πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του ασβεστίτη, καθώς το μέγεθος της ιοντικής τους ακτίνας είναι το ίδιο (Papadopoulos and Rowell, 1988).

Επίσης, ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται, 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 προσρόφησή του από την στερεή φάση. Επομένως, ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό (Lumsdon et al., 1995).

1.1.2.1.4 Το κάδμιο στο νερό

Το κάδμιο είναι ένα φυσικό αλλά μικρής συγκέντρωσης συστατικό των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Μπορεί να υπάρχει εκεί ως ένυδρο ιόν ($\text{Cd}^{2+} - 6\text{H}_2\text{O}$),

ως ανόργανα σύμπλοκα με CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , ή SO_4^{2-} , ή ως οργανικά σύμπλοκα με χουμικά οξέα (Namiesnika and Rabajczyk, 2010).

Οι ποσότητες καδμίου που εισέρχονται στα γλυκά νερά εξαιτίας κυρίως ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, απορροφώνται γρήγορα από τα αιωρούμενα σωματίδια (Turner and Millward, 2002). Το προσροφημένο στα αιωρούμενα σωματίδια κάδμιο, έχει ως τελικό αποδέκτη του τα ιζήματα (OECD, 1994). Έχει βρεθεί ότι υδάτινες συλλογές κοντά σε βιομηχανίες που εκπέμπουν κάδμιο, παρουσιάζουν μια σημαντική αύξηση του καδμίου στα ιζήματά τους και στους υδρόβιους οργανισμούς (Angelo et al., 2007; Brumbaugh et al., 2005).

Οι διαλυτές μορφές του καδμίου μπορούν να μετακινούνται στις υδατοσυλλογές, ωστόσο, το κάδμιο που βρίσκεται ως αδιάλυτο σύμπλοκο ή είναι προσροφημένο σε ιζήματα, έχει περιορισμένη έως καθόλου κινητικότητα (Namiesnika and Rabajczyk, 2010). Η κινητικότητα, η βιοδιαθεσιμότητα και ο χρόνος παραμονής του καδμίου στα υδάτινα οικοσυστήματα, επηρεάζεται από διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες. Η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου στους υδάτινους πόρους, εξαρτάται από το pH, τη σκληρότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη περιεκτικότητα σε άλατα. Σε όξινο pH, παρεμποδίζεται η προσρόφηση του καδμίου στα σωματίδια και συνεπώς η δημιουργία ιζήματος, με αποτέλεσμα την μη απομάκρυνση του καδμίου από την στήλη του νερού. Ένα μέρος του καδμίου που προσροφάται από τα σωματίδια καταλήγει στα ιζήματα του βυθού όπου μετά την διάσπαση των σωματιδίων με χημική οξείδωση, το κάδμιο λαμβάνεται εκ νέου και στη συνέχεια ανακυκλώνεται στα υπερκείμενα ύδατα (Gaur et al., 2005; Vicente-Martorell et al., 2009).

Η αναλογία του διαλυμένου και της σωματιδιακής ύλης του καδμίου, κατά κύριο λόγο επηρεάζεται από την αλατότητα. Όσο αυξάνεται η αλατότητα από τις εκβολές των ποταμών στο θαλάσσιο περιβάλλον, η αναλογία του διαλυτού χλωριούχου καδμίου αυξάνεται (π.χ. CdCl , CdCl_2 , CdCl_3^-). Η πρόσληψη καδμίου είναι πιο αργή στη θάλασσα, λόγω του ανταγωνισμού με το ασβέστιο, από ότι στα γλυκά νερά (Langston, 1990).

Ένα μέρος του καδμίου καταλήγει στη θάλασσα, όπου εκεί προσλαμβάνεται από το φυτοπλαγκτόν στα επιφανειακά στρώματα της στήλης του νερού, πιθανόν λόγω της ομοιότητας του με τον ψευδάργυρο, και στη συνέχεια αναγεννάται σε βαθύτερα στρώματα κατά την αποσύνθεση της νεκρής οργανικής ύλης. Το κάδμιο στη θάλασσα ακολουθεί κατακόρυφες κατανομές παρόμοιες με αυτές των θρεπτικών και ιδιαίτερα των φωσφορικών (Schneider et al., 2000).

Ρύπανση του υπόγειου υδροφορέα και των επιφανειακών νερών με κάδμιο, έχει ως συνέπεια την είσοδό του και στο πόσιμο νερό. Μία επιπλέον πηγή εισόδου του καδμίου στο νερό ύδρευσης, αποτελεί η οξείδωση του μετάλλου που υπάρχει στους γαλβανισμένους σωλήνες σιδήρου του δικτύου ύδρευσης. Συνέπεια των ανωτέρω, είναι η θέσπιση ανώτερων επιτρεπτών ορίων για το Cd, τα οποία έχουν οριστεί στα $5 \mu\text{g l}^{-1}$ πόσιμου νερού (Codex Alimentarius, 2005).

1.1.2.1.5 Τοξικότητα του καδμίου

Η τοξικότητα είναι σχετική ιδιότητα κάθε χημικής ουσίας και αναφέρεται στην δυνατότητα της να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στους οργανισμούς. Είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας και της διάρκειας έκθεσης του οργανισμού σε αυτή (Benavides et al., 2005).

A) Στα φυτά

Μετά τον υδράργυρο, το κάδμιο κατατάσσεται στην δεύτερη θέση από πλευράς τοξικότητας. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά, συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων (Dinakar et al., 2008).

Το κάδμιο συμπλοκοποιείται με μεταλλοθειονίνες, πρωτεΐνες με υψηλό ποσοστό αμινοξέων που περιέχουν θείο (-S-) και με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζεται η δράση τους σε ενδοκυττάριας θέσεις (Μήτσιος, 2004; Olsson and Hogstrand, 1987). Επίσης, το Cd στα φυτά μειώνει τη φωτοσύνθεση δρώντας στο φωτοσύστημα II (PSII), προκαλεί την παραγωγή ελεύθερων ριζών και παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση της χλωροφύλλης (Gouia et al., 2000). Σε έρευνα της Shukla και των συνεργατών της (2003), βρέθηκε ότι, το κάδμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί συμπτώματα τοξικότητας στα μορφολογικά χαρακτηριστικά του σιταριού, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το μήκος του ελάσματος και της ρίζας σταδιακά μειώνεται, ενώ είναι εμφανής η τοξικότητα του Cd^{2+} στην ανάπτυξη, την παραγωγή βιομάζας, στην πρόσληψη θρεπτικών στοιχείων, στην περιεκτικότητα σε άμυλο και διαλυτά σάκχαρα καθώς και στη βιοσύνθεση 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 (Baryl et al., 2001). Επίσης, σύμφωνα με έρευνα των Karch και Kurtyka (2007), σπορά αραβοσίτου σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, έχει ως συνέπεια την μείωση της επιμήκυνσης της κολεοπτίλης του.

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την τοξικότητα του καδμίου στα φυτά, μεταξύ των οποίων το pH του εδάφους. Το κάδμιο στο έδαφος, τείνει να είναι περισσότερο διαθέσιμο όταν το pH του εδάφους είναι όξινο. Αντίθετα, ασβέστωση του εδάφους ελαχιστοποιεί την πρόσληψη του τοξικού στοιχείου από τα διάφορα φυτικά είδη (Tsadilas, 2000a). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα έρευνας των Hoodaa και Allowaya (1996), ασβέστωση του εδάφους πριν από τη σπορά και αύξηση τις τιμές του pH σε 7, μείωσε σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου στα καρότα και το σπανάκι, περιορίζοντας έτσι την τοξική επίδρασή του σε αυτά. Επίσης, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο έδαφος, όπως το ιόν του Zn, περιορίζει την πρόσληψη του μετάλλου από τα φυτά (McLaughlin et al., 1995).

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά (Bolton and Evans, 1996). Ωστόσο, τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στο ρύζι και στο τριφύλλι, και η υψηλότερη στο μαρούλι (0,051 mg/kg) και στο σπανάκι (0,124 mg/kg) (Morrow, 2001). Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή.

Ο Kloke και οι συνεργάτες του, το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας.

B) Στον άνθρωπο

Είσοδος του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως από τις τροφές και λιγότερο από το πόσιμο νερό και το κάπνισμα, προκαλεί πληθώρα προβλημάτων, κάποια εκ των οποίων αναφέρθηκαν ήδη από το 1858 (Nordberg, 2009).

Υπολογίζεται ότι η επιβάρυνση σε κάδμιο του μη επαγγελματικά εκτεθειμένου πληθυσμού, γίνεται μέσω της τροφής κατά 75% περίπου (Ikeda et al., 2006). Τροφές πλούσιες σε κάδμιο είναι κυρίως τα λαχανικά, τα φρούτα, τα δημητριακά και τα μαλάκια, αν και πρόσφατες έρευνες ανέδειξαν συγκέντρωση Cd στο κρέας και τα παραπροϊόντα του έως 0,17 μg/g ιστού (EFSA, 2009). Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA, 2012), έχει ορίσει ως ανεκτό ανώτατο

όριο εβδομαδιαίας πρόσληψης καδμίου μέσω της τροφής, τα 2,5 μg/kg σωματικού βάρους, ώστε να διασφαλιστεί η υγεία όλων των καταναλωτών.

Εκτός της τροφής, πηγή έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στο κάδμιο, αποτελεί και το κάπνισμα. Η σκόνη του σπιτιού μπορεί επίσης, να είναι μια σημαντική πηγή έκθεσης κυρίως των παιδιών, στο κάδμιο. Κατά την εισπνοή του μετάλλου, μέσω του καπνίσματος ή/και της εργασιακής έκθεσης, το κάδμιο δεσμεύεται στον κυψελιδικό ιστό της αναπνευστικής οδού, από τον οποίο απορροφάται σε ποσοστό 50% υπό μορφή ιόντων. Λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του εντός του ανθρώπινου σώματος (ξεπερνά τα 10 χρόνια), η χρόνια έκθεση και η άθροιση Cd μπορεί να προκαλέσει πληθώρα τοξικών φαινομένων στους νεφρούς (Wittman and Hu, 2002). Επίσης, η έκθεση στο Cd μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα οστά, στο ουροποιητικό σύστημα, αλλά και στους πνεύμονες (Kazantzis, 2004; Akesson et al., 2005; Broska and Moniuszko-Jakoniuk, 2005). Συγκεκριμένα, κατά την χρόνια δηλητηρίαση από κάδμιο, παρατηρείται κιτρίνισμα των δοντιών, δύσπνοια, καταβολή των δυνάμεων, εμφύσημα, αναιμία, νεφρική δυσλειτουργία ή και πλήρη καταστροφή των νεφρών, οστεοπόρωση καθώς και ηπατοπάθεια (Diamond et al., 2003). Το κάδμιο, ενοχοποιήθηκε επίσης ότι προκαλεί αρτηριακή υπέρταση σε πειραματόζωα, αν και ο μηχανισμός πρόκλησης παραμένει άγνωστος (Wang and Tian, 2004).

Εισπνοή ατμών οξειδίου του καδμίου μπορεί να συμβεί κατά τη χύτευσή του, και να προκαλέσει οξεία δηλητηρίαση. Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης, εμφανίζονται μετά από 4 – 10 ώρες και περιλαμβάνουν δύσπνοια, βήχα, βάρος στο στήθος και αίσθημα καύσου. Εμφανίζονται επίσης συμπτώματα, όπως το σύνδρομο του πυρετού από καπνούς μετάλλου, με ρίγη και μυαλγίες εντοπιζόμενες στη μέση και τα άκρα. Μετά από 24-48 ώρες από την έκθεση, παρουσιάζεται οξύ πνευμονικό οίδημα, το οποίο σε κάποιες περιπτώσεις υποχωρεί μετά από μία εβδομάδα περίπου, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η δύσπνοια είναι επιδεινούμενη με συρρίτωση αναπνοή και αιμοπτύσεις. Στις περιπτώσεις αυτές, σε διάστημα μίας εβδομάδας περίπου, επέρχεται ο θάνατος (Godt, et al., 2006).

Επιδημιολογικές μελέτες με εργαζόμενους που εκτίθενται στο Cd, τεκμηριώνουν επίσης την καρκινογόνο δράση του Cd και συσχετίζουν την εισπνοή αυτού με την ανάπτυξη καρκίνου του πνεύμονα. Οι εμπλεκόμενοι μηχανισμοί δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως, ωστόσο, σημαντικό ρόλο φαίνεται να διαδραματίζουν τόσο οι οξειδωτικές, όσο και οι άμεσα απορρυθμιστικές δράσεις του Cd επί διαφόρων

πρωτεϊνών και ενζύμων των εκτιθέμενων σε αυτό, κυττάρων του πνεύμονα (Waalkes, 2000).

Η αποβολή του από τον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται από τα ούρα, αλλά είναι μια αργή διαδικασία. Υπολογίζεται ότι, η ποσότητα του Cd που αποβάλλεται φυσιολογικά με τα ούρα, είναι μικρότερη από 2 mg την ημέρα και αυξάνει με την ηλικία (Choudhury et al., 2001).

1.1.2.2 Μόλυβδος

1.1.2.2.1 Γενικά

Ο μόλυβδος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο, που ανήκει στην IVα ομάδα του περιοδικού συστήματος. Συμβολίζεται ως Pb και έχει ατομικό αριθμό 82. Πρόκειται για ένα μαλακό, στιλπνό, ελατό και όλκιμο μέταλλο, που γνώρισε πολλές εφαρμογές κατά τη διάρκεια των ετών. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από το 5000 π.Χ. για εφαρμογές σε μεταλλικά προϊόντα, καλώδια και σωληνώσεις, αλλά και στα χρώματα και τα φυτοφάρμακα. Έχει χρώμα κυανόλευκο και πάνω σε χαρτί αφήνει τεφρόχροα ίχνη ([http 12](#)). Η πυκνότητά του είναι 11,34 g/cm³, το σημείο βρασμού του είναι 1.740°C και το σημείο τήξης του 327,5°C. Τέλος, παρουσιάζει μεγάλη αντοχή έναντι των οξέων και λόγω της υψηλής του πυκνότητας, χρησιμοποιείται στη θωράκιση κατά των ακτινών X ([http 13](#)). Επίσης, ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε ποικιλία βιομηχανικών και εμπορικών προϊόντων, όπως στους συσσωρευτές, στις συγκολλήσεις, στα πλαστικά είδη (ως σταθεροποιητής), στα πήλινα σκεύη καθώς και στη βενζίνη ως αντικροτικό με τη μορφή του τετρααιθυλίουχου και τετραμεθυλίουχου μολύβδου (Alloway, 1995).

Ο μόλυβδος απαντάται στον στερεό φλοιό της γης σε αναλογία της τάξης του 2*10⁻⁴%. Η δημιουργία του μόλυβδου αποδίδεται τόσο στην πραγματοποίηση πυρηνικών αντιδράσεων ραδιενεργών νετρονίων όσο και στη ραδιενεργό διάσπαση βαρύτερων ασταθών ατόμων. Παρόλο που η διάδοση του μολύβδου στο στερεό φλοιό της Γης δεν είναι πολύ μεγάλη, σημαντικά αποθέματά του εμπορικά εκμεταλλεύσιμα, βρίσκονται σε διάφορες περιοχές του πλανήτη μας. Ωστόσο, ο μόλυβδος πολύ σπάνια απαντάται σε καθαρή μορφή. Οι μορφές με τις οποίες βρίσκεται στο περιβάλλον, είναι: PbS, PbO, PbSO₄ και PbO.PbSO₄. Το ορυκτό γαληνίτης, χρησιμοποιείται κυρίως για την εξαγωγή του μολύβδου, καθώς περιέχει Pb

σε αναλογία 86,6 %. Δευτερογενή ορυκτά στα οποία ο μόλυβδος βρίσκεται ως πρόσμιξη, είναι ο κροκοίτης, ο αγγλεσίτης, ο κερουσίτης κ.α. (Μήτσιος, 2004).

1.1.2.2 Πηγές προέλευσης του μολύβδου

Ο μόλυβδος έχει την τάση να συγκεντρώνεται σε ορυκτά τα οποία περιέχουν πυρίτιο και παρουσιάζει αυξημένη τάση να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο, γι' αυτό και στα ορυκτά βρίσκεται σε δεσμούς με το θείο. Επίσης, παρουσιάζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως είναι οι σχιστόλιθοι. Οι σχιστόλιθοι είναι πλούσιοι σε οργανική ουσία και σε σουλφίδια και παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μολύβδου $>23 \text{ mg Pb Kg}^{-1}$ πετρώματος (Brumsack, 2006).

Ο μόλυβδος, απαντάται κυρίως ως ιόν με τη μορφή του Pb^{2+} , αλλά και του Pb^{4+} . Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, τα σουλφίδια του μολύβδου οξειδώνονται και σχηματίζουν ανθρακικά άλατα. Επίσης, είναι δυνατό τα ιόντα του μολύβδου να ενσωματωθούν σε ορυκτά της αργίλου, σε οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, καθώς και στην οργανική ουσία του εδάφους (Μήτσιος, 2004).

Σε έρευνα των Davies και Bailing (2000), η οποία διεξήχθη στην βόρεια Αγγλία, διαπιστώθηκε ότι, η περιεκτικότητα σε μόλυβδο κυμαίνεται από 15 έως 106 $\mu\text{g Pb g}^{-1}$ εδάφους, με γεωμετρικό μέσο τα 42 $\mu\text{g Pb g}^{-1}$ εδάφους.

Τα προαναφερθέντα, αποτελούν τις κυριότερες πηγές γεωχημικής προέλευσης του μολύβδου. Μια άλλη πηγή προέλευσης του μολύβδου, είναι η ατμοσφαιρική απόθεση.

Σύμφωνα με τον Renberg και τους συνεργάτες του (2000), τα πρώτα σημάδια της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με μόλυβδο, καταγράφονται περίπου 4000 χρόνια πριν. Στη Σουηδία, η ατμοσφαιρική απόθεση μολύβδου μέσα στο χρόνο ανέρχεται στα 2-3 g m^{-2} . Στην Κεντρική Ευρώπη γενικότερα, εντοπίστηκαν 210 εδαφικά προφίλ ρυπασμένα με μόλυβδο, κατανεμημένα σε μια έκταση 60 000 km^2 . Σύμφωνα με τον Novák και τους συνεργάτες του (2003), η ρύπανση αυτή προερχόταν κυρίως από την καύση του άνθρακα, την καύση της βενζίνης και την τήξη των μεταλλευμάτων.

Επίσης, οι γεωργικές δραστηριότητες και συγκεκριμένα η χρήση του μολύβδου ως συστατικό φυτοφαρμάκων για ψεκασμό οπωροφόρων δέντρων, οδήγησε σε υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στα εδάφη όπου καλλιεργούνται τα δέντρα αυτά (Francek, 1997). Παρακάτω, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε διάφορα γεωργικά υλικά.

Πίνακας 1.1.2.2.1: Συγκεντρώσεις του Pb (mg/kg) σε διάφορα γεωργικά υλικά (Kabata-Pendias and Pendias,1992).

Στοιχείο	Ενεργός ιλύς	Αζωτούχα λιπάσματα	Φωσφορικά λιπάσματα	Κτηνοτροφικά απόβλητα	Γεωργικά φάρμακα
Pb	50-3000	2-27	7-225	6,6-15	60

Τέλος, η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού, είναι μια άλλη πηγή προέλευσης του μολύβδου, αυξημένης σημαντικότητας. Σε έρευνα του Udom και των συνεργατών του (2003), αποδείχτηκε ότι σε μια αμμόδη περιοχή της νοτιοανατολικής Νιγηρίας, η οποία δεχόταν λύματα βιολογικού καθαρισμού για τουλάχιστον 40 χρόνια, η μέση συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και του Pb ειδικότερα, τόσο στην επιφάνεια όσο και στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους, ήταν αρκετά υψηλή, ώστε να αποτελεί κίνδυνο ανάπτυξης φυτοτοξικότητας και κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

1.1.2.2.3 Ο μόλυβδος στο έδαφος

Ο μόλυβδος έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος, επειδή παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα (Μήτσιος, 2004). Το γεγονός αυτό, τον κατατάσσει μεταξύ των πιο τοξικών μετάλλων, με δυσμενείς επιπτώσεις για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Το επίπεδο του μόλυβδου στο έδαφος δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 25 ppm, ωστόσο η συχνή χρήση του από τον άνθρωπο, έχει προκαλέσει την αυξημένη παρουσία του στο έδαφος (Kabata-Pendias, 2001). Διεθνώς, έχουν καταγραφεί και συγκεντρώσεις μόλυβδου έως 126.000 mg.kg⁻¹ εδάφους, σε χώρους παραγωγής παταριών (Adie and Osibanjo, 2009). Τόσο υψηλές συγκεντρώσεις Pb υποδηλώνουν ότι μια εξωτερική παρέμβαση έχει προκαλέσει απόκλιση από τις φυσιολογικές τιμές.

Οι εκτιμήσεις για τις συγκεντρώσεις του μόλυβδου σε μη επιβαρυμένα εδάφη ποικίλουν. Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias και Pendias (1992), οι μέσες συγκεντρώσεις μόλυβδου σε διάφορες κατηγορίες εδαφών κυμαίνονται από 22 έως 28 ppm (DW) με εξαίρεση τα Histosols, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές τιμές Pb της τάξεως των 44 ppm (Πίνακας 1.1.2.2.3.1). Νεώτερη έρευνα των Chirenje et al., (2004), υποστηρίζει ότι, ο Pb εμφανίζεται φυσικά σε όλα τα εδάφη, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται 1 - 200 mg kg⁻¹, με μέσο όρο τα 15 mg kg⁻¹.

Πίνακας 1.1.2.2.3.1: Ολικές συγκεντρώσεις Pb (ppm) σε επιφανειακά εδάφη υπολογισμένα σε παγκόσμια κλίμακα (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

	Podzols		Cambisols		Histosols	
Στοιχείο	Αμμώδη εδάφη		Πηλώδη εδάφη		Οργανικά εδάφη	
Pb	Εύρος	M.O.	Εύρος	M.O.	Εύρος	M.O.
	2,3-70	22	1,5-70	28	1,5-176	44

Ο μόλυβδος συσσωρεύεται κυρίως στο επιφανειακό στρώμα των εδαφών (0 – 15cm βάθος), γεγονός που συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη οργανικής ουσίας σε αυτό (Adelekan and Abegunde, 2011). Η οργανική ουσία δεσμεύει το μέταλλο, δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα, και το καθιστά ακίνητο προς τα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής (Ponizovsky and Mironenko, 2001a). Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξε και ο Davies (1995), ο οποίος χαρακτήρισε το μόλυβδο ως το λιγότερο κινητό στοιχείο σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα. Εκτός από την οργανική ουσία, ο μόλυβδος συνδέεται με τα αργιλικά ορυκτά, τα οξείδια Mn καθώς τα υδροξείδια του Fe και του Al. Σύμφωνα με την Zupančič (1999), τα εδάφη που προέρχεται από ανθρακικά πετρώματα περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου από εκείνα που προέρχονται από άλλο μητρικό υλικό. Ωστόσο, σε μερικά εδάφη ίσως παρατηρηθούν υψηλές περιεκτικότητες του Pb σε τεμαχίδια CaCO_3 ή σε συγκεντρώσεις P (Kabata – Pendias, 2001).

Η διαλυτότητα του μολύβδου μπορεί να μειωθεί με ασβεστοποίηση. Οι υψηλές τιμές pH ίσως προκαλέσουν καθίζηση του Pb ως υδροξείδιο (φωσφόρου ή ανθρακικό) καθώς επίσης, μπορούν να προκαλέσουν σχηματισμό συμπλόκων του Pb με την οργανική ουσία, τα οποία είναι σταθερά (Tsadilas, 2000b). Επίσης, σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του μολύβδου στο έδαφος παίζουν τα χουμικά και φουλβικά οξέα και ιδιαίτερα οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (Barančikoná and Makovnicková, 2003; Abate and Masini, 2002).

Λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας, ο μόλυβδος έχει μεγάλο χρόνο παραμονής στο έδαφος (Alloway, 1995). Ο χρόνος ζωής του Pb στο έδαφος κυμαίνεται από 740 μέχρι 5900 χρόνια και εξαρτάται από το είδος του εδάφους, τη διαχείριση του νερού και την παρουσία οργανικής ουσίας (Sobolev and Begonia, 2008). Επίσης, σημαντικοί εδαφικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την

κινητικότητα ή τη συγκράτηση του μολύβδου από τη στερεή φάση του εδάφους, είναι η τιμή του pH και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) (Ponizovsky and Mironenko, 2001b).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι, η συγκέντρωση του Pb στην επιφάνεια του εδάφους έχει μεγάλη οικολογική σημασία καθώς επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα των εδαφών. Αυξανόμενα επίπεδα του Pb στο έδαφος περιορίζουν την ενζυματική δραστηριότητα των μικροοργανισμών και συνεπώς αυξάνουν τη συσσώρευση οργανικής ουσίας στο έδαφος που δεν έχει αποσυντεθεί πλήρως. Συνεπώς, επηρεάζεται σημαντικά η δομή του εδάφους, η μικροβιακή δραστηριότητα καθώς και η δομή της κοινότητας των μικροοργανισμών με την αύξηση της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος, πάνω από τα φυσιολογικά επίπεδα (Muhammad et al., 2005).

1.1.2.2.4 Ο μολύβδος στο νερό

Ο μολύβδος στο νερό προέρχεται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων της ατμοσφαιρικής και γεωλογικής προέλευσης.

Συγκέντρωση νερού της βροχής από τη νότια ακτή της Βαλτικής κατά το έτος 1976 και την περίοδο 1978-1980 και ανάλυσή του, απέδειξε ότι, περιέχονται 7,6 έως 119 mg Pb/l (Szefer και Szefer, 1986). Ο Aston και Thornton (1977) ανέφεραν ότι, οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο νερό οκτώ παραποτάμων του ποταμού Cornish, κυμαίνονταν από 1 έως 15 mg/l πλην του παραποτάμου Gannel, που περιείχε επίπεδα μολύβδου που κυμαίνονται από 11 έως 200 mg/l, λόγω της εκτεταμένης ανοργανοποίησης. Διαπίστωσαν επίσης ότι, τα επίπεδα του μολύβδου ήταν σχετικά υψηλότερα το φθινόπωρο, από ότι την άνοιξη. Γενικότερα, έχει βρεθεί ότι στα ποτάμια νερά υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του μολύβδου που αποδίδονται σε πολλές μεταβλητές (ημερήσια και εποχιακή μεταβολή της ροής του νερού, μεταβολή του pH και Eh, θερμοκρασίας, παράνομες τοπικές εκφορτώσεις εκροών, κ.λ.π.). Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα έχει εξαχθεί και από την ανάλυση του νερού του ποταμού Gomti, στην Αγγλία (Gaur et al., 2005). Ο Bubba και οι συνεργάτες του (1991), διαπίστωσαν ότι η συγκέντρωση του μολύβδου στα ιζήματα του ποταμού Yare στην Αγγλία, κυμαίνονται μεταξύ 10,7 και 728 mg Pb kg⁻¹. Επίσης, στο επιφανειακό ωκεάνιο νερό η συγκέντρωση του Pb κυμαίνεται μεταξύ 5 – 15 ng l⁻¹

¹. Υπολογίζεται ότι 3,105 τόνοι μόλυβδου καταλήγουν στη θάλασσα από την ατμόσφαιρα και άλλοι 1.105 τόνοι από τα ποτάμια (Boyle et al., 2005).

Διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς επίσης και η εξόρυξη διάφορων μεταλλευμάτων, είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης του νερού με Pb. Επιπλέον, τα λύματα από τις βιομηχανικές περιοχές και τις περιοχές εξόρυξης περιέχουν έως και αρκετές χιλιάδες μικρογραμμάρια Pb ml⁻¹, επίπεδο το οποίο είναι παρόμοιο με το επίπεδο του μολύβδου στο έδαφος ρυπασμένων περιοχών ([http 14](http://14)).

Είναι καταφανές ότι, ρύπανση των υδάτινων όγκων με μόλυβδο θα έχει δυσμενείς συνέπειες για την παράκτια βιομηχανία ψαριών καθώς και για τη χρήση των όγκων αυτών σαν παροχών πόσιμου νερού. Ο μόλυβδος στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που ποικίλλουν ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή που βρίσκεται η πηγή, η ρύπανση της οποίας μπορεί να προέρχεται από το έδαφος, τα βιομηχανικά απόβλητα ή και την ατμόσφαιρα. Ένας επιπλέον παράγοντας που αυξάνει την συγκέντρωση του μολύβδου στο νερό, είναι η χρήση σωληνώσεων ύδρευσης με μόλυβδο. Σύμφωνα με την υπηρεσία περιβαλλοντικής προστασίας της Αμερικής, η ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό, έχει καθοριστεί στα 0,015 mg Pb L⁻¹ (U.S.EPA, 1991). Ωστόσο, εκατομμύρια άνθρωποι στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής εκτιμάται ότι εκτίθενται σε πόσιμο νερό με επίπεδα μολύβδου έως και 13,4 mg L⁻¹ (Ryan et al., 2000). Διάφορες μελέτες, έχουν καταδείξει τις μεγαλύτερες τιμές Pb στο όξινο ή το μαλακό νερό. Ο στοιχειακός μόλυβδος γίνεται ευδιάλυτος σε όξινες συνθήκες, λόγω της οξειδωσής του από το O₂. Ο Pb στο πόσιμο νερό, μπορεί να ελαττωθεί, αυξάνοντας το pH του νερού σε 8.0 – 8.5. Μία άλλη μέθοδος, είναι η προσθήκη κάποιου αντιδραστηρίου καθίζησης, όπως το ορθοφωσφορικό, για να σχηματιστούν αδιάλυτες ενώσεις του μολύβδου, για παράδειγμα Pb₃(PO₄)₂ και Pb₅(PO₄)₃OH (Hem, 1992).

1.1.2.2.5 Τοξικότητα του μολύβδου

Ο μόλυβδος, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, δεν έχει κανένα βιολογικό ρόλο στους ζώντες οργανισμούς. Η παρουσία του στο περιβάλλον ακόμη και σε ίχνη, θα πρέπει να κρούει τον κώδωνα του κινδύνου, εξαιτίας της τοξικής του δράσης στους μικροοργανισμούς του εδάφους, στα φυτά, τα ζώα και κατ' επέκταση στον άνθρωπο (Sobolev and Begonia, 2008).

A) Στα φυτά

Ρύπανση του εδάφους με μόλυβδο, συνεπάγεται την απορρόφησή του από τα φυτά μέσω παθητικής διαδικασίας από τα ριζικά τριχίδια, προκαλώντας ενδεχόμενη φυτοτοξικότητα και αλλαγή στην κοινότητα των φυτών (Gimmmler et al, 2002).

Η ποσότητα του μόλυβδου που προσλαμβάνεται από τα φυτά σχετίζεται με την ποσότητα του μόλυβδου που υπάρχει στο έδαφος. Βρέθηκε ότι, η πρόσληψη του μόλυβδου από τα φυτά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μόλυβδου και με την πάροδο του χρόνου (Holm et al., 1996). Αντίθετα, ο ρυθμός πρόσληψης του μόλυβδου από τα φυτά ελαττώνεται με την αύξηση της τιμής του pH του εδάφους (Curtis and Smith, 2002), και την πτώση της θερμοκρασίας του.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μικρό ποσοστό του Pb στο έδαφος είναι διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά. Η διαλυτότητα και κινητικότητα και συνεπώς η βιοδιαθεσιμότητα του μόλυβδου είναι χαμηλές και γι' αυτό το λόγο εμφανίζει χαμηλή φυτοτοξικότητα (Alloway, 1995).

Ο μόλυβδος που εισέρχεται στο εσωτερικό των φυτών, εντοπίζεται κυρίως στις ρίζες, όπου και συγκρατείται στο κυτταρικό τοίχωμα αυτών (Wang et al., 2006). Μικρό μόνο ποσοστό, ίσο με 3% του μόλυβδου που βρίσκεται στις ρίζες, μετακινείται στο υπέργειο τμήμα των φυτών (Adriano, 2001). Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Hamidpour et. al., (2010a), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι, η συσσώρευση του Pb στους βλαστούς του καλαμποκιού ήταν πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τις ρίζες, δείχνοντας μια σχετικά περιορισμένη μετατόπιση των ιόντων του μετάλλου από τις ρίζες στους βλαστούς. Η συσσώρευση των ιόντων των μετάλλων στις ρίζες, είναι ένας από τους μηχανισμούς ανοχής των φυτών στην υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ριζόσφαιρα (Kabata-Pendias and Pendias, 2000).

Ωστόσο, συγκέντρωση του μόλυβδου στο εσωτερικό των φυτών πάνω από τα όρια φυτοτοξικότητας (20-35 mg Pb/kg ξηρού βάρους) (Scheffer and Schachtschabel, 2002), προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα φυτά, τα οποία εκδηλώνονται με μικροφυλλία και καχεκτική ανάπτυξη. Τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά και εμφανίζουν κοκκινωπούς χρωματισμούς και νεκρώσεις, ενώ οι ρίζες μαυρίζουν. Επίσης, υψηλή συγκέντρωση Pb στο εσωτερικό των φυτών, δρα τοξικά σε μηχανισμούς όπως η φωτοσύνθεση και η μίτωση, ενώ περιορίζεται και η πρόσληψη του νερού (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

B) Στον άνθρωπο

Ο μόλυβδος συγκαταλέγεται μεταξύ των πιο τοξικών για τον ανθρώπινο οργανισμό, βαρέων μετάλλων. Ανιχνεύεται στο πόσιμο νερό, στο χώμα αλλά και στον αέρα, λόγω της αυξανόμενης χρήσης του στη βιομηχανία. Είναι παρών σε κάθε τομέα του σύγχρονου καταναλωτισμού, από τα δομικά υλικά κυρίως τα χρώματα, μέχρι και τα καλλυντικά. Εφαρμόζεται σαν πρόσθετο στη βενζίνη, σαν συγκολλητικό στους περιέκτες τροφίμων αλλά και στα κεραμικά σκεύη που χρησιμοποιούνται στην κουζίνα. Τρόφιμα όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα σιτηρά, τα θαλασσινά, τα μη αλκοολούχα ποτά και το κρασί μπορούν να περιέχουν σημαντικά ποσά μολύβδου (Κιρκίλλης κ. ά., 2010). Ο καπνός των τσιγάρων περιέχει επίσης, μικρή ποσότητα μολύβδου.

Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να υποστεί σοβαρές και μόνιμες βλάβες μετά από χρόνια ή οξεία έκθεση στον μόλυβδο. Η πρόσληψη του μολύβδου από τον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται μέσω τριών βασικών οδών, δηλαδή με την εισπνοή, την κατάποση και την απορρόφηση από το δέρμα μετά από επαφή. Τα παιδιά προσλαμβάνουν τον μόλυβδο ευκολότερα απ' ό,τι οι ενήλικες, μετά από έκθεση σε αυτόν (ATSDR., 2005).

Όσο αφορά την τοξικότητα του μολύβδου, σήμερα έχει αναγνωριστεί ως αποδεκτό επίπεδο μολύβδου στο αίμα, τα 10 µg/dL. Επίπεδα μολύβδου πάνω από αυτό, μπορεί να επιφέρουν μόνιμες βλάβες. Επιπλέον, η τοξική επίδραση του μολύβδου στον ανθρώπινο οργανισμό, εξαρτάται από τον χρόνο και την διάρκεια έκθεσης σε αυτόν, από την ηλικία και από την κατάσταση υγείας του ανθρώπου. Σε παιδιά 6 έως 12 ετών, παρατηρήθηκαν δυσκολίες στην αριθμητική και στην ανάγνωση, σε επίπεδα μικρότερα των 5 µg/dL (DEFRA and EA, 2002).

Με την είσοδό του στον ανθρώπινο οργανισμό, ο μόλυβδος απορροφάται άμεσα από το αίμα και μέσω της ροής αυτού διανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς (νεφροί, εγκέφαλος και μύες) και στα οστά. Οι ενήλικες εναποθέτουν περί το 95% του εισερχόμενου ποσοστού μολύβδου στον οργανισμό τους, στα οστά. Εκεί ο μόλυβδος παρεμβαίνει στο μεταβολισμό του ασβεστίου το οποίο αντικαθιστά, προκαλώντας οστεοπόρωση. Πιθανή είναι και η πρόκληση βλάβης στους νεφρούς.

Επιπλέον, μεταξύ των πρώτων τοξικών επιδράσεων του μολύβδου, είναι και η παρεμπόδιση σύνθεσης της αιμοσφαιρίνης και της ερυθροποιητίνης, καθώς και η μικρότερη διάρκεια ζωής των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Συνέπεια των ανωτέρω, είναι η πρόκληση αναιμίας (Goyer, 1988; U.S.EPA, 1986).

Υπάρχουν στοιχεία τα οποία υποδεικνύουν ότι ο μόλυβδος μεταξύ άλλων, μπορεί να προκαλέσει οξυθυμία, κούραση, δυσκολία στην επεξεργασία πληροφοριών, προβλήματα μνήμης, μείωση των χρόνων αίσθησης και μηχανικής αντίδρασης καθώς και βλάβη στην διαδικασία λήψης αποφάσεων. Επίσης, συγκέντρωση μολύβδου σε επίπεδα μεγαλύτερα από το ανώτερο επιτρεπτό, μπορεί να προκαλέσει μείωση γονιμότητας στους άντρες και αυξημένο κίνδυνο αποβολών στις γυναίκες (Ehle and McKee, 1990).

Συγκέντρωση μολύβδου στο αίμα, μεγαλύτερη των 40 mcg/dL, προκαλεί ιδιαίτερα σοβαρή βλάβη στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα του ανθρώπου. Νεαρά άτομα τα οποία εκτίθενται στα ανωτέρω επίπεδα μολύβδου, μπορεί να παρουσιάσουν νοητική καθυστέρηση, δυσκολία εκμάθησης, μειωμένη συγκέντρωση, προβλήματα συμπεριφοράς όπως επιθετικότητα, και μειωμένη σωματική ανάπτυξη (Bellinger et. al, 1990; Bellinger et. al, 1992).

Υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου, περί των 80-100 mcg/dL, μπορεί να οδηγήσουν σε σοβαρή εγκεφαλοπάθεια, ανακοπή, κόμα, ακόμη και θάνατο εφόσον δεν αντιμετωπιστούν άμεσα. Τα παιδιά είναι περισσότερο επιρρεπή στην πρόκληση εγκεφαλοπάθειας, η οποία μπορεί να παρουσιαστεί ως οξεία ή να αναπτυχθεί αργά κατά τη διάρκεια μερικών εβδομάδων ή μηνών. Παιδιά τα οποία καταφέρουν να επιζήσουν μετά από εγκεφαλοπάθεια προκαλούμενη από έκθεση στον μόλυβδο, συνήθως υποφέρουν από μόνιμη εγκεφαλική βλάβη, η οποία χαρακτηρίζεται από νοητική καθυστέρηση, επιληπτικές κρίσεις και διάφορες διαταραχές συμπεριφοράς, όπως υπερκινητικότητα (U.S.EPA, 1986). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και ένα έμβρυο μπορεί να εκτεθεί στον μόλυβδο, μέσω του πλακούντα της μητέρας του. Λόγω αυτού, μπορεί να προκληθεί σοβαρή βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο των αγέννητων παιδιών ([http 15](http://15)).

1.2 Τεχνικές βελτίωσης ρυπασμένων εδαφών και υδάτων

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας για την απομάκρυνση του φωσφόρου, του καδμίου και του μολύβδου από τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, αποτελεί ζήτημα βαρύνουσας σημασίας. Από καθαρά πρακτική άποψη, ένα σχέδιο βελτίωσης ενός ρυπασμένου οικοσυστήματος, αποσκοπεί στην αποκατάσταση των λειτουργιών εκείνων που είναι απαραίτητες για μια δεδομένη χρήση του οικοσυστήματος. Αρχική προϋπόθεση, είναι η απομάκρυνση των αιτιών

της υποβάθμισης και στη συνέχεια η εφαρμογή των απαραίτητων χειρισμών, ώστε να εξαιρεθούν οι επιπτώσεις που προκλήθηκαν και να δημιουργηθεί ένα αυτοσυντηρούμενο σύστημα όπως αυτό υπαγορεύεται από τις οικολογικές, κοινωνικές και οικονομικές συνθήκες της περιοχής (Logan, 1992; Παπαδέλης, 2009).

Η απομάκρυνση των προαναφερθέντων ρυπογόνων στοιχείων από τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους (Πίνακας 1.2.1). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τη φύση, τη συγκέντρωση και ποσότητα του ρυπαντή, το είδος της πηγής ρύπανσης (σημειακή ή διάχυτη, συνεχής ή παροδική), το πάχος της ακόρεστης και κορεσμένης ζώνης, το κόστος και τη διαθέσιμη τεχνολογία, καθώς και τη μελλοντική χρήση γης (Martin and Ruby, 2004). Η επιτόπια παρακολούθηση αποτελεί το πρώτο βήμα για την επιλογή της τεχνικής απορρύπανσης και περιλαμβάνει χημικές αναλύσεις δειγμάτων νερού, εδάφους και αερίων, με σκοπό να καθορισθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρυπαντών (http 16).

Οι πιο γνωστές και συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων και του φωσφόρου από τα χερσαία και υδάτινα συστήματα είναι η βιολογική (όταν οι εισροές είναι βακτήρια, ένζυμα, φυτά), η φυσική (π.χ. απομάκρυνση ρυπασμένων εδαφών) και η χημική απομάκρυνση (κινητοποίηση-ακινητοποίηση ρύπων με χρήση χημικών ουσιών) (Martin and Ruby, 2004).

Οι μηχανικές, χημικές και βιολογικές τεχνολογίες, εφαρμόζονται επί τόπου (in situ) και εκτός τόπου (ex situ).

Οι επί τόπου τεχνολογίες αποκατάστασης υποβαθμισμένων εδαφικών και υδάτινων οικοσυστημάτων, εφαρμόζονται στο ίδιο το υποβαθμισμένο οικοσύστημα, και μεταξύ άλλων, στόχος τους είναι η πρόκληση όσο το δυνατόν μικρότερης διαταραχής στο οικοσύστημα (Παπαδέλης, 2009).

Οι εκτός τόπου τεχνολογίες αποκατάστασης, απαιτούν την εκσκαφή του εδάφους ή την άντληση του υπόγειου νερού, τα οποία στην συνέχεια υφίστανται επεξεργασία, είτε στην επιφάνεια του εδάφους πάνω ακριβώς από τη ρυπασμένη περιοχή είτε σε κάποια άλλη, κατάλληλη για τέτοιες μεταχειρίσεις, περιοχή. Οι εκτός τόπου τεχνολογίες αποκατάστασης περιλαμβάνουν την εφαρμογή διαφόρων φυσικών, χημικών, μικροβιακών ή και θερμικών τεχνικών στην εκσκαμμένη εδαφική μάζα ή στον αντλούμενο όγκο νερού, με σκοπό τον διαχωρισμό, την καταστροφή, την εξουδετέρωση ή την σταθεροποίηση των ρύπων τους. Η εκσκαφή και η

επανατοποθέτηση, εφαρμόζονται συνήθως σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί σε μεγάλο βαθμό, αλλά σε μικρή έκταση (Martin and Ruby, 2004; Παπαδέλης, 2009).

Στις βιολογικές μεθόδους αποκατάστασης ρυπασμένων οικοσυστημάτων, περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων και η φυτοαποκατάσταση. Η φυτοαποκατάσταση, στηρίζεται στη χρήση κατάλληλων φυτών που είτε συσσωρεύουν τους ρύπους στους ιστούς τους, είτε τους αποικοδομούν σε άλλες μη ρυπογόνες ενώσεις (Prasad, 2003; Gratão et al., 2005; Wenzel, 2009).

Η κατακρήμνιση και η προσρόφηση αποτελούν μια μέθοδο χημικής απομάκρυνσης του P από υδατικά οικοσυστήματα επιβαρυνμένα με το στοιχείο αυτό. Όσον αφορά την κατακρήμνιση, χρησιμοποιούνται συνήθως άλατα του Ca, του Al και του Fe. Ο P σχηματίζει δυσδιάλυτες ενώσεις με τα παραπάνω στοιχεία, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να απομακρυνθούν με διάφορους τρόπους (Oguz et al., 2003).

Με την βιολογική απομάκρυνση του P αλλά και με την χημική καθίζησή του, δημιουργείται το πρόβλημα της συγκέντρωσης φωσφορικών από το νερό ή την υγρή φάση στο ίζημα, το οποίο θα πρέπει να απομακρυνθεί και να αποθεθεί κάπου αλλού με τον κίνδυνο να αποτελέσει περιβαλλοντική απειλή (Yoshida and Galinada, 2002).

Επίσης, όσον αφορά τη μέθοδο της φυτοαποκατάστασης παρουσιάζονται μειονεκτήματα όπως, το γεγονός ότι η καλλιέργεια των φυτών επηρεάζεται από το pH του νερού και του εδάφους, καθώς και από τις καιρικές συνθήκες. Επιπλέον, απαιτείται μεγάλη έκταση καθώς και δαπανηρός μηχανισμός για την αφαίρεση των φυτών μετά την απομάκρυνση των ρύπων. Συνιστάται να εφαρμόζεται μαζί με άλλες μεθόδους, προκειμένου να βελτιωθεί η συνολική απομάκρυνση των ιόντων φωσφόρου, καδμίου και μολύβδου ή όταν δεν απαιτείται υψηλού βαθμού απομάκρυνση των στοιχείων αυτών (Gratão et al., 2005).

Τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί εφαρμογής των διαφορετικών τεχνολογιών συνοψίζονται και αξιολογούνται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση αρκετών ερευνητών (Fu and Wang, 2011; Cho et al., 2010; Farooq et al., 2010; O'Connell et al., 2008). Τα αποτελέσματα της έρευνας των Fu και Wang (2011), δείχνουν ότι, η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση, αποτελούν τις συχνότερα εφαρμοζόμενες μεθόδους βελτίωσης ρυπασμένων συστημάτων.

Πράγματι, μέχρι σήμερα η πιο αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης του P καθώς και των βαρέων μετάλλων, χωρίς τα μειονεκτήματα των προηγούμενων μεθόδων, είναι η απομάκρυνσή τους με την μέθοδο της προσρόφησής τους σε διάφορα υλικά. Ορισμένα που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία είναι: ζεόλιθος, μπεντονίτης,

οξείδια του αργιλίου, οξείδια του σιδήρου, γυψίτης, δολομίτης, ιπτάμενη τέφρα (Hesterberg and Beauchemin, 2000), ελαφρύ σκυρόδεμα (Oguz et. al., 2003).

Τα αργιλικά ορυκτά (ζεόλιθος, μπεντονίτης), εξαιτίας της αφθονίας τους στο Ελληνικό υπέδαφος καθώς και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, μπορούν να χρησιμεύσουν ως οικονομικώς αποδοτικά προσροφητικά για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων καθώς και του φωσφόρου από το έδαφος και το νερό, δημιουργώντας παράλληλα κατάλληλες συνθήκες για εγκατάσταση φυτών (Gadepalle et al., 2007). Επίσης, προσθήκη οξειδίων Fe συμβάλει στην βελτίωση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα (Brümmer et al., 1986; Fu et al., 1991; Mench et al., 1994). Από τα οξείδια του σιδήρου, ο γκαιτίτης βρέθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό του φωσφόρου εξαιτίας της μεταξύ τους συγγένειας (Geelhoed et al., 1998).

Συνεπώς, η προσρόφηση με τη χρήση χαμηλού κόστους υλικών αποτελεί μια αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη μέθοδο για την δέσμευση των βαρέων μετάλλων και του φωσφόρου. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων και η κινητική της προσρόφησης είναι γρήγορη (Prost and Yaron, 2001). Δηλαδή, πρόκειται για μια μέθοδο πολλά υποσχόμενη, καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, είναι φιλική προς το περιβάλλον, οικονομικά βιώσιμη και συμβάλει στην αειφόρο ανάπτυξη (Gadepalle et al., 2007).

Πίνακας 1.2.1: Μέθοδοι και τεχνικές απορρύπανσης των υδροφόρων και του εδάφους (Καλλέργης, 2000).

Τεχνική Στόχος	Περιγραφή
Έλεγχος της πηγής ρύπανσης με μείωση του όγκου του ρυπαντή και φυσική-χημική εξουδετέρωσή του.	– Ελαχιστοποίηση ή πρόληψη της ρύπανσης των υδροφόρων. – Μείωση του όγκου του ρυπαντή ή εξουδετέρωση του φυσικού ή χημικού του χαρακτήρα.
Συστήματα υδρογεωτρήσεων: – Συστοιχίες ρηχών γεωτρήσεων – Βαθιές γεωτρήσεις – Υδραυλικός φραγμός – Σύνθετα συστήματα	– Έλεγχος της υδραυλικής κλίσης και μέσω αυτής της υπόγειας ροής με άντληση ή έκχυση νερού. – Απόληψη του μολυσμένου νερού.
Συστήματα σύλληψης (interception systems): – Στραγγιστήρια (συλλεκτήρια συστήματα στραγγιδιών-στραγγιστήρια εκτόνωσης) – Τάφρος συλλογής με άντληση ή με βαρυτική ροή.	Τα συστήματα σύλληψης, είναι εκσκαφές στην κορεσμένη ζώνη, εξοπλισμένες με σωλήνα. Η εκσκαφή μπορεί να είναι ανοιχτή (interceptor trench) ή πληρωμένη με χαλίκι, πάνω από το σωλήνα (collector drain). Οι ανοιχτές εκσκαφές μπορεί να είναι ενεργές (άντληση) ή παθητικές (βαρυτική ροή). Προσομοιώνονται με συστοιχίες γεωτρήσεων άντλησης, που δημιουργούν έναν εκτεταμένο κώνο κατάπτωσης σε όλο το μήκος της εκσκαφής.
Έλεγχος των επιφανειακών νερών (φυσική εξουδετέρωση, επένδυση, αποχέτευση και συνδυασμός).	Ελαχιστοποίηση των αφίξεων επιφανειακών νερών και της κατείσδυσης, μέσω αποχέτευσης, επένδυσης-στεγανοποίησης ή/και εξουδετέρωση του ρυπαντή με προσρόφηση.
Φραγμοί (στεγανοί): – πασσαλοσανίδες – κουρτίνες στεγανοποίησης – διαφράγματα από υδαρές υλικό.	Διοχέτευση υλικού μικρής υδροπερατότητας στο υπέδαφος, όπως πασσαλοσανίδες (άμεση στεγανοποίηση), τσιμεντενέσεις, διοχέτευση ενέματος σε πηγάδια ή τάφρους (απαιτείται περίοδος στερεοποίησης).
Επιτόπια επεξεργασία: – Χημική – Βιολογική	Εισαγωγή στο υπέδαφος υλικών που προκαλούν ή ενισχύουν το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων, που ακινητοποιούν ή απομακρύνουν το ρυπαντή ή δημιουργούν περιβάλλον ευνοϊκό για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, που χρησιμοποιούν το ρυπαντή ως πηγή ενέργειας.
Επεξεργασία του υπόγειου νερού στην επιφάνεια ή στο υπέδαφος.	Βιοαπορρύπανση, προσρόφηση σε διάφορα υλικά. Για την αφαίρεση των μετάλλων χρησιμοποιείται και η χημική καθίζηση.

1.2.1 Ρόφηση ρυπαντών σε προσροφητικά υλικά

Η απομάκρυνση των ρυπαντών του εδάφους και των υδάτων, μπορεί να επιτευχθεί με τις διαδικασίες της προσρόφησης, απορρόφησης και της ιοντοεναλλαγής, από διάφορα φυσικά υλικά, όπως ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο γκαιτίτης.

Προσρόφηση (adsorption)

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία με την οποία πραγματοποιείται η συγκράτηση μορίων αερίων, υγρών και διαλυμένων ουσιών σε μια στερεή επιφάνεια. Με αυτή τη διεργασία δημιουργείται ένα στρώμα προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του στερεού υλικού προσρόφησης. Ανάλογα με το είδος των δεσμών που εμπλέκονται στη διεργασία, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική, χημική και ηλεκτροστατική (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Η φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals (διασποράς – άπωσης), καθώς και σε δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης (που οφείλονται στην πόλωση του μορίου και στις μόνιμα διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων - αλληλεπιδράσεις πόλωσης, διπόλου, τετραπόλου) (De Moor et al., 2009; Thommes, 2010). Η συνεισφορά των δυνάμεων Van der Waals είναι δεδομένη σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική προσρόφηση, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων (ηλεκτροστατική προσρόφηση) είναι σημαντική μόνο στην περίπτωση κατά την οποία οι προσροφητές έχουν ιοντική δομή (π.χ. ζεόλιθος), όπου παρατηρείται σημαντικό ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και παρουσιάζεται πολικότητα. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) οφείλεται στις έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) οφείλεται σε δυνάμεις έλξης Coulomb μεταξύ των ιόντων και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη, χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η θερμότητά της είναι κατά 2-3 φορές μικρότερη από τη θερμότητα της εξάτμισης και τα προσροφούμενα ιόντα κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο

συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους, ενώ η διεργασία είναι αντιστρεπτή. Η φυσική προσρόφηση είναι μη ειδική διεργασία όπου δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων (McKay, 1996), ενώ είναι πιθανή η πόλωση του προσροφητή και περιλαμβάνει διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων που ευνοούνται ενεργειακά, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων που εμπλέκονται. Αυτό το είδος της προσρόφησης είναι σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150 °C (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων (μορίων) της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Στη χημική προσρόφηση πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων και των ειδικών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικού δεσμού (Lang and Williams, 1978). Η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) είναι μία πολύ ειδική διεργασία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, μπορεί να λάβει χώρα σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, η θερμότητά της είναι μεγαλύτερη από αυτή της φυσικής προσρόφησης, καθώς και κατά 2-3 φορές μεγαλύτερη από τη θερμότητα της εξάτμισης και είναι συνήθως μη αντιστρεπτή. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας είναι συγκρίσιμη της ισχύος των χημικών δεσμών (δεκάδες kcal/mol) και συνεπώς η χημική προσρόφηση είναι ισχυρότερη και περισσότερο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τη φυσική προσρόφηση (Amarí et al., 1992). Λόγω του ότι αποτελεί μη αντιστρεπτή διεργασία, η χημική προσρόφηση αναμένεται να είναι μονοστρωματική, ενώ αντίθετα η φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι είτε μονοστρωματική είτε πολυστρωματική (McKay, 1996). Σε ένα σύστημα προσρόφησης μπορεί να παρατηρείται συνεισφορά τόσο της φυσικής όσο και της χημικής προσρόφησης. Εντούτοις, στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης η διεργασία εξαρτάται κυρίως από τη φυσική προσρόφηση. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής προσρόφησης συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 1.2.1.1: Διαφορές φυσικής – χημικής προσρόφησης (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Παράμετρος	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Φύση - Μηχανισμός	Μη ειδική, αντιστρεπτή, δεν περιλαμβάνει διάσπαση των προσροφημένων ουσιών, δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ είναι πιθανή η πόλωση του προσροφητή	Ειδική, μπορεί να είναι μη αντιστρεπτή, λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, συχνά πραγματοποιείται διάσπαση δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και του προσροφητή
Κάλυψη επιφάνειας	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική	Μονοστρωματική, πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα
Θερμοκρασιακό εύρος	Σημαντική σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Δεν υπάρχει περιορισμός στη θερμοκρασία. Πρακτικά η προσρόφηση δεδομένου μορίου είναι αποτελεσματική σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος.
Θερμότητα	Χαμηλή (λίγα kcal mol^{-1} 0.5-5 kcal mol^{-1}) ίδια τάξη μεγέθους με τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης (condensation)	Υψηλή (>20 kcal mol^{-1})
Κινητική	Ταχεία	Συνήθως χαμηλή
Ενθαλπία	Εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι η πολικότητα, η μοριακή μάζα (συνήθως κυμαίνεται από 5-40 kJ mol^{-1})	Μεγάλο εύρος, εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού (συνήθως 40 – 800 kJ mol^{-1})

Η προσρόφηση των ουσιών στα στερεά πραγματοποιείται λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας του προσροφητή που οφείλεται στη μεγάλη επιφάνειά του. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο υπάρχει τάση υποβάθμισης αυτής της ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της επιφανειακής τάσης μέσω δέσμευσης εξωγενών ουσιών. Η επιφάνεια του στερεού μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές (cavities) με

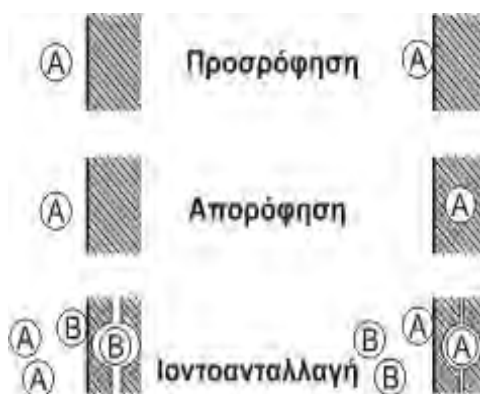
πλάτος μεγαλύτερο του βάθους ή ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές που έχουν βάθος μεγαλύτερο του πλάτους τους (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Στην πραγματικότητα οι επιφάνειες δεν είναι λείες, καθώς παρουσιάζουν ανώμαλες περιοχές σε μικροσκοπικό επίπεδο (εξογκώματα, κορυφές, προεξοχές). Οι περιοχές αυτές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων και τα άτομα του στερεού που βρίσκονται σε αυτές μπορούν να προσελκύσουν άτομα ή μόρια από το ρευστό που βρίσκεται γειτονικά με αυτό.

Η απόδοση της προσρόφησης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαμόρφωση του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η δομή του πορώδους αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα του προσροφητικού μέσου που καθορίζει την καταλληλότητα της εφαρμογής του. Ο συνολικός αριθμός, το σχήμα και το μέγεθος των πόρων καθορίζει την προσροφητική χωρητικότητα, και το ρυθμό προσρόφησης. Ένα προσροφητικό υλικό θεωρείται κατάλληλο όταν παρέχει σημαντική προσροφητική χωρητικότητα και γρήγορη κινητική (Rouquerol et al., 2013). Προκειμένου να ικανοποιηθούν αυτές οι απαιτήσεις το υλικό πρέπει να (i) χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια ή μεγάλο μικροπορώδη όγκο και (ii) σημαντικό δίκτυο πόρων (pore network) για τη μεταφορά των σωματιδίων στο εσωτερικό. Η πρώτη απαίτηση προϋποθέτει στερεό με μικρό μέγεθος πόρων και κατάλληλο πορώδες (Kaminsky and Monson, 1991). Επομένως, το ορυκτό πρέπει να περιλαμβάνει συνδυασμό πόρων που ανήκουν στη μικροπορώδη και τη μακροπορώδη περιοχή. Οι πόροι του στερεού μπορούν να διαχωριστούν σε μικροπόρους (διάμετρος πόρων $d < 2 \text{ nm}$), σε μεσοπόρους (διάμετρος πόρων $2 \leq d \leq 50 \text{ nm}$) και σε μακροπόρους (διάμετρος πόρων $d > 50 \text{ nm}$) (Brantley and Mellott, 2000). Ένας πόρος μπορεί επίσης να είναι ανοικτός, καθώς μία εσοχή ή ένα κανάλι μπορεί να επικοινωνεί με την επιφάνεια του σωματιδίου ή κλειστός όταν δεν συνδέεται με την επιφάνεια. Τα προσροφούμενα μόρια μεταφέρονται από τους μακροπόρους στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο συνολικό όγκο των πόρων (Hsieh and Teng, 2000). Σε υλικά όπως είναι ο ζεόλιθος, οι μικροπόροι και οι μεσοπόροι ευθύνονται κυρίως για τα φαινόμενα προσρόφησης και οι μακροπόροι παίζουν τον ρόλο της “οδικής” αρτηρίας προς τα σημεία προσρόφησης του στερεού. Ο όγκος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους τους, καθορίζουν την προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (Rouquerol et al., 2013).

Οι σημαντικότερες ιδιότητες του σωματιδίου που πρέπει να αξιολογούνται σε διεργασίες προσρόφησης είναι η επιφάνεια, το σχήμα, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, η μηχανική αντοχή και η πυκνότητα. Το στερεό παρέχει εκτεταμένη επιφάνεια προκειμένου να λάβει χώρα η προσρόφηση, που αποτελεί άθροισμα της εσωτερικής και της εξωτερικής επιφάνειάς του. Η στερεή επιφάνεια περιλαμβάνει τόσο την επιφάνεια που καθορίζεται από το σχήμα του στερεού, όσο και την εσωτερική επιφάνεια που είναι αποτέλεσμα της πορώδους δομής. Η επιφάνεια του στερεού εκφράζεται ως ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (Κάτσου, 2011).

Απορρόφηση (absorption)

Είναι η διαδικασία εκείνη, κατά την οποία ο ρυπαντής περνάει στο εσωτερικό των στερεών σωμάτων (π.χ. αργιλικά ορυκτά) και συγκρατείται εκεί (Appelo and Postma, 2005). Η προσρόφηση και η απορρόφηση είναι δύο μορφές της ρόφησης (sorption), **(Σχήμα 1.2.1.1)**.

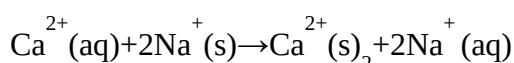


Σχήμα 1.2.1.1: Σχηματική παράσταση διαδικασιών ρόφησης (Appelo and Postma, 2005).

Ιοντοεναλλαγή (ion exchange)

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασική φυσικοχημική διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη στην υγρή φάση και ενός στερεού ηλεκτρολύτη με τον οποίο βρίσκεται σε επαφή ο διαλυμένος ηλεκτρολύτης. Η ικανότητα του προσροφητή να εναλλάσσει ιόντα οφείλεται στις ιδιότητες της δομής του υλικού. Ο ιοντοεναλλάκτης χαρακτηρίζεται από περίσσεια θετικού ή αρνητικού φορτίου, το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένες θέσεις στη δομή του στερεού υλικού ή σε

λειτουργικές ομάδες. Το φορτίο αυτό εξισορροπείται από εναλλάξιμα κατιόντα / ανιόντα (γνωστά ως ιόντα αντιστάθμισης), τα οποία μπορούν να μετακινηθούν με σχετική ευκολία μέσα στη μήτρα του προσροφητή και μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα ιόντα ίσου φορτίου τα οποία βρίσκονται μέσα στο διαλύτη (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Helfferich, 1995). Η ιοντοεναλλαγή περιλαμβάνει ανταλλαγή ιόντων μεταξύ αυτών των δύο υλικών και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική αντίδραση (Helfferich, 1995). Αποτελεί αντιστρεπτή διεργασία, η εξίσωση της οποίας μπορεί να δοθεί ως εξής:



όπου, ο δείκτης (s)₂ σημαίνει πως το δισθενές Ca^{2+} καταλαμβάνει δυο θέσεις εναλλαγής. Επομένως, αποτελεί στοιχειομετρική διεργασία, όπου κάθε ιόν το οποίο μετακινείται από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του προσροφητή, αντικαθίσταται από ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου. Στη συνήθη ρόφηση, η ουσία προσροφάται στο στερεό και δεν αντικαθίσταται στο διάλυμα από κάποιο άλλο είδος.

Στη βιβλιογραφία είναι ευρέως αποδεκτό ότι, η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση προσρόφησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για πρακτικές εφαρμογές, στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα τόσο ιοντοεναλλαγή όσο και συνήθης ρόφηση. Άλλωστε, τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στη προσρόφηση, η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή, καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Στην παρούσα διατριβή στην οποία εξετάζονται διαφορετικοί προσροφητές, όπως ο ζεόλιθος (κλινοπιλόλιθος), ο μπεντονίτης και ο γκαιτίτης, χρησιμοποιείται ο όρος προσρόφηση προκειμένου να συμπεριλάβει τόσο τη συνήθη ρόφηση όσο και την ιοντοεναλλαγή.

Στην ιοντοεναλλαγή, όπως και στην προσρόφηση, βασικό ρόλο στην όλη διεργασία διαδραματίζει η διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια και το εσωτερικό του προσροφητή και μικρότερο ρόλο (ή και καθόλου) οι χημικοί παράγοντες. Επομένως, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται κατά βάση ως φυσικό, καθώς η θερμότητα που εκλύεται είναι συνήθως μικρή ($<10 \text{ kcal mol}^{-1}$) και συχνά εμφανίζεται μικρότερη από 2 kcal/mol (Helfferich, 1995). Η ιοντοεναλλαγή είναι γρήγορη διεργασία, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες που ελέγχονται από τη διάχυση και είναι ηλεκτροστατικής φύσης (Bradl, 2004). Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από

την κινητικότητα των ιόντων που λαμβάνουν μέρος στην εναλλαγή. Επομένως, η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων. Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική, μόνο όταν συνοδεύεται ή ακολουθείται από μια αντίδραση και τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των εισερχόμενων ιόντων και της μήτρας του στερεού (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Καθώς το στερεό υλικό βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το διαλύτη, οι πόροι του στερεού μπορεί να περιέχουν πέρα από τα ιόντα αντιστάθμισης και μόρια του διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να διεισδύσει μέσα στο ιοντοεναλλάκτη και να προκαλέσει διόγκωση αυτού. Ο βαθμός της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος των ιόντων αντιστάθμισης. Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη σε ιόντα αντιστάθμισης. Τα προσροφημένα ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον των ιόντων αντιστάθμισης του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντιθέτου φορτίου (co-ions). Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου πρόσημου με αυτό του δικτύου (Ιγγλεζάκης, 2002).

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη, ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την έννοια της χωρητικότητας όπως π.χ. η προσροφητική χωρητικότητα που αναφέρεται στη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που δεσμεύεται λόγω της ρόφησης (και όχι λόγω ιοντοεναλλαγής), σε μια καθορισμένη συγκέντρωση ιοντοεναλλάκτη. Ως εκλεκτικότητα, ορίζεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι προσροφητές στο να διαχωρίζουν και να προσροφούν επιλεκτικά τα διαφορετικά ιόντα (Ιγγλεζάκης, 2002).

1.2.1.1 Μηχανισμοί ρόφησης

Προκειμένου να εξετασθεί η καταλληλότητα ενός προσροφητικού υλικού, απαιτείται τόσο ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής του, όσο και της σύστασης της επιφάνειάς του, που αποτελείται από διάφορες λειτουργικές ομάδες. Η προσρόφηση στις ενεργές επιφάνειες του προσροφητή οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής (outer sphere) και εσωτερικής (inner sphere) στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας δημιουργούνται όταν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ του προσροφημένου ιόντος και της λειτουργικής ομάδας του προσροφητή. Αντίθετα, στα

σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας δεν παρεμβάλλεται κανένα μόριο νερού μεταξύ του ιόντος που έχει προσροφηθεί και της λειτουργικής ομάδας του προσροφητή (Zhou and Haynes, 2010).

Συνήθως, η προσρόφηση των κατιόντων στα μέσα προσρόφησης (π.χ. ζεόλιθος, μπεντονίτης) περιλαμβάνει τη δημιουργία τόσο συμπλόκων εξωτερικής (outer sphere complexes) όσο και εσωτερικής στοιβάδας (inner sphere complexes). Η ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, ενώ η μη ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει ασθενέστερα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας δημιουργούνται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων κέντρων. Επομένως, ο μηχανισμός προσρόφησης είναι αυτός της ιοντοεναλλαγής στις επίπεδες επιφάνειες (planar sites) του προσροφητή (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006).

Στα αρχικά στάδια της προσρόφησης, δημιουργούνται σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας στην εξωτερική επιφάνεια των ενεργών κέντρων προσρόφησης. Καθώς η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται στην επιφάνεια του προσροφητή, τα ιόντα διεισδύουν στο εσωτερικό της επιφάνειας των ενεργών κέντρων, σχηματίζοντας σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με πυριτικές και αργλικές υδροξυλομάδες των προσροφητών και είναι πιο σταθερά από τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας λόγω του σχηματισμού ομοιοπολικών κυρίως δεσμών ή συνδυασμό ομοιοπολικών και ετεροπολικών δεσμών. Κατά τη δημιουργία τους ελευθερώνονται πρωτόνια με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH του διαλύματος. Το είδος των σχηματιζόμενων συμπλόκων επηρεάζει το ρυθμό και την αναστρεψιμότητα της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας είναι γρήγορη και αντιστρεπτή, ενώ ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας είναι πιο αργός και συνήθως μη αναστρέψιμος (Doula and Ioannou, 2003). Βασικό χαρακτηριστικό των συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας είναι ότι επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η δημιουργία των δύο αυτών ειδών συμπλόκων εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Ωστόσο, το pH επηρεάζει περισσότερο τη δημιουργία εσωτερικών συμπλόκων στοιβάδας, καθώς σε $\text{pH} < 4$ οι περισσότερες πυριτικές (SiOH^-) και αργλικές (AlOH^-) υδροξυλομάδες πρωτονιούνται με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση των μετάλλων (Abollino et al., 2008; Schindler et al., 1976). Εκτός των

προαναφερθέντων μηχανισμών προσρόφησης, τα ιόντα μπορεί να απομακρυνθούν από την υγρή στη στερεή φάση λόγω της κατακρήμνισής τους στην επιφάνεια του προσροφητή. Η προσθήκη του στερεού στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα του μετάλλου και επομένως να ευνοήσει την κατακρήμνισή του στην επιφάνεια του στερεού ακόμη και σε μη κορεσμένο περιβάλλον. Όταν η κάλυψη της επιφάνειας του στερεού από τα μεταλλικά ιόντα είναι μικρή, υπερισχύει η δημιουργία συμπλόκων στοιβάδας στην επιφάνεια του στερεού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή, ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια λόγω πυρήνωσης. Η περεταίρω αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας καθιστά την επιφανειακή κατακρήμνιση τον κυρίαρχο μηχανισμό (Dimirkou, 2007). Η επιφανειακή κατακρήμνιση εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων σε αυτό (Bradl, 2004). Επίσης, σημαντικό ρόλο στην επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να διαδραματίσει η συγκαταβύθιση ενός είδους μεταλλικού ιόντος, το οποίο συμπαρασύρεται από ένα άλλο που περιέχεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Nagy and Kónya, 2010). Η αύξηση του pH μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της επιφανειακής κατακρήμνισης. Επομένως, η προσθήκη προσροφητών οι οποίοι αυξάνουν σημαντικά το pH του διαλύματος, ευνοεί την απομάκρυνση του μετάλλου από την υγρή φάση λόγω επιφανειακής κατακρήμνισης (Zhou and Haynes, 2010; Bradl, 2004). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, η επιφανειακή κατακρήμνιση είναι πιο αργή διεργασία σε σύγκριση με τη δημιουργία συμπλόκων (Hamidpour et al., 2010b).

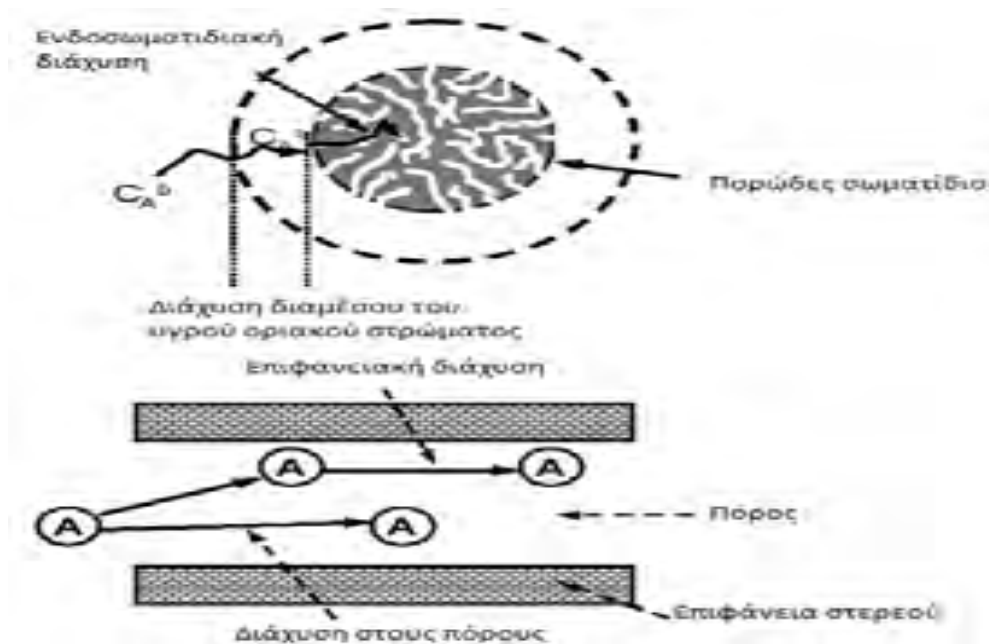
1.2.1.2 Ρυθμός προσρόφησης

Ο μηχανισμός που καθορίζει το ρυθμό προσρόφησης είναι πολύπλοκος και δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Sen και Gomez (2011), η προσρόφηση ενός ιόντος σε στερεό υλικό (ορυκτό ή ιλύς) περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- 1) Μεταφορά του ιόντος από το διάλυμα – υγρή φάση στη διεπιφάνεια υγρού – στερεού, όπου η μεταφορά μάζας γίνεται με μεταγωγή.
- 2) Διάχυση του ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σφαιρικά σωματίδια στερεού στην επιφάνεια του στερεού.
- 3) Διάχυση του ιόντος στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων του σωματιδίου.

- 4) Προσρόφηση του ιόντος σε ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του στερεού. Το στάδιο αυτό θεωρείται αντίδραση ισορροπίας.

Τα στάδια που ορίζουν τη διεργασία μπορεί να πραγματοποιούνται είτε παράλληλα είτε εν σειρά. Σε συστήματα στερεού – ρευστού, σε μη καταλυτικές αντιδράσεις, τα στάδια θεωρείται ότι γίνονται εν σειρά (Ιγγλεζάκης, 2002). Το πιο αργό στάδιο είναι αυτό που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας. Σύμφωνα με τον Helfferich (1995), το στάδιο (4) λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα και δεν επηρεάζει το ρυθμό διάχυσης. Επίσης, θεωρείται ότι το στάδιο (1) λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα καθώς τα ιόντα είναι άμεσα διαθέσιμα στην επιφάνεια του υγρού οριακού στρώματος. Επομένως, ο συνολικός ρυθμός διάχυσης προσδιορίζεται είτε από το ρυθμό διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (στάδιο 2) είτε από το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης (στάδιο 3) είτε από τους ρυθμούς και των δύο σταδίων. Εάν, το τρίτο στάδιο αποτελεί το μοναδικό ελέγχον στάδιο της διεργασίας, τότε βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο μέσα στο στερεό, ενώ εάν η διεργασία ελέγχεται από το δεύτερο στάδιο μόνο, τότε βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο στο στρώμα του υγρού οριακού στρώματος. Στο Σχήμα 1.2.1.2.1 απεικονίζονται τα στάδια (2) και (3) της διάχυσης των μεταλλικών κατιόντων στον προσροφητή.



Σχήμα 1.2.1.2.1: Απεικόνιση των σταδίων (2) και (3) της διάχυσης των μετάλλων στον προσροφητή (Κάτσου, 2011).

Στο άνω μέρος του σχήματος φαίνεται η αντίσταση στη μεταφορά μάζας λόγω του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή. Στο κάτω μέρος του σχήματος απεικονίζεται η ενδοσωματιδιακή διάχυση λόγω διαφοράς συγκέντρωσης (διάχυση στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων του σωματιδίου).

Κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης η διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος αποτελεί το ελέγχον στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας (Κάτσου, 2011).

1.2.1.3 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων

Η δέσμευση των μετάλλων από διάφορα προσροφητικά μέσα εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος όπου πραγματοποιείται η προσρόφηση, το είδος του μετάλλου και του προσροφητή. Στις φυσικοχημικές ιδιότητες συμπεριλαμβάνονται το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, το μέγεθος του ιόντος, το είδος του μετάλλου, η ιοντική ισχύ, η θερμοκρασία, το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, η συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος της προεργασίας του προσροφητή και η ταχύτητα ανάδευσης. Η μεμονωμένη ή/και συνεργαστική δράση των διαφορετικών παραγόντων στην απόδοση της προσρόφησης, έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές μέσω διενέργειας πειραμάτων διαλείποντος έργου και τα ευρήματά τους συνοψίζονται και αξιολογούνται παρακάτω.

Είδος μετάλλου

Το είδος του μετάλλου ασκεί σημαντικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, οι ιδιότητες του μετάλλου που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι, η δυνατότητα πόλωσης (polarizability), το δυναμικό ιονισμού (ionization potential-πυκνότητα φορτίου), η ηλεκτραρνητικότητα (electronegativity), η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity), η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, η ενθαλπία ενυδάτωσης (enthalpy), η εντροπία ενυδάτωσης (entropy of hydration), οι σταθερές υδρόλυσης (hydrolysis constants), η ιοντική ακτίνα και η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος (Zhou and Haynes, 2010). Στον παρακάτω Πίνακα, δίνονται οι βασικότερες ιοντικές ιδιότητες του Cd και του Pb.

Πίνακας 1.2.1.3.1: Ιοντικές ιδιότητες καδμίου και μολύβδου (Κάτσου, 2011).

Ιόν	Ιοντική ακτίνα	Ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα	Δυναμικό ιονισμού	Ενθαλπία ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ηλεκτραρνητικότητα Pauling
Cd ²⁺	0.95	4.26	2.8	-431.6	-419.2	1.69
Pb ²⁺	1.32	4.01	1.65	-432	-354	2.33

Τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων επηρεάζει σημαντικά τη διάχυση του μετάλλου στον προσροφητή. Όσο περισσότερα μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του, τόσο πιο αργά κινείται. Επομένως, τα μεταλλικά ιόντα που χαρακτηρίζονται από μικρότερη ακτίνα ενυδάτωσης έχουν μεγαλύτερη ευκολία πρόσβασης στους πόρους και την επιφάνεια του προσροφητή. Αντίθετα, τα ιόντα με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, προκαλούν ταχύτερο κορεσμό των θέσεων προσρόφησης (Hui et al., 2005). Τα ενυδατωμένα ιόντα, τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από το άνοιγμα των πόρων του στερεού, για να εισέλθουν σε αυτούς πρέπει να εναλλάξουν ή να αποβάλλουν τα περιβάλλοντα νερά τους ή κάποια από αυτά (Ιγγλεζάκης, 2002).

Η ηλεκτραρνητικότητα δείχνει την τάση του ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια. Τα ιόντα με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα δεσμεύονται με ισχυρότερους δεσμούς στην επιφάνεια του στερεού. Ο βαθμός ιονισμού αποτελεί μέτρο της ικανότητας των ιόντων να δεσμεύονται στο στερεό μέσω ηλεκτροστατικών δεσμών. Η μεγαλύτερη δυνατότητα ιονισμού σημαίνει ισχυρότερη έλξη των ιόντων στον προσροφητή στις θέσεις εκείνες που εμφανίζουν υψηλή πυκνότητα φορτίου (Mohan et al., 2006). Αντίθετα, όταν στο πλέγμα των προσροφητών δημιουργείται ένα ασθενές ανιοντικό πεδίο, τότε ενισχύεται η εκλεκτικότητά τους στα ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου. Επιπλέον, τα μεταλλικά ιόντα με τη μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης εμφανίζουν μεγαλύτερη προτίμηση για την υγρή από ότι για τη στερεή φάση. Η ενέργεια ενυδάτωσης, είναι υπεύθυνη για την αποβολή μορίων νερού που

περιβάλλουν το κατιόν καθώς αυτό διαχέεται στο ορυκτό. Το ιόν με τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης μπορεί να απελευθερωθεί πιο εύκολα και πιο γρήγορα από τα μόρια νερού που το περιβάλλουν. Είναι γεγονός ότι, οι διαστάσεις των ενυδατωμένων ιόντων και η ενέργεια ενυδάτωσής τους δίνουν ένδειξη της εκλεκτικότητας των προσροφητών για αυτά. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απόλυτο καθώς συνυπάρχουν παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εκλεκτικότητα του στερεού. Η γεωμετρία (προσανατολισμός ιόντων) για παράδειγμα των ιόντων και το πώς μεταβάλλουν τη διάταξή τους καθώς εισέρχονται στους πόρους του προσροφητή, αποτελεί μία από τις παραμέτρους αυτές.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, επιδρά σημαντικά στην απόδοση της διεργασίας. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από συνδυασμό παραμέτρων, όπως είναι η διαθεσιμότητα των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή και η ικανότητα των ομάδων αυτών να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα (ιδιαίτερα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών). Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην δέσμευση των μετάλλων από τα ορυκτά, αποτελεί αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών εργασιών (Πίνακας 2.8). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων, οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε μείωση της συνολικής απόδοσης της προσρόφησης, εκφρασμένης σε ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου (Çoruh and Ergun, 2009; Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009). Σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου, η αναλογία των μεταλλικών ιόντων προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού (διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης) είναι χαμηλή, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μην εξαρτάται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (Gupta and Bhattacharrya, 2008; Vijayaraghavan and Yun, 2008). Σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, περισσότερα μεταλλικά ιόντα είναι διαθέσιμα για προσρόφηση σε δεδομένη μάζα προσροφητή, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ανταγωνισμός των ιόντων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας προσρόφησης, αλλά και σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Η αρχική συγκέντρωση, δρα ως κινητήρια δύναμη για την υπερνίκηση της αντίστασης στη διάχυση του μεταλλικού ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, στην επιφάνεια του

προσροφητή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά – διάχυση των ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του στερεού, αυξάνεται (Arief et al., 2008). Ωστόσο, με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου επέρχεται σταδιακός κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης και μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Όταν το σύστημα επέλθει σε κατάσταση κορεσμού, η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων δεν συνοδεύεται από αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας στερεού. Ο προσδιορισμός της μέγιστης συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων για την οποία επέρχεται πλήρης κορεσμός του προσροφητή, είναι ιδιαίτερα σημαντική στις πρακτικές εφαρμογές. Επιπλέον, ο βαθμός της επιφανειακής κατακρήμνισης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή είναι μικρή, με αποτέλεσμα η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων να είναι ο επικρατών μηχανισμός προσρόφησης. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου, ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κορεσμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης και η επιφανειακή κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό (Doula and Dimirkou, 2008).

Πίνακας 1.2.1.3.2: Επίδραση της αρχική συγκέντρωσης (Co) των μετάλλων, στην προσρόφησή τους σε αργιλοπυριτικά ορυκτά.

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος Co (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹) μέγιστης προσρόφησης	Co (mg L ⁻¹) μέγιστης (%) απομάκρυνσης	Αναφορά
Pb	Ζεόλιθος	10 - 800		10	Sprynskyy et al., 2006
Cd	Ζεόλιθος	1-100	100		Kocaoba et al., 2007

Σύσταση υγρής φάσης

Το μέσο στο οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας. Στην πλειοψηφία των μελετών, η προσρόφηση διενεργείται σε υδατικά διαλύματα που εμπλουτίζονται με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων. Ωστόσο, όπως αναφέρεται από τους Vieira dos Santos και Masini (2007), η συμπεριφορά του προσροφητή πρέπει να αξιολογείται στο μέσο που λαμβάνει χώρα η διεργασία στην πράξη.

Η παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών σε υδάτινα συστήματα, επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά του προσροφητή, καθώς επιδρά τόσο στην απομάκρυνση του μετάλλου, όσο και στις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητή (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006; Doula and Ioannou, 2003). Ο σχηματισμός σταθερών μεταλλικών συμπλόκων με ουσίες όπως οι χουμικές, μπορεί να επηρεάσει την απομάκρυνση των μετάλλων (Katsoyiannis and Samara, 2007).

Γενικά, η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά κατιόντα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγγένεια για τον προσροφητή, από ότι τα μέταλλα στην ελεύθερη μορφή τους (βελτίωση της προσρόφησης). Για παράδειγμα, παρουσία ιόντων Cl^- , φαίνεται να ευνοεί την προσρόφηση του Pb στον μπεντονίτη, λόγω της δημιουργίας συμπλόκων $\text{Pb}-\text{Cl}$, $\text{PbOH}-\text{Cl}$, τα οποία εμφανίζουν συγγένεια με την επιφάνεια του προσροφητή (Eren et al., 2009). Επίσης, η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσει σε: (i) δημιουργία συμπλόκων με χαμηλότερη συγγένεια για τον προσροφητή από αυτή των ελεύθερων μεταλλικών κατιόντων, (μείωση της προσρόφησης), (ii) διασύνδεση ορισμένων μετάλλων με ανιόντα που σχηματίζουν διαλυτές ουσίες, τα οποία στη συνέχεια δεν παγιδεύονται στο προσροφητικό υλικό, (μείωση της προσρόφησης), (iii) αλληλεπίδραση των ανιόντων με τον προσροφητή, μεταβάλλοντας τις ιδιότητες των ενεργών του θέσεων, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στη μείωση ή στη βελτίωση της δέσμευσης των μεταλλικών κατιόντων (Volesky and Holan, 1995).

Η επίδραση των ανιόντων στην προσρόφηση, στην περίπτωση που δεν παρατηρείται ταυτόχρονη καταβύθιση, προέρχεται από τη δημιουργία συμπλόκων μεταξύ αυτών και των μεταλλικών κατιόντων. Κάποιο ποσοστό του μετάλλου προσροφάται με τη συμπλοκοποιημένη του μορφή με αποτέλεσμα ένα μέρος των ανιόντων να παρασύρεται στη στερεή φάση. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης

ανιόντων στο διάλυμα, τα οποία σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τα προς απομάκρυνση κατιόντα, ευνοεί την παρουσία των κατιόντων σε μορφή συμπλόκων χαμηλότερου θετικού ή ακόμα και αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγγένειας των κατιόντων με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τα ανιόντα συντελεί στην ελάττωση του ενεργού φορτίου του μετάλλου και την αύξηση του μεγέθους του κατιόντος. Αυτό συμβάλλει συνήθως στη μείωση της προσρόφησης. Γενικά, ο προσροφητής προτιμά τα κατιόντα τα οποία δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα συνοδευτικά ανιόντα, ή εάν σχηματίζουν, τότε προτιμά αυτά τα κατιόντα των οποίων τα σύμπλοκα είναι ασταθή ή σχηματίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις (Inglezakis et al., 2005).

Η καταβύθιση των συμπλόκων στην επιφάνεια του προσροφητή επιταχύνει τον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης, με αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς (Inglezakis et al., 2005; Rodriguez-Iznaga et al., 2000). Στην περίπτωση που πραγματοποιείται καταβύθιση ταυτόχρονα με την προσρόφηση, παρατηρείται μείωση μέρους του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης, αν και η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων είναι συνήθως υψηλότερη.

Η παρουσία χουμικών οξέων στο διάλυμα ευνοεί την προσρόφηση του μετάλλου σε $\text{pH} < 8$, ενώ έχει αρνητική επίδραση σε $\text{pH} > 8$. Η αύξηση της προσρόφησης οφείλεται στην προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων χουμικών οξέων στην επιφάνεια του στερεού, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ηλεκτροστατικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του, που ευνοεί το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των χουμικών οξέων τα οποία έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια. Η αύξηση του pH οδηγεί στη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των χουμικών οξέων στο διάλυμα. Σε $\text{pH} > 8$ η επιφάνεια του στερεού φορτίζεται αρνητικά, με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης αρνητικά φορτισμένων χουμικών οξέων λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης (Tan et al., 2008).

pH διαλύματος

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο που πρέπει να ελέγχεται στις διεργασίες της προσρόφησης και της βιορόφησης, καθώς επηρεάζει το βαθμό ιονισμού, την ιοντική μορφή και τη διαλυτότητα των μετάλλων καθώς και το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή (Dimirkou, 2007; Hui et al., 2005; Lin and Yang, 2002). Σε πολύ χαμηλά pH , επέρχεται πρωτονίωση των δραστικών ομάδων του

στερεού, με αποτέλεσμα να επικρατούν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες και να παρατηρείται μειωμένη έλξη μεταξύ του μετάλλου και του στερεού. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή, έως ότου πραγματοποιηθεί αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων, γεγονός που ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη και την προσρόφηση των κατιόντων (Acheampong et al., 2010; Farooq et al., 2010). Ωστόσο, σε πολύ υψηλά pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων με αποτέλεσμα, τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσής τους στο διάλυμα και συνεπώς τη μείωση της προσρόφησης (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Γενικά, σε pH μεγαλύτερο του 8 το μεγαλύτερο μέρος των περισσότερων μετάλλων απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης με αποτέλεσμα η συνεισφορά της προσρόφησης να είναι μικρή. Σε αρκετές περιπτώσεις, η διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης σε αλκαλικό περιβάλλον καθιστά πολύπλοκη την αξιολόγηση ενός προσροφητή, καθώς σημαντικό μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω καταβύθισης (Iqbal and Saeed, 2007; Selatnia et al., 2004). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγάλη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου, ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή είναι μικρή, καθώς η συγκέντρωση που παραμένει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης είναι μειωμένη.

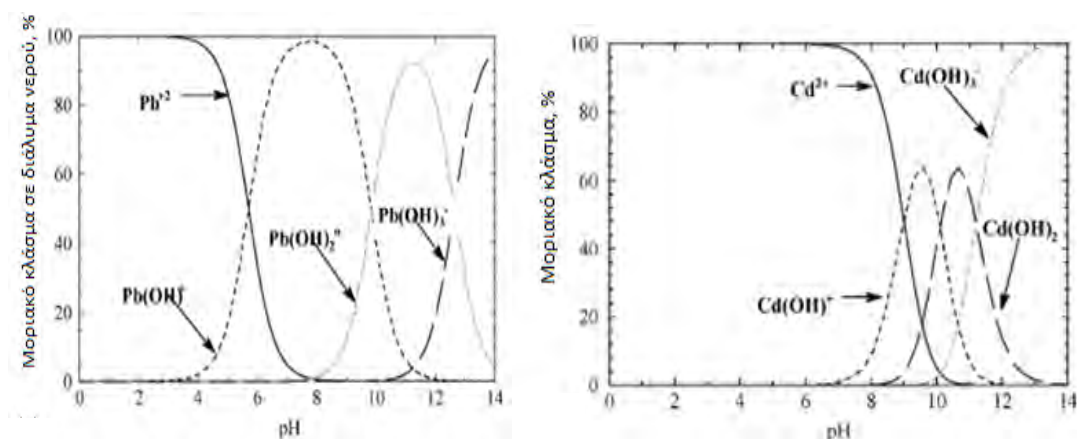
Στον παρακάτω Πίνακα, φαίνεται η επίδραση του pH στην προσρόφηση του μολύβδου από ορυκτά, σύμφωνα με τα ευρήματα διάφορων ερευνητικών εργασιών. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων σε υψηλότερα pH, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην κατακρήμνιση τους.

Πίνακας 1.2.1.3.3: Επίδραση του pH στην προσρόφηση των μετάλλων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά.

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος pH	pH μέγιστης προσρόφησης	pH ελάχιστης προσρόφησης	Αναφορά
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	2-4	2	4	Berber-Mendoza et al., 2006
Pb	Βερμικουλίτης	2.5-8.0	7.0-8.0	2.5	Abollino et al., 2008
	Μοντμοριλλονίτης		5.5 – 8.0	2.5	

Στις περισσότερες μελέτες που περιλαμβάνουν ορυκτά (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) ως μέσα προσρόφησης των μεταλλικών κατιόντων, η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε εύρος pH 5-8, ενώ σε $\text{pH} \leq 3$ παρατηρείται η μικρότερη προσρόφηση (Sen and Gomez, 2011; Ijagbemi et al., 2010; Mockončiaková et al., 2010; Mishra and Patel, 2009; Kocaoba et al., 2007). Παρότι σε κάποιες περιπτώσεις αναφέρεται ότι η μέγιστη απομάκρυνση μετάλλου λόγω προσρόφησης επιτυγχάνεται σε pH μεγαλύτερο του 8, πρέπει να επισημανθεί ότι, σημαντικό μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης, η οποία ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον και όχι λόγω προσρόφησης. Η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής στοιβάδας κατά την προσρόφηση των μετάλλων στα αργιλοπυριτικά ορυκτά, εξαρτάται από το pH. Η επίδραση του pH είναι μεγαλύτερη στο μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, καθώς σε pH μικρότερο του 4, οι αργλικές και πυριτικές υδροξυλομάδες πρωτονιούνται με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση των μετάλλων (Abollino et al., 2008; Schindler et al., 1976). Επομένως, ο βαθμός ιονισμού των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Στα υψηλότερα pH (>8), ο σχηματισμός μεταλλικών υδροξειδίων και άλλων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και υποκαταστατών, οδηγεί σε σημαντική μείωση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου. Η επίδραση του pH παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της εκλεκτικότητας των μετάλλων στο στερεό. Για παράδειγμα, ο Inglezakis και οι συνεργάτες του (2003) αναφέρουν ότι, η προσρόφηση των μετάλλων στον ζεόλιθο, ακολουθεί την εξής σειρά: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} \approx \text{Cu}^{2+}$. Ωστόσο, η προσρόφηση του Cr^{3+} στον κλινοπιτιλόλιθο μειώνεται σημαντικά όταν η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ισχυρά όξινο περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή στη σειρά εκλεκτικότητας του ορυκτού: $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. Η σταθερότητα του Pb στη σειρά της εκλεκτικότητας ανεξάρτητα από τη μεταβολή του pH (στο εύρος 2-4), υποδηλώνει τη μεγάλη προτίμηση του ζεόλιθου για το συγκεκριμένο μέταλλο. Αντίστοιχα, ο Feng και οι συνεργάτες του (2000) παρατηρούν ότι, στο pH 6 η σειρά προσρόφησης των μετάλλων σε ζεόλιθο είναι $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, ενώ στο pH 3 η σειρά αλλάζει ως εξής $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$. Συνεπώς, το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της σειράς προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα κατανομής των μορφών των μετάλλων καδμίου και μολύβδου συναρτήσει του pH (Σχήμα 1.2.1.3.1), φαίνεται ότι, η κυρίαρχη μορφή του μολύβδου σε $\text{pH} \leq 4$ είναι τα Pb^{2+} , ενώ τα κατιόντα $\text{Pb}(\text{OH})^+$ αρχίζουν να σχηματίζονται σε pH μεγαλύτερο του 4. Η παρουσία του μολύβδου ως $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ξεκινά σε $\text{pH} > 8$. Ωστόσο, ο Berber-Mendoza και οι συνεργάτες του (2006), παρατήρησαν τη δημιουργία ιζημάτων μολύβδου σε $\text{pH} \geq 5,5$. Σε pH μικρότερο του 7, το κάδμιο βρίσκεται κυρίως στη μορφή Cd^{2+} , ενώ σε μεγαλύτερα pH ξεκινά η υδρόλυσή του. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα σύμπλοκα που δημιουργούνται μεταξύ των μετάλλων και των υδροξυλομάδων με την αύξηση του pH είναι πιθανό να καταβυθιστούν στην επιφάνεια του προσροφητή (Dimirkou, 2007; Hui et al., 2005). Ο βαθμός της επιφανειακής κατακρήμνισης εξαρτάται από το pH και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου.



Σχήμα 1.2.1.3.1: Κατανομή των μορφών των μετάλλων Cd και Pb συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^\circ \text{C}$ (Berber-Mendoza et al., 2006).

Συμπερασματικά, η προσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, και στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης υπάρχει ένα εύρος pH στο οποίο επιτυγχάνεται βέλτιστη προσρόφηση.

Συγκέντρωση προσροφητή

Η συγκέντρωση του προσροφητή αποτελεί κρίσιμη παράμετρο που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας, καθώς καθορίζει τη διαθεσιμότητα των

θέσεων διασύνδεσης του στερεού με το μέταλλο. Σε αρκετές πηγές της βιβλιογραφίας, αναφέρεται ότι, μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλου (Arias and Shen; 2009; Bueno et al., 2008; Vijayaraghavan et al., 2006). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις στερεού, παρατηρείται αυξημένος ανταγωνισμός των μεταλλικών ιόντων για την κατάληψη μειωμένων θέσεων προσρόφησης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού οδηγεί στην αύξηση της ενεργής επιφανείας του προσροφητή, που σημαίνει ότι περισσότερες ενεργές θέσεις είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται (Esposito et al., 2001). Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού μειώνεται, γεγονός που καθιστά τη διεργασία λιγότερο αποτελεσματική. Το τελευταίο, μπορεί να οφείλεται σε ένα συνδυασμό παραγόντων. Σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι ανεπαρκής για να καλύψει πλήρως τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρή πρόσληψη μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή (Tangaromsuk et al., 2002). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο. Αντίθετα, στις χαμηλές συγκεντρώσεις στερεού, η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων είναι μεγαλύτερη ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε σύγκριση με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή, τα μεταλλικά ιόντα δεν προσροφώνται μόνο στην επιφάνεια του στερεού, αλλά και στο εσωτερικό των σωματιδίων καθώς ευνοείται η διάχυση των ιόντων (Wang and Chen, 2006). Επομένως, παρότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού θα έπρεπε να παραμένει σταθερός ανεξάρτητα από τη συνολική μάζα του προσροφητή, η αύξηση της ποσότητας του προσροφητή σε δεδομένο όγκο, μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων καθώς η ενεργή επιφάνεια φαίνεται να μειώνεται (Gupta and Bhattacharyya, 2006).

Οι περισσότεροι ερευνητές που εφαρμόζουν ορυκτά για τη δέσμευση των μετάλλων, αναφέρουν ότι, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτού στο διάλυμα συμβάλλουν σε αυξημένη συνολική απομάκρυνση μετάλλου και ταυτόχρονα σε μειωμένη συγκέντρωση μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού

(Vieira et al., 2010; Wu et al., 2010; Çoruh and Ergun, 2009; Yang et al., 2009; Gupta and Bhattacharyya, 2008).

Στον Πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης διαφορετικών ορυκτών, στην προσρόφηση των μετάλλων.

Πίνακας 1.2.1.3.4: Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην προσρόφηση των μετάλλων.

Μέταλλο	Προσροφητής	Συγκέντρωση προσροφητή (g l ⁻¹)	Συγκέντρωση (g l ⁻¹) μέγιστης (%) απομάκρυνσης	Αναφορά
Ni, Cu, Pb, Zn	Κλινοπτιλόλιθος	25 - 100	100	Oter and Ackay, 2007
Pb	Τούρκικος ζεόλιθος	5-50	15-20	Beyazit et al., 2003
Pb	Τούρκικος ζεόλιθος	5-50	15-20	Beyazit et al., 2003
Ni, Cu	Na-μπεντονίτης	1 - 6	6	Liu and Zhou, 2010
Zn	Ζεόλιθος 4A Ζεόλιθος 13X Μπεντονίτης	5 - 30	25 - 30	Purna Chandra Rao et al., 2006
Ni, Pb	Μοντμοριλλο-νίτης ZrO-μοντμοριλλο-νίτης TBA-μοντμοριλλο-νίτης	2 - 6	6	Gupta and Bhattacharyya, 2006; 2008

Ρυθμός ανάδευσης

Η προσρόφηση αποτελεί μία διεργασία διάχυσης ο ρυθμός της οποίας μπορεί να ελέγχεται από τη διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, στην επιφάνεια του προσροφητή (external mass transfer) ή/και την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Ο πρώτος μηχανισμός είναι σημαντικός κυρίως στα πρώτα στάδια της

διεργασίας. Η εφαρμογή κατάλληλης ανάδευσης στο σύστημα προσρόφησης αυξάνει την κινητικότητα των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα και μπορεί να μειώσει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (Park et al., 2010; Vijayaraghavan and Yun, 2008). Στη υγρή φάση, οι τοπικές διαφορές των συγκεντρώσεων “διορθώνονται” με εφαρμογή ανάδευσης (Ιγγλεζάκης, 2002). Η ανάδευση δεν επηρεάζει το εσωτερικό των σωματιδίων της στερεάς φάσης. Ωστόσο, επηρεάζει το πάχος του λεπτού στρώματος υγρού, το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού σωματιδίου. Το πάχος του υγρού οριακού στρώματος (film thickness) που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή, είναι συνήθως της τάξης των 10^{-3} έως 10^{-2} cm και συνήθως μειώνεται όσο ισχυρότερη είναι η ανάδευση. Επομένως, με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (Evans et al., 2002). Υπό συνθήκες ισχυρής ανάδευσης, αναμένεται αύξηση του συντελεστή διάχυσης της μεταφοράς των μεταλλικών ιόντων από το υγρό στην επιφάνεια του προσροφητή (Shen and Duvnjak, 2005). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης συμβάλλει σε αύξηση της προσρόφησης, κυρίως κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας, όπου η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα είναι σημαντική.

Μέγεθος σωματιδίων προσροφητή

Σε αρκετές ερευνητικές εργασίες διερευνάται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού, στην προσρόφηση των μετάλλων (Πίνακας 1.2.1.3.5). Τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους (διαμέτρου) έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση και να απαιτείται μικρότερος χρόνος για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία. Η αύξηση της προσρόφησης που παρατηρείται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οφείλεται στην αύξηση της προσβασιμότητας στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Κάθε θέση προσρόφησης ή ιοντοεναλλαγής χαρακτηρίζεται από τη διαθεσιμότητά της (availability) και την προσβασιμότητα αναφορικά με το εισερχόμενο μεταλλικό ιόν. Η διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων προσρόφησης παραμένει σχεδόν ίδια ανάμεσα στα σωματίδια μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους, καθώς η συγκέντρωση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης παραμένει πρακτικά σταθερή. Ωστόσο, η προσβασιμότητα των μεταλλικών ιόντων στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης διευκολύνεται όταν ο

προσροφητής αποτελείται από σωματίδια μικρότερου μεγέθους, καθώς οι δίοδοι για τη διάχυση των ιόντων είναι πιο μικροί (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Πίνακας 1.2.1.3.5: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ορυκτών στην προσρόφηση του μολύβδου, και άλλων μετάλλων.

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος μεγέθους σωματιδίων (μm)	Μέγεθος σωματιδίων (μ) μέγιστης προσρόφησης	Αναφορά
Pb, Ni, Cu	Κλινοπιλόλιθος	1400 – 2000, 500 - 710 120 - 350	120 - 350	Sprynskyy et al., 2006
Pb, Zn	Ζεόλιθος	2500 – 5000, 1000 – 2500 300 – 1000, <300	<300 (μικρή επίδραση)	Wingenfelder et al., 2005
Pb, Ni	Μπεντονίτης	53 – 300	53	Donat et al., 2005
Pb, Zn, Cu	Ζεόλιθος	250 – 300, 150 – 250, 125 – 200, 90 – 125	90 – 125	Baker et al., 2009
Cd	Γκαιτίτης	0,09 0,25 0,4 0,5	0,09	Salami and Adekola, 2002
Pb, Zn	Τούρκικος ζεόλιθος	1000 – 2000, 840 – 1000, 590 – 840, 500 – 590, 420 – 500, 300 – 420	300 – 420	Beyazit et al., 2003

Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού, έχει παρατηρηθεί από αρκετούς ερευνητές (Bhatti et al.,

2009; Nadeem et al., 2008; Sprynskyy et al., 2006; Ören and Kaya, 2006; Donat et al., 2005). Ωστόσο, σε άλλες ερευνητικές εργασίες αναφέρεται ότι, το μέγεθος των σωματιδίων δεν επιδρά ή έχει μικρή επίδραση στην διεργασία της προσρόφησης (Malandrino et al., 2006; Bosso and Enzweiler, 2002). Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί μία από τις προϋποθέσεις για να αποτελεί η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει κυρίως την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων και σε μικρότερο βαθμό την εσωτερική επιφάνεια αυτών (Ören and Kaya, 2006; Bosso and Enzweiler, 2002). Η εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους τους. Επομένως, ο βαθμός επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων στην προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αποτελεί ελέγχον στάδιο της διεργασίας.

Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Η παρουσία και άλλων ιόντων εκτός του προς απομάκρυνση μετάλλου, μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στη διεργασία της προσρόφησης (Wang and Chen, 2006). Η απόδοση της προσρόφησης δεν εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του προσροφητή και τις φυσικοχημικές παραμέτρους του διαλύματος, αλλά και από το είδος (τις ιδιότητες) και τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων καθώς και από την εκλεκτικότητα του προσροφητή σε αυτά. Η προσρόφηση γίνεται ανταγωνιστική, με τα μεταλλικά ιόντα να ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η ανταγωνιστική προσρόφηση αποτελεί αντικείμενο σχετικά περιορισμένων εργασιών (Naja and Volesky, 2006; Pagnanelli et al., 2002). Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα, συνήθως μειώνει την απόδοση του προσροφητή για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου, συγκριτικά με αυτή που θα προέκυπτε για τη δέσμευση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά σε μονοσυστατικά μεταλλικά διαλύματα. Ωστόσο, η συνολική ικανότητα του προσροφητή για τη δέσμευση όλων των μετάλλων από το διάλυμα, παραμένει σχεδόν σταθερή. Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης του προσροφητή για συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν εξαρτάται από τη συγγένεια και την εκλεκτικότητα του προσροφητή για το ιόν σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά ιόντα, καθώς και από τις ιοντικές ιδιότητες και τη συγκέντρωση του κάθε ιόντος.

Συνήθως, αύξηση της συγκέντρωσης του ανταγωνιστικού μετάλλου, οδηγεί σε μείωση της προσρόφησης του προς απομάκρυνση μετάλλου. Ωστόσο, η προσρόφηση

του κάθε μετάλλου επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών μετάλλων. Συνήθως, το μέταλλο που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια για τον προσροφητή είναι άμεσα προσροφήσιμο και παρουσιάζει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων μετάλλων (Otero et al., 2009). Σε ερευνητική μελέτη των Mishra και Patel (2009), αναφέρεται ότι, η προσρόφηση του Pb στο μπεντονίτη δεν επηρεάζεται από την παρουσία Zn στο διάλυμα, ενώ αντίθετα σημαντική μείωση της προσρόφησης του Zn παρατηρείται λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας του Pb. Αντίθετα, οι Olu-Owolabi et al. (2010), παρατήρησαν ότι, η προσρόφηση του Cu και του Cd στο μπεντονίτη, μειώνεται όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα, με τη μείωση να είναι σημαντικότερη για την προσρόφηση του Cu. Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού είναι μεγαλύτερη για το Cu σε σύγκριση με το Cd, όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα. Σε έρευνα των Oter και Akcay (2007), παρατηρήθηκε ότι, η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για το Pb συμβάλλει σε σημαντική μείωση της προσρόφησης του Ni, του Cu και του Zn όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον, με τη μικρότερη μείωση να παρατηρείται για την προσρόφηση του Zn. Η εκλεκτικότητα του ορυκτού για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων σε πολυσυστατικό περιβάλλον, ακολουθεί τη σειρά $Pb > Zn > Cu > Ni$, η οποία είναι ίδια με αυτή που προκύπτει όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα. Ο Pb^{2+} χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης, με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση του στο ζεόλιθο και η παρουσία του στο διάλυμα να συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Cd και του Zn, ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (π.χ. Ca^{2+}) να έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση του Pb^{2+} (Wingenfelder et al., 2005).

Στον παρακάτω Πίνακα, δίνεται η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στα ορυκτά, σε μονοσυστατικά και σε πολυσυστατικά διαλύματα. Είναι εμφανές ότι, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων συμβάλλει σε μείωση της δέσμευσης του εξεταζόμενου μετάλλου.

Πίνακας 1.2.1.3.6.: Ανταγωνιστική προσρόφηση μεταλλικών κατιόντων σε ορυκτά.

Προσροφητής	Προσρόφηση σε πολυσυστατικό δ/μα (mg g ⁻¹)	Προσρόφηση σε μονοσυστατικό δ/μα (mg g ⁻¹)	Αναφορά
Κλινοπιλόλιθος	Ni (Pb, Zn, Cu, Ni): 0.5 Zn (Pb, Zn, Cu, Ni): 3.53 Cu (Pb, Zn, Cu, Ni): 2.80 Pb (Pb, Zn, Cu, Ni): 123.9	Ni: 5.08 Zn: 8.21 Cu: 28.85 Pb: 302.5	Oter and Akcay, 2007
Ζεόλιθος	Zn (Zn, Cd): 2.02 Zn (Zn, Pb): 0.88	Zn: 3.926	Minceva et al., 2007
Μπεντονίτης	Pb (Pb, Zn): 7.56 Zn (Pb, Zn): 5.80	Pb: 7.56 Zn: 9.12	Mishra and Patel, 2009
Βερμικουλίτης	Zn (Zn, Cd): 0.10 Zn (Zn, H): 0.10	Zn: 0.85	Wu et al., 2010

Ιοντική ισχύς

Η αύξηση της ιοντικής ισχύος μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση μέσω της μείωσης της δραστηριότητας των μετάλλων στην υγρή φάση, την αύξηση της συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα και την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου του προσροφητή (Zhou and Haynes, 2010; Baker et al., 2009). Η μείωση της δραστηριότητας των μετάλλων με την αύξηση της ιοντικής ισχύος, οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των συνοδευτικών ανιόντων του ηλεκτρολύτη (π.χ. Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻) που δημιουργούν σύμπλοκα με τα προς απομάκρυνση μεταλλικά κατιόντα, τα οποία δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση και συνεπακόλουθα τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφούνται ανά μονάδα μάζας στερεού. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι, σε χαμηλή ιοντική ισχύ διαλύματος, η προσρόφηση των μετάλλων στα αργιλοπηριτικά ορυκτά λαμβάνει χώρα τόσο στις επίπεδες επιφάνειες του υλικού (δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας) όσο και στις ακμές-κορυφές των θέσεων του

(δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας). Εντούτοις, η αύξηση της ιονικής ισχύος του διαλύματος σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων (π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), τα οποία ανταγωνίζονται με τα βαρέα μέταλλα ιδιαίτερα για τις επίπεδες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια (planar sites), οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίζουν μικρότερη συγγένεια για τα βαρέα μέταλλα (Abollino et al., 2008; Undabeytia et al., 2002). Συνεπώς, σε υψηλή ιοντική ισχύ η προσρόφηση των μετάλλων λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας με τις λειτουργικές ομάδες στις ακμές του προσροφητή που παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια για τα βαρέα μέταλλα.

Θερμοκρασία

Ο βαθμός επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του στερεού, εξαρτάται από τη δομή και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως ευνοεί την προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό, λόγω της αύξησης της επιφανειακής δραστηριότητας και της κινητικής ενέργειας του μετάλλου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στο μέσο προσρόφησης, λόγω της μείωσης του ιξώδους του διαλύματος. Επιπλέον, η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ισορροπία της προσρόφησης και μεταβάλλει την προσροφητική ικανότητα του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου στην ισορροπία (Nouri et al., 2007). Συχνά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μεγαλύτερη συγγένεια του προσροφητή για το μέταλλο ή αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού. Ακόμη, σε αυξημένες θερμοκρασίες η ενέργεια του συστήματος διευκολύνει τη δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή (Goyal et al., 2003; Puranik and Paknikar, 1999).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα ορυκτά, έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Στον Πίνακα 1.2.1.3.7 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνητικών εργασιών, αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του μολύβδου, καθώς και τις βασικές θερμοδυναμικές παραμέτρους του συστημάτων.

Πίνακας 1.2.1.3.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του μολύβδου σε ορυκτά – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος.

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος T	T (μέγιστης προσρόφησης)	Θερμοδυναμικές παράμετροι	Αναφορά
Pb	Μπεντονίτης	20 - 60	60	ΔG : -38.99 kJ mol ⁻¹ (στους 20 ° C) ΔH_0^{-1} : 26.24 kJ mol ΔS_0^{-1} : 133.15 J molK	Donat et al., 2005
Pb	Μοντμοριλλονίτης	30 - 40	30	ΔG : -35.2 kJ mol ⁻¹ (στους 30 ° C) ΔH_0^{-1} : -31.5 kJ mol ΔS_0^{-1} : -114.3 J molK	Gupta and Bhattacharyya, 2008
Pb	Ζεόλιθος	25 - 45	45	ΔG : -13.37 kJ mol ⁻¹ (στους 25 ° C) ΔH_0^{-1} : 6.40 kJ mol ΔS_0^{-1} : 68.3 J molK	Minceva et al., 2008

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των περισσότερων μελετών, η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αύξηση της δέσμευσης του μετάλλου στον προσροφητή (Liu and Zhou, 2010; Rajic et al., 2010; Ijagbemi et al., 2009; Yang et al., 2009).

Αντίθετα, ο Gupta και Bhattacharyya (2008), παρατήρησαν ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος από τους 30 στους 40 ° C συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Pb στον μοντμοριλονίτη, γεγονός που υποδηλώνει εξώθερμη διεργασία. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά στην τάση των μεταλλικών ιόντων να απελευθερώνονται από τη στερεή στην υγρή φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα των μετάλλων στο διάλυμα και να μειώνεται η συγκέντρωση αυτών που παραμένει δεσμευμένη στο στερεό. Μείωση της προσρόφησης των μεταλλικών κατιόντων στα ορυκτά με την

αύξηση της θερμοκρασίας, έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (Sen and Gomez, 2011; Bereket et al., 1997; Mellah and Chegrouche, 1997).

1.2.1.4 Ισόθερμες προσρόφησης

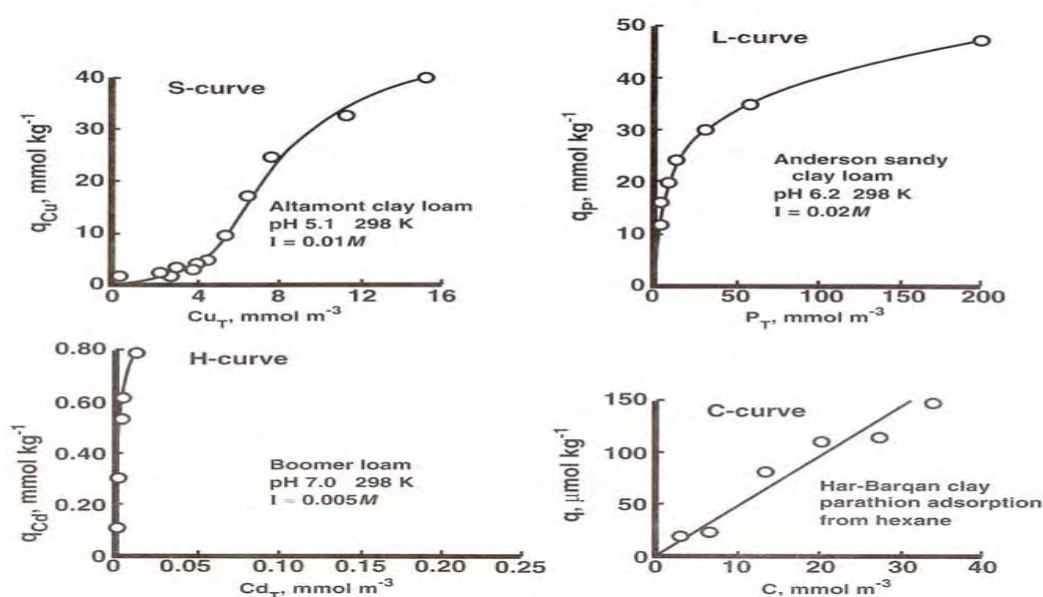
Η παρουσίαση σε κατάλληλο διάγραμμα της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της ουσίας στο διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία, καλείται ισόθερμος προσρόφησης. Σημειώνεται ότι, η κατάσταση ισορροπίας σε περιπτώσεις διεργασιών ρόφησης επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίδιος με το ρυθμό εκρόφησης.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα ισόθερμων που εφαρμόζονται για να περιγράψουν την ισορροπία της διεργασίας προσρόφησης, τα οποία κατηγοριοποιούνται στα εμπειρικά και τα μηχανιστικά. Τα εμπειρικά μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν το μηχανισμό της πρόσληψης του ιόντος από το μέσο προσρόφησης, ωστόσο η εφαρμογή τους επιτρέπει την περιγραφή και πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος βάσει των πειραματικών δεδομένων. Αντίθετα, η εφαρμογή των μηχανιστικών μοντέλων βασίζεται στο μηχανισμό της πρόσληψης του ιόντος και καθιστά δυνατή την απεικόνιση, την πρόβλεψη αλλά και την εξήγηση της συμπεριφοράς του συστήματος που προκύπτει από την πειραματική διερεύνηση (Park et al., 2010; Wang and Chen, 2009; Volesky, 2003). Τα μηχανιστικά μοντέλα περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στα ιόντα στο διάλυμα και τη φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητή. Η ανάπτυξη ενός μηχανιστικού μοντέλου συνήθως βασίζεται στον προκαταρκτικό χαρακτηρισμό του προσροφητή με τη διατύπωση υποθετικών αντιδράσεων μεταξύ των θέσεων προσρόφησης και των ιόντων, λαμβάνοντας υπόψη τη χημεία του διαλύματος, ενώ ταυτόχρονα περιλαμβάνει τους παράγοντες που μπορεί να συνεισφέρουν σε μη ιδανικά φαινόμενα προσρόφησης (Pagnanelli et al., 2005). Τα εμπειρικά μοντέλα συνήθως βασίζονται σε απλές μαθηματικές σχέσεις ανάμεσα στη συγκέντρωση του κατιόντος στην υγρή (mg l^{-1}) (Vijayaraghavan and Yun, 2008) και τη στερεά (mg g^{-1}) φάση στην κατάσταση ισορροπίας σε δεδομένη θερμοκρασία (Bradl, 2004). Ο Volesky και Holan (1995) αναφέρουν ότι, τα εμπειρικά μοντέλα δεν μπορούν να οδηγήσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες (Wang and Chen, 2009).

Ωστόσο, τα εμπειρικά μοντέλα μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τις ισόθερμες προσρόφησης στις περισσότερες περιπτώσεις. Ταυτόχρονα, η πολυπλοκότητα των μηχανιστικών μοντέλων, η απαίτηση δεδομένων για το χαρακτηρισμό του προσροφητή και της χημείας του διαλύματος αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες με αποτέλεσμα την περιορισμένη χρήση τους στη βιβλιογραφία (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Οι ισόθερμες προσρόφησης συχνά παρουσιάζουν ακανόνιστη τάση λόγω της πολυπλοκότητας τόσο του μέσου προσρόφησης και των μη σταθερών πολλαπλών ενεργών του θέσεων προσρόφησης, όσο και της πολύπλοκης χημείας κάποιων ιόντων (Kapoor and Viraraghavan, 1997; Volesky and Holan, 1995).

Η απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης μπορεί να γίνει σε διάγραμμα που δίνεται η συγκέντρωση των ιόντων σε ισορροπία στην υγρή φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης των ιόντων σε ισορροπία στη στερεά φάση. Από το σχήμα των ισόθερμων προσρόφησης μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για την συγκράτηση ενός ιόντος σε κάποιο υλικό προσρόφησης, χωρίς όμως να μπορεί να καταλήξει κανείς με βεβαιότητα για το ποιος είναι ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης προσρόφησης.

Ο Limousin και οι συνεργάτες του (2007), πρότειναν μία ομαδοποίηση των ισόθερμων προσρόφησης ανάλογα με τη μορφή τους, σε τέσσερις κατηγορίες (S, H, C, L) (Σχήμα 1.2.1.4.1).



Σχήμα 1.2.1.4.1: Οι τέσσερις κύριες κατηγορίες Ισόθερμων Προσρόφησης (Limousin et al., 2007).

Στην περίπτωση της ισόθερμης τύπου S, στις χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφημένου ιόντος, η επιφάνεια προσρόφησης παρουσιάζει χαμηλή συνάφεια με το ιόν, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσής του. Στην περίπτωση της ισόθερμης τύπου H, υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση και συνάφεια του προσροφημένου ιόντος με την επιφάνεια προσρόφησης. Η περίπτωση της ισόθερμης τύπου C, είναι ενδεικτική της ύπαρξης μηχανισμών όπως, η αντιστρεπτή προσρόφηση – εκρόφηση, η μικρή επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ή στην περίπτωση που υπάρχει και δεύτερο ιόν στο διάλυμα ισορροπίας, η προσρόφηση του πρώτου δεν επηρεάζεται από την ύπαρξή του. Όταν η ισόθερμος προσρόφηση είναι τύπου L, υπάρχει η ένδειξη ότι υπάρχει υψηλή συνάφεια του προσροφητικού μέσου με το ιόν που προσροφάται, και η προσρόφηση μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ιόντος στο εξωτερικό διάλυμα εφόσον μειώνονται και οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Η καμπύλη τύπου L, είναι τυπική της ρόφησης του φωσφόρου από τα εδάφη (Καντερές, 2010).

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης, καθένα από τα οποία κατατάσσεται σε μία από τις κατηγορίες προσρόφησης που παρουσιάστηκαν παραπάνω, με πιο γνωστά τα μοντέλα του Langmuir, Freundlich, και Temkin. Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιείται εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, και Temkin).

1.2.1.4.1 Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία για την ποσοτικοποίηση και τη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών και την εμπειρική περιγραφή των σχέσεων ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης (Vijayaraghavan et al., 2006). Η εξίσωση Langmuir βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις: μονοστρωματική προσρόφηση, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι ομοιογενείς, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που προσροφώνται σε γειτονικές θέσεις προσρόφησης στο στερεό, ενώ όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση προσρόφησης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση στην ίδια θέση. Επιπλέον, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό πλήρωσης των ενεργών θέσεων προσρόφησης (Febrianto et al., 2009). Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντος, η εξίσωση Langmuir μεταπίπτει σε γραμμική μορφή και επομένως ακολουθεί το νόμο του Henry, ενώ στις υψηλότερες

συγκεντρώσεις προβλέπει σταθερή μονοστρωματική προσρόφηση (Gimbert et al, 2008; Ho et al., 2002; Langmuir, 1916). Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Η γραμμικοποίηση κατά Langmuir της Εξίσωσης (1) έχει ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

Όπου:

- q_m είναι η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό – μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (mg g^{-1}),
- q_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία (mg g^{-1}),
- C_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία (mg l^{-1}),
- K_L είναι η σταθερά της εξίσωσης Langmuir (l mg^{-1}) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή.

Οι παράμετροι q_m και K_L της Εξίσωσης (2) προσδιορίζονται από το διάγραμμα C_e/q_e συναρτήσει του C_e . Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης, ενώ η παράμετρος K_L χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Υψηλό q_m και απότομη αρχική κλίση ισόθερμης (υψηλό K_L) χαρακτηρίζουν ένα προσροφητικό υλικό ως αποδοτικό (Vijayaraghavan and Yun, 2008; Kratochvil and Volesky, 1998). Η σταθερά q_m της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη δυνατότητα μονοστρωματικού κορεσμού του προσροφητή και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος του προσροφούμενου ιόντος, τη θερμοκρασία, το pH, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του ιόντος και τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του ιόντος. Η αδιάστατη σταθερά R_L της εξίσωσης Langmuir δίνεται από τη σχέση (Hall et al., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Ανάλογα με τις τιμές που προκύπτουν για την παράμετρο R_L η ισόθερμη μπορεί να χαρακτηριστεί ως γραμμική ($R_L=1$), μη ευνοϊκή ($R_L>1$), ευνοϊκή ($0<R_L<1$) και μη αντιστρεπτή ($R_L=0$).

1.2.1.4.2 Freundlich

Η εξίσωση Freundlich εφαρμόζεται για την προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες, καθώς και για πολυστρωματική προσρόφηση (Freundlich, 1906). Το μοντέλο θεωρεί ότι η κατανομή της ενέργειας σε μία θέση προσρόφησης φθίνει εκθετικά (Ho et al., 2002; Zeldowitsch, 1934). Αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις προσρόφησης που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγγένεια με την ισχύ των δεσμών προσρόφησης να μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός πλήρωσης των ενεργών θέσεων (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Η εξίσωση του Freundlich προσεγγίζει αυτή του Langmuir για μέτριες συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλου. Όμως σε αντίθεση με την εξίσωση του Langmuir δεν ακολουθεί το νόμο του Henry για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Allen et al., 2004; McKay, 1980), ενώ δεν έχει ένα πεπερασμένο όριο στις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Do, 1998). Επομένως, η εξίσωση Freundlich δεν μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων. Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων προσρόφησης, καθώς δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την εξίσωση Langmuir. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Η γραμμική μορφή της οποίας, είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Όπου K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ l}^{1/n} \text{ g}^{-1}$) και n , αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η τιμή του n αντιστοιχεί στην κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του υποστρώματος ρόφησης και αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων ρόφησης. Ο συντελεστής n δίνει μία ένδειξη για το πόσο «ισχυρή» είναι η

προσρόφηση των ιόντων στο στερεό και αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς n , τόσο περισσότερο αποκλίνει η ισόθερμη από τη γραμμικότητα και αυξάνει ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Υψηλότερη τιμή αποτελεί ένδειξη ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης. Η παράμετρος K_F δίνει μία ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Park et al., 2010; Davis et al., 2003). Οι παράμετροι K_F και n της Εξίσωσης (4.5) προσδιορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ με το $\ln C_e$.

1.2.1.4.3 Temkin

Η εξίσωση Temkin βασίζεται στην υπόθεση ότι η μείωση στην ενέργεια προσρόφησης των ιόντων είναι γραμμική και όχι λογαριθμική και ότι η ενέργεια δέσμευσης είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη (Reddy et al., 2010; Febrianto et al., 2009; Temkin and Pyzhev, 1940). Συγκεκριμένα, η εξίσωση λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και των ιόντων που προσροφώνται και στηρίζεται στην υπόθεση ότι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης είναι συνάρτηση της επιφανειακής πλήρωσης. Η ισόθερμη Temkin στις χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων δεν ακολουθεί το νόμο του Henry. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (6)$$

ενώ η γραμμική έκφραση της εξίσωσης είναι:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Όπου A είναι σταθερά προσρόφησης στην ισορροπία (l mg^{-1}), b αποτελεί παράμετρο που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης (J mol^{-1}). Οι παράμετροι A και b της εξίσωσης $q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$ προσδιορίζονται από το γράφημα του q_e συναρτήσει του $\ln C_e$.

1.2.2 Προσροφητικά υλικά

Η προσρόφηση αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και του φωσφόρου από εδαφικά και υδατικά διαλύματα. Το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας, αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους υλικά, που μάλιστα εμφανίζουν δυνατότητα αναγέννησης. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως είναι ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης, αλλά και ο γκαιτίτης από τα οξείδια του σιδήρου, ανήκουν σε αυτή την κατηγορία υλικών. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων και η κινητική της προσρόφησης είναι γρήγορη.

1.2.2.1 Ζεόλιθος

1.2.2.1.1 Γενικά

Με τον όρο φυσικός ζεόλιθος χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι, αποτελούν μια ιδιαίτερη τάξη στερεών κρυσταλλικών μικρο-πορωδών υλικών. Ανακαλύφθηκαν το 1756, όταν ο Σουηδός ορυκτολόγος Cronstedt, παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού stilbite (ένα είδος ζεόλιθου), παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που περιέχεται στους πόρους του, οι οποίες απορροφώνται πάλι από το ορυκτό, χωρίς να αλλάζει η δομή του. Βασιζόμενος σε αυτή την παρατήρηση, ο επιστήμονας ονόμασε το ορυκτό ζεόλιθο, από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» που σημαίνει βράζω και «λίθος» που σημαίνει πέτρα (Παπαδημητρίου, 2010).

Συγκεκριμένα, ο φυσικός ζεόλιθος αποτελεί ένυδρο, αργιλοπυριτικό ορυκτό με κρυσταλλική, μικροπορώδη δομή. Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντάται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινο έως λευκό ή εντελώς άχρωμο και διαφανές (Cundy and Cox, 2003).

Το φυσικό του περιβάλλον είναι ηφαιστειακοί σχηματισμοί, που διαμορφώθηκαν υπό την επίδραση ατμών και αερίων, αλμυρές αλκαλικές λίμνες καθώς και ωκεανοί. Δημιουργείται από τη χημική αντίδραση ορυκτών υδατικών διαλυμάτων με στερεά αργιλοπυριτικά άλατα υπό κατάλληλες περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες (Cundy and Cox, 2003). Ορισμένοι από τους παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματιστεί, είναι η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η

θερμοκρασία, η πίεση καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού (Marcus and Cormier, 1999).

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικού ζεόλιθου και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά κλινοπτιλόλιθος, μορντενίτης, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλιπσίτης και ανάλκιμο, απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Παπαδημητρίου, 2010).

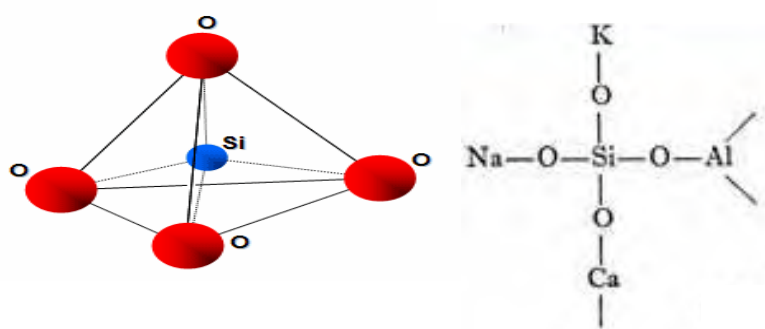
Μεγάλα αποθέματα φυσικού ζεόλιθου βρίσκονται σε χώρες όπως: Αγγλία, Ιταλία, Μεξικό, Ιράν, Ιορδανία, τα οποία λόγω του χαμηλού τους κόστους μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων αλλά και στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων όταν αυτά είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα. Το κόστος του ζεόλιθου είναι πολύ μικρό και κυμαίνεται από 0,03 – 0,12 \$/kg. Στην Ελλάδα, οικονομικής σημασίας κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί στους νομούς Έβρου και Ροδόπης, καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους, όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στην Ελληνικό χώρο, είναι κυρίως ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης, με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας, που κυμαίνονται από 23 έως 79%. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) των ζεόλιθων είναι συνήθως της τάξης των 200-300 cmol kg⁻¹, ενώ για τους Ελληνικούς κυμαίνεται από 96 έως 226 cmol kg⁻¹ (Φιλιππίδης και Κασώλη- Φουρναράκη, 2000).

1.2.2.1.2 Δομή

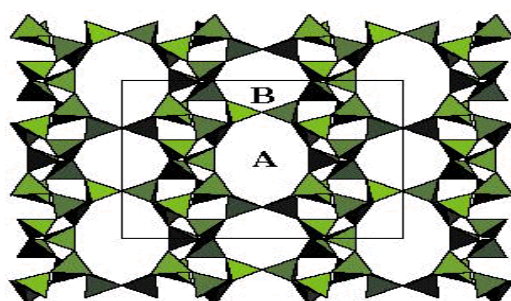
Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή, η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατα πλέγματα γεμάτα με «διαύλους (channels)» ή «κοιλότητες (cavities)». Τα τετράεδρα πυριτίου είναι ουδέτερα καθώς κάθε ιόν οξυγόνου μοιράζεται με δύο συνορεύοντα τετράεδρα. Αντίθετα, στα τετράεδρα αργιλίου, η αντικατάσταση του πυριτίου από αργίλιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικού φορτίου το οποίο εξισορροπείται με την προσέλκυση διαφόρων κατιόντων (Marcus and Cornier, 1999). Ο χημικός τύπος ενός ζεόλιθου εκφράζεται από τον ακόλουθο εμπειρικό τύπο: $M_y(Si_xAl_y)O_{2(x+y)} \cdot nH_2O$ (Ιγγλεζάκης, 2002).

Έως τώρα, έχουν αναγνωρισθεί βάσει του κρυσταλλικού τους πλέγματος από την Επιτροπή Δομής του Διεθνούς Οργανισμού Ζεόλιθου (Structure Commission of the International Zeolite Association), 191 διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων (Kulprathipanja, 2010).

Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Al^{3+} (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο χημικά δραστικό γίνεται το υλικό (Campana et al., 1995).



Εικόνα 1.2.2.1.2.1: Το τετράεδρο του πυριτίου και ο τρόπος σύνδεσής του με τα άτομα του Οξυγόνου καθώς και με διάφορα κατιόντα (Klinowski et al., 1982).



Εικόνα 1.2.2.1.2.2: Βασική δομή του κλινοπιλόλιθου (Κάτσου, 2011).

1.2.2.1.3 Ιδιότητες

Ο φυσικός ζεόλιθος έχει κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας της μεγάλης ιοντοεναλλακτικής ικανότητάς του. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα των ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (C.E.C.) του κλινοπτιλόλιθου, βρέθηκε ότι είναι της τάξης των $200 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Kowalezyc et al., 2006; Filippidis et al., 2007) και εξαρτάται από την ιονική ακτίνα των ιόντων που εναλλάσσονται. Για παράδειγμα, τα ιόντα Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , ως άνδρα ιόντα μπορούν να περάσουν από τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου. Ωστόσο, εάν τα ιόντα ενυδατωθούν και έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος με τα κανάλια των πόρων του κλινοπτιλόλιθου, μπορούν να εναλλαχθούν αλλά με δυσκολία (Ιγγλεζάκης, 2002).

Οι κενοί χώροι (διάυλοι ή κοιλότητες) της κρυσταλλικής δομής τους, οι οποίοι έχουν μέγεθος της τάξης των 0,3 έως 0,8 nm, επιτρέπουν την είσοδο, αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες, ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Δηλαδή, έχουμε επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Το νερό, μπορεί να διέρχεται ελεύθερα στους διαύλους των ζεόλιθων, χωρίς να αλλάζει η κρυσταλλική δομή και ο σχηματισμός τους. Επίσης, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής τους, στους 500 – 1000 °C και ο κλινοπτιλόλιθος συγκεκριμένα, παραμένει δομικά σταθερός στους 600-800 °C (Kowalezyc et al., 2006).

Η ιδιότητα των ζεόλιθων που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει το χαρακτηρισμό «μοριακά κόσκινα». Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται κυρίως από το εύρος των διαύλων και είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα, και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή, προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχομένου H_2O , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους, ο όγκος

αυτών των διαύλων της κρυσταλλικής δομής τους, φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού (Bish and Ming, 2001; Baerlocher et al., 2007). Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm³, ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Ba έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 gr/cm³. Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος (Meier and Olson, 1987).

Σε έρευνα των Babel και Kurniawan (2003), βρέθηκε ότι ο κλινοπιλόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως υλικό προσρόφησης του Pb και του Cd από υγρά απόβλητα. Η συγκέντρωση των μετάλλων που απομακρύνθηκε από τα απόβλητα, ήταν 1,4 και 1,2 mg Pb και Cd /g κλινοπιλόλιθου, αντίστοιχα.

Η σειρά εκλεκτικότητας μεταλλικών κατιόντων σε κλινοπιλόλιθο με λόγο Si/Al: 4,2, δίνεται από τους Caputo και Pepe (2007), ως εξής: $Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ > Sr^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \approx Cu^{2+}$.

Σύμφωνα με το μοντέλο του ερευνητή Sherry (2003), η εκλεκτικότητα ενός ζεόλιθου για τα διάφορα ιόντα, είναι συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης τους, καθώς και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με τα ιόντα του ζεολιθικού πλέγματος. Η προτίμηση του ορυκτού για ένα συγκεκριμένο ιόν έναντι κάποιου άλλου εξαρτάται από το αν υπερσχύει η ηλεκτροστατική ενέργεια (coulombic energy) της αλληλεπίδρασης αυτών με το ανιοντικό πλέγμα ή η διαφορά τους στην ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης. Στους ζεόλιθους με χαμηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό φορτίο πλέγματος και συνεπακόλουθα μεγάλη χωρητικότητα, η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος και προτιμώνται τα κατιόντα με υψηλότερη πυκνότητα φορτίου όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με μονοσθενή ιόντα. Όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με δισθενή ιόντα ο ζεόλιθος με το χαμηλό λόγο Si/Al συνήθως προτιμά τα δισθενή κατιόντα. Στους ζεόλιθους με υψηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι εμφανίζουν χαμηλό φορτίο πλέγματος και συνεπώς χαμηλότερη χωρητικότητα, η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση (κατά απόλυτη τιμή) της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης των ιόντων. Όσον αφορά τον κλινοπιλόλιθο, μέσα στο πλέγμα του δημιουργείται ένα ασθενές ανιοντικό πεδίο το οποίο ενισχύει την εκλεκτικότητά του (i) στα ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου, όπως είναι το NH_4^+ και το Cs^+ όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με μονοσθενή ιόντα και ii) στα ιόντα με

χαμηλή ενέργεια ενυδάτωσης, όπως είναι ο Pb^{2+} , όταν εναλλάσσονται δισθενή με μονοσθενή ιόντα (Κάτσου, 2011).

1.2.2.1.4 Χρήσεις

Ο ζεόλιθος, ως φυσικό και τελείως ακίνδυνο σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες υλικό, έχει πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Στην κατεύθυνση αυτή, συμβάλλει και το πολύ μικρό κόστος του, το οποίο κυμαίνεται από 0,03 – 0,12 \$/kg. Η μεγάλη ποικιλία στις χρήσεις του, από τη χρησιμοποίησή του ως κατασκευαστικό και δομικό υλικό στην εποχή των Ρωμαίων, έως τη χρήση του στη φαρμακευτική, την ιατρική, την κοσμητική, στη βιομηχανία και την γεωργία, οδήγησε τους δημοσιογράφους της Κούβας, στην οποία υπάρχουν μεγάλα κοιτάσματα ζεολίθου, να αναφέρουν τον ζεόλιθο ως Μαγικό Λίθο (Mumpton, 1999).

Συγκεκριμένα, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Στην οικοδομική, τόσο ως δομικός λίθος όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκαταστάτης του περλίτη και της κίσηρης.
- Για την βελτίωση υδροτοπικών συστημάτων καθώς και για την βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης. Συγκεκριμένα, συμβάλλει στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ραδιενεργών στοιχείων και οργανικών ουσιών, από ρυπασμένα ύδατα και υγρά απόβλητα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99%, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53%. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι, ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς ουδέτερο (Misaelides et al., 1995; Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη, 2000), και συμβάλουν στην αποσκλήρυνση του νερού, με την αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου από ιόντα νατρίου. Η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και να μειώσει το φαινόμενο του ευτροφισμού. Παράλληλα, βοηθάει στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών. Στις ιχθυοκαλλιέργειες και τις μυδοκαλλιέργειες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το φιλτράρισμα του νερού και για την απορρόφηση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, που είναι βλαβερά για τους ιχθύες (Rajec et al., 1998, Faghihian et al., 1999). Επιπλέον, με τη χρήση τους ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων

στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης (Μαρκόπουλος και Τριανταφύλλου, 2003).

- Σε κτηνοτροφικές μονάδες, μπορεί να ελέγξει τις οσμές -κυρίως αμμωνίας και υδροθείου- στους χώρους συντήρησης και αποθήκευσης των τροφών. Η εφαρμογή του στο δάπεδο, σε ποσότητες 2 - 3 kg/m², αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο (Mumpton, 1999).
- Σαν ενισχυτικό στη διατροφή των χοίρων, των πουλερικών, των αιγοπροβάτων και των βοοειδών. Προφυλάσσει τα ζώα από τις εντερικές παθήσεις, μειώνει τη θνησιμότητα των νέων ζώων, βοηθάει στην ανάπτυξή τους και στα πουλερικά, βοηθάει την αύξηση της ωοτοκίας τους. Επίσης, η χορήγησή του στα ζώα μπορεί να μειώσει τις παρενέργειες που έχει η παρουσία φυτοπροστατευτικών στοιχείων στα προϊόντα διατροφής τους (Παπαδημητρίου, 2010).
- Σαν συμπλήρωμα της ανθρώπινης διατροφής, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία.
- Ως συνεργητικό υλικό των χημικών λιπασμάτων, για την βραδεία αποδέσμευσή τους (Reháková et al., 2004).
- Στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων (Καλαϊτζάκη, 2010).
- Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων, ενώ στην χαρτοβιομηχανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως πληρωτικό υλικό σε αντικατάσταση των αργίλων.
- Στην δημιουργία υψηλών αποδόσεων, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον απορρυπαντικών. Επιπλέον, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή συμπυκνωμένων απορρυπαντικών, μειώνοντας έτσι την χρησιμοποιούμενη ποσότητα απορρυπαντικού έως και 70%. Όλα τα απορρυπαντικά είναι απαλλαγμένα από φωσφορικά άλατα, τα οποία αντικαθιστά με επιτυχία, μειώνοντας έτσι το πρόβλημα της ρύπανσης και του ευτροφισμού των θαλασσών καθώς και την πιθανότητα εμφάνισης αλλεργιών στους ανθρώπους ([http 17](http://17)).
- Στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας.
- Στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας των ζεόλιθων να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα (Καλαϊτζάκη, 2010).

- Στις αγροτικές καλλιέργειες για τη βελτίωση της απόδοσης του εδάφους. Με την ενσωμάτωσή του στο έδαφος, δεσμεύει τα θρεπτικά συστατικά και τα διατηρεί κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι, το νερό -ακόμα και έπειτα από μεγάλες βροχοπτώσεις- δεν μπορεί να τα παρασύρει σε μεγαλύτερο βάθος. Παράλληλα, η αφομοίωση των θρεπτικών συστατικών από τα φυτά πραγματοποιείται με φυσιολογικούς ρυθμούς. Επιπλέον, βελτιώνει τη δομή και τη χημική σύσταση του εδάφους εξουδετερώνοντας τα οξέα. Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσότητες από 500 - 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5% - 10% στα μείγματα της ανθοκομίας (Παπαδημητρίου, 2010).
- Στην απορρύπανση εδαφών. Μελέτη του Mier και των συνεργατών του (2000), απέδειξε ότι, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλη δυνατότητα για απομάκρυνση θετικά φορτισμένων ιόντων βαρέων μετάλλων, όπως του Cd και του Pb, από ρυπασμένα εδάφη. Επίσης, σε έρευνα των Sakadevan και Bavor (1998), βρέθηκε ότι ο κλινοπτιλόλιθος έχει ικανότητα να απορροφά 2,15g P/Kg εδάφους.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι, ακόμη και μετά τη χρήση του ο ζεόλιθος με την κατάλληλη επεξεργασία, μπορεί να ανακτήσει τις ιδιότητές του ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί (Mumpton, 1999).

1.2.2.2 Μπεντονίτης

1.2.2.2.1 Γενικά

Μπεντονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω του 80%. Πρόκειται για ορυκτό του εδάφους, και συνεπώς χαμηλού κόστους υλικό. Η τιμή του κυμαίνεται από 0,04 – 0,12 \$/kg (Γιαννοπούλου και Εταιρίδου, 2005).

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων, πιθανόν μετά την απόθεση τους σε θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφитών. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί,

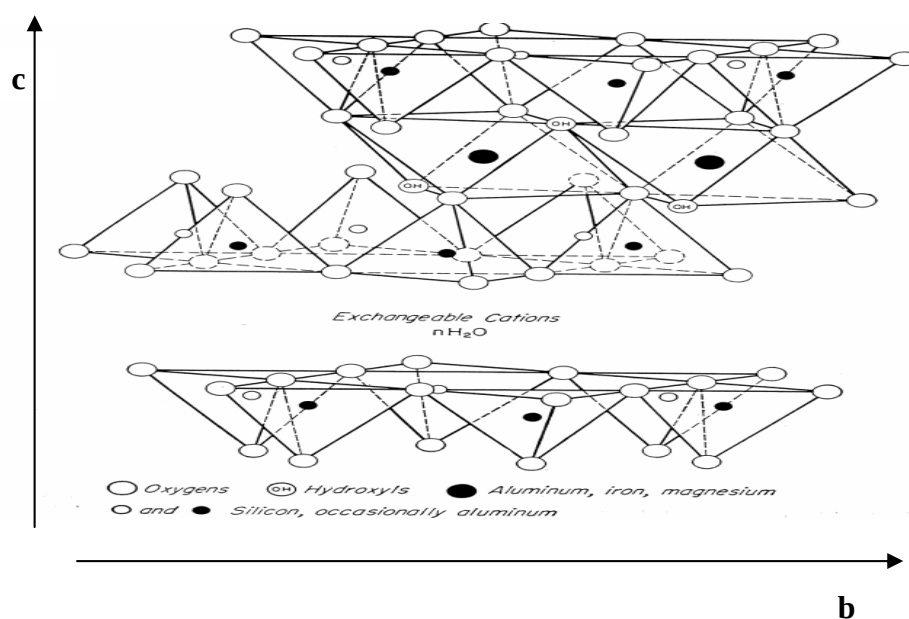
σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων. Χώρες όπως η Λιθουανία, η Γεωργία, το Καζακστάν και οι ΗΠΑ, είναι γνωστές για τα μεγάλα αποθέματα που διαθέτουν (Bergström et al., 1995; Babel and Kurniawan, 2003; Hints et al., 2008).

Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος, που αποτελούνται κυρίως από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

Η διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη είναι η εξής: Εξόρυξη → Φυσική ξήρανση → Ανάμειξη με Na_2CO_3 για να μειωθεί το CaO και να αυξηθεί ο λόγος αλκαλοξειδίων/ Al_2O_3 → Ξήρανση → Αποθήκευση (Καλαϊτζάκη, 2010).

1.2.2.2.2 Δομή

Η φυλλοπυριτική δομή του μοντμοριλλονίτη, μελετήθηκε το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks και παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2.2.2.1, που ακολουθεί.



Εικόνα 1.2.2.2.1: Δομή του μοντμοριλλονίτη (Hofmann et al., 1933).

Ο μπεντονίτης με χημικό τύπο $M_ySi_8(Al_xMg_y)O_{20}(OH)_4nH_2O$, όπου $x + y = 4$ και $y = 0.3 - 0.6$, συντίθεται από τριπλές στιβάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρου αργιλίου, το οποίο είναι τοποθετημένο ανάμεσα από τα δύο τετράεδρα πυριτίου (Nagy and Kónya, 2009). Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της στιβάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων, να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα (Bhattacharyya and Gupta, 2008). Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH. Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις -α και -b κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την -c κατεύθυνση (Καλαϊτζάκη, 2010).

Το κρυσταλικό πλέγμα που δημιουργείται, χαρακτηρίζεται τύπου 2:1 και μοιάζει με ένα σάντουιτς καθώς το υδροξυλιωμένο αργιλιούχο οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο τετραεδρικών φύλλων $(Si_4O_{10})_2$ (Θεοδωρίκας, 2000).

Η ισόμορφη αντικατάσταση του κατιόντος πυριτίου (Si^{4+}) από το κρυσταλλοχημικό ισοδύναμο κατιόν του (Al^{3+}) στο τετραεδρικό φύλλο και η αντικατάσταση του αργιλίου (Al^{3+}) από το μαγνήσιο (Mg^{2+}) και το σίδηρο (Fe^{2+}) στο οκταεδρικό φύλλο, καθιστά τις στιβάδες αρνητικά φορτισμένες. Έτσι, ερμηνεύεται η προσέλκυση και άλλων κατιόντων (π.χ. Ca^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , κ.λ.π.), καθώς και η συγκράτηση μορίων ύδατος. Τα ιόντα αυτά είναι ανταλλάξιμα με άλλα κατιόντα (Nagy and Kónya, 2009). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) του μοντμοριλλονίτη, είναι της τάξης του $110 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Θεοδωρίκας, 2000).

Τα τετραεδρικά και τα οκταεδρικά φύλλα, είναι κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα -c και συνδέονται μεταξύ τους με τα οξυγόνα. Αυτός ο δεσμός είναι χαλαρός και επιτρέπει στα μόρια του ύδατος να μπαίνουν ανάμεσα από τα επίπεδα. Το νερό που διεισδύει μεταξύ των στιβάδων του μοντμοριλλονίτη, προκαλεί σημαντική διόγκωση του πλέγματός του προς τη -c κατεύθυνση. Το πάχος του υδάτινου στρώματος μεταξύ των στιβάδων εξαρτάται από την εφυδάτωση των προσροφημένων κατιόντων, συνεπώς είναι μεταβλητό. Επίσης, η διόγκωση αυτή είναι αντιστρεπτή, καθώς το ορυκτό συρρικνώνεται όταν απομακρυνθεί το ενδοστιβαδικό ύδωρ (Καλαϊτζάκη, 2010).

Μοντμοριλλονίτες με κατιόντα νατρίου (Na^+) ως ανταλλάξιμα, έχουν υψηλές ικανότητες διόγκωσης, σε σχέση με τους αντίστοιχους με κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+})

ή μαγνησίου (Mg^{2+}) που σχηματίζουν κολλοειδείς μάζες όταν προστεθούν στο ύδωρ (Καλαϊτζάκη, 2010).

Η χημική σύσταση του μοντμοριλλονίτη είναι η εξής: $SiO_2=66,7\%$, $Al_2O_3=28,3\%$, $H_2O=5\%$. Ο μοντμοριλλονίτης έχει από 4% έως 20% κατιόντα (Al^{3+}) στις τετραεδρικές θέσεις, σε αντικατάσταση των κατιόντων του (Si^{4+}). Ομοίως, αντικαθίστανται από κατιόντα (Mg^{2+}) μέχρι το 1/6 τα κατιόντα του (Al^{3+}) που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις (Θεοδωρίκας, 2000).

1.2.2.2.3 Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα, ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοικτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου (Καλαϊτζάκη, 2010).

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη (Luckham and Rossi, 1999). Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων (Pullman, 2003).

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης (Λαμπροπούλου και Λασπάκη, 2008).

Ο μπεντονίτης είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από $50^{\circ}C$ προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100% (Καλαϊτζάκη, 2010).

1.2.2.2.4 Χρήσεις

Ο μπεντονίτης είναι γνωστό ότι αποτελεί καλό προσροφητικό υλικό για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και/ή οργανικών ρυπαντών από ρυπασμένα εδαφικά

και υδάτινα οικοσυστήματα καθώς και υγρά απόβλητα (Tiller *et al.*, 1984, Stockmeyer and Kruse, 1991).

Σε μελέτη του Abdul και των συνεργατών του (2006), η προσθήκη μπετονίτη σε έδαφος ρυπασμένο με Zn, Cd, Cu, Ni και Pb, μείωσε τη διαθεσιμότητα όλων των μετάλλων εκτός του Zn, κάτω από τα όρια ανάπτυξης φυτοτοξικότητας. Σε υδατικά διαλύματα, η προσρόφηση του P στην επιφάνεια του μπετονίτη, βρέθηκε ότι είναι ικανοποιητική, σύμφωνα με τον Wang (2006).

Με την ενσωμάτωσή του στο έδαφος, δεσμεύει τα θρεπτικά συστατικά και τα διατηρεί κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Παράλληλα, βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη (Καλαϊτζάκη, 2010).

Επίσης, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται για πολφούς γεωτρήσεων στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων φαρμακευτικών προϊόντων, καθαριστικών απόξεσης, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης (Λαμπροπούλου και Λασπάκη, 2008).

Ακόμη, χρησιμοποιείται ως άμμος υγιεινής κατοικίδιων (αποστρογγυλεμένοι κόκκοι μεγέθους 1-2 mm), για παρασκευή συμπληρωμάτων ζωοτροφών, για παρασκευή μεγάλης ποικιλίας υλικών για οικοδομικά και άλλα τεχνικά έργα (φράγματα, δεξαμενές, αγωγοί κ.α.), καθώς και για επεξεργασία (Koch, 2002; Καλαϊτζάκη, 2010).

Τέλος, ευρεία είναι η χρήση του και ως υλικό στεγανοποίησης των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και των χώρων ταφής ραδιενεργών αποβλήτων (Koch, 2002).

1.2.2.3 Γκαιτίτης

1.2.2.3.1 Γενικά

Ο γκαιτίτης ή βελονοειδής λειμωνίτης είναι μη πυριτικό ορυκτό του εδάφους, με χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού μεταλλειολόγου και ποιητή *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας (Θεοδωρίκας, 2000).

Προέρχεται από την αποσάθρωση σχεδόν όλων των σιδηρομιγών πρωτογενών ορυκτών σε συνθήκες ύπαρξης σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου. Επίσης,

σχηματίζεται και ως ίζημα προερχόμενο από ύδατα εμπλουτισμένα σε διαλυτές ενώσεις σιδήρου, όταν αυτά ευρεθούν σε συνθήκες οξείδωσης. Ανευρίσκεται και σε υδροθερμικές φλέβες (Schwertmann and Cornell, 2000).

Σήμερα, εξορύσσεται σε διάφορες θέσεις, όπως η Τσέχικη Δημοκρατία, Γερμανία, Αγγλία, Γαλλία, Νότια Αφρική, Ρωσία, Αυστραλία, Βραζιλία, και Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (<http> 18).

Στην Ελλάδα ανευρίσκεται στη Μύκονο, την Τήνο, σχεδόν σε όλα τα μεταλλεία Λαυρίου, στο ορυχείο «Μαυρόλακκος» της Θάσου, την Αλιστράτη Σερρών, στη Μαρώνεια της Κομοτηνής, στη Λευκόπετρα της Ξάνθης και στη Λοκρίδα του Νομού Φθιώτιδος ως συνοδό ορυκτό του βωξίτη στο ορυχείο «Νησί» (<http> 18).

1.2.2.3.2 Δομή

Ο γκαιτίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα με πλεγματικές σταθερές $a=0.4608$, $b=0.9956$, $c=0.30215$. Η δομή του γκαιτίτη αποτελείται από στρώματα ανιόντων (O^{2-} και OH^-) εξαγωγικής συμπαγούς συσσωμάτωσης, διατεταγμένων στη διεύθυνση $[100]$, ενώ τα ιόντα Fe^{3+} καλύπτουν τα μισά οκταεδρικά κενά κάθε στρώματος. Τα ιόντα του σιδήρου διατάσσονται σε διπλές σειρές κενών θέσεων. Κάθε άτομο σιδήρου, περιβάλλεται από τρία O^{2-} και τρία OH^- και σχηματίζει ένα $FeO_3(OH)_3$ οκτάεδρο. Διπλές αλυσίδες οκταέδρων που μοιράζονται μια ακμή του οκταέδρου, έχουν δηλαδή κοινούς δύο υποκαταστάτες, εκτείνονται παράλληλα στη $[001]$ διεύθυνση. Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται με τις γειτονικές διπλές αλυσίδες, μέσω ενός κοινού υποκαταστάτη και η μία αλυσίδα, είναι μετατοπισμένη κατά $c/2$ ως προς τις γειτονικές. Αυτή η διάταξη των διπλών αλυσίδων οδηγεί τελικά στην ορθορομβική συμμετρία. Η δομή του γκαιτίτη περιέχει δύο τύπους ατόμων οξυγόνου που ορίζονται ως O_I και O_{II} . Στη θέση O_I το άτομο του οξυγόνου είναι κοινό μεταξύ οκταέδρων δύο διαφορετικών διπλών αλυσίδων, ενώ στη θέση O_{II} οκτάεδρα της ίδιας διπλής αλυσίδας μοιράζονται το άτομο του οξυγόνου που συνδέεται επίσης με το υδρογόνο. Σύμφωνα με μετρήσεις περίθλασης νετρονίων, το μήκος του δεσμού $O_{II} - O_{II}$ είναι μικρότερο από το μήκος του δεσμού $O_I - O_I$ και για το λόγο αυτό τα οκτάεδρα κάθε ζεύγους αλυσίδων εμφανίζουν μια μικρή στροφή ως προς τα υπόλοιπα ζεύγη. Οι μη-γραμμικοί δεσμοί υδρογόνου περνούν διαγώνια κατά μήκος των κενών θέσεων των κατιόντων. Οι δεσμοί αυτοί βοηθούν τη σύνδεση των αλυσίδων των οκταέδρων. Συγκεκριμένα, ο δεσμός υδρογόνου συνδέει ένα

άτομο O_{II} ενός οκταέδρου με ένα άτομο O_I από την διαγώνια απέναντι αλυσίδα οκταέδρων. Το άτομο του υδρογόνου δεν βρίσκεται στη διεύθυνση του διανύσματος $O_I - O_{II}$ αλλά σχηματίζει γωνία 11.6^0 με αυτό. Επειδή το υδρογόνο βρίσκεται πιο κοντά στο άτομο O_{II} , μπορούν μαζί να θεωρηθούν ως μια υδροξυλομάδα OH^- . Η απόσταση $(OH)-O$ είναι $0.276nm$ και η απόσταση $O_{II}-H$ είναι $0.099nm$. Όλοι οι δεσμοί υδρογόνου είναι δομικά ισοδύναμοι αλλά δείχνουν προς δύο διαφορετικές διευθύνσεις (Ghose et al., 2010; Ζουγρού, 2010).

1.2.2.3.3 Ιδιότητες

Ο γκαιτίτης ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων του σιδήρου και συγκεκριμένα αποτελεί μορφή του ορυκτού λειμωνίτη, το οποίο κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Η σκληρότητα του γκαιτίτη κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs, ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3 g/cm³ (Θεοδωρίκας, 2000).

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου, ενώ συχνά αποβάφει στο χέρι (Fernandez and Schulze, 1992; Schwertmann and Cornell, 2000).

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λεπιδοκροκίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη, και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στο έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) (Foreman and Daniel, 1986).

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα ([http 18](http://18)).

1.2.2.3.4 Χρήσεις

Ο γκαιτίτης ήταν γνωστός από τα προϊστορικά χρόνια για τη χρήση του ως χρωστική ουσία (Hradil et al., 2003). Είναι αυτός που προσδίδει το κίτρινο χρώμα και το χρώμα της ώχρας. Αποδεικτικά στοιχεία για τη χρήση του ως χρωστική ουσία, βρέθηκαν σε

δείγματα μπογιάς που ελήφθησαν από τα σπήλαια του Λάσκο στη Γαλλία (Fernandez and Schulze, 1992; Pomiès et al., 1999).

Ο γκαιτίτης χρησιμοποιείται και στην απορρόπηση εδαφών, υδάτων και υγρών αποβλήτων. Έρευνα των Salami' και Adekola (2002), έδειξε ότι ο γκαιτίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αφαίρεση ιόντων καδμίου από υδατικά διαλύματα. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα, βρέθηκε ότι, η μέγιστη πρόσληψη του καδμίου είναι 6.4×10^{-2} mg / g γκαιτίτη. Μελέτη της δομής του γκαιτίτη με την XRD μέθοδο, απέδειξε πως η προσρόφηση του καδμίου δεν προκάλεσε αλλαγή στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Συνεπώς, η ανωτέρω παρατήρηση σε συνδυασμό με την καλή προσροφητική του ικανότητα, κατατάσσουν τον γκαιτίτη σε ένα πολλά υποσχόμενο υλικό απορρόπησης εδαφών και υδάτων με ενδεχόμενη βιομηχανική εφαρμογή (Salami' and Adekola, 2002).

Σημαντική είναι η χρήση του σήμερα και ως μετάλλευμα σιδήρου. Επίσης, ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου (<http> 18).

Τέλος, μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1997).

1.3 Φυτά Μεγάλης Καλλιέργειας

1.3.1 Σιτάρι

1.3.1.1 Γενικά

Το σιτάρι αποτελεί το πιο διαδεδομένο καλλιεργούμενο σιτηρό στον κόσμο. Ανήκει στο γένος *Triticum* της οικογένειας *Gramineae*. Το γένος *Triticum* περιλαμβάνει 11 είδη καλλιεργούμενα ή αυτοφυή, μεταξύ των οποίων το *T. durum* ή σκληρό σιτάρι που χρησιμοποιείται στη μακαρονοποιία και το *T. aestivum* ή μαλακό σιτάρι που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ψωμιού (Παπακώστα, 1997).

Η καλλιέργεια του σιταριού άρχισε από τους προϊστορικούς χρόνους και δεν έχει προσδιοριστεί μέχρι σήμερα με βεβαιότητα η περιοχή καταγωγής του, ούτε και η περιοχή στην οποία καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά. Ενδείξεις δείχνουν ότι πρωτοεμφανίστηκε πριν το 8.000 π.Χ. στις λεκάνες των ποταμών Τίγρη και Ευφράτη.

Στις Βαλκανικές χώρες και την Ελλάδα, έφτασε το 5.000 π.Χ. (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Η έκταση που καλλιεργούνταν με σιτάρι σε όλη τη Γη το 1960 ήταν 2.030 εκατομμύρια στρέμματα και η παγκόσμια παραγωγή έφτασε τα 239 εκατομμύρια τόνους. Το 1990 η παγκόσμια παραγωγή έφτασε τα 320 εκατομμύρια τόνους. Η αύξηση των αποδόσεων οφείλεται στη χρησιμοποίηση βελτιωμένων ποικιλιών και λιπασμάτων, στη βελτίωση της τεχνικής καλλιέργειας και στην εκμηχάνιση (Acevedo et al., 2002).

Η μεγαλύτερη ποσότητα του σιταριού παγκοσμίως χρησιμοποιείται άμεσα για τη διατροφή του ανθρώπου και μικρότερες ποσότητες για τη διατροφή των ζώων, ως σπόρος σποράς και για παραγωγή διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, ο καρπός του σιταριού αποτελεί την κυριότερη τροφή του μισού πληθυσμού της γης. Το μεγαλύτερο μέρος του παγκοσμίως παραγόμενου καρπού από το μαλακό σιτάρι, χρησιμοποιείται μετά από αλευροποίηση, για την παρασκευή ψωμιού. Από το σκληρό σιτάρι λαμβάνεται το σιμιγδάλι, που αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή των ζυμαρικών. Επιπλέον, από το αλεύρι και το σιμιγδάλι παρασκευάζονται και διάφορα αρτοσκευάσματα και προϊόντα ζαχαροπλαστικής (Σφήκας, 1995; Shewry, 2009). Μόνον κατώτερης ποιότητας σπόρος σιταριού χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή, λόγω της μεγαλύτερης συγκριτικά τιμής του σιταριού σε σχέση με τα άλλα σιτηρά. Στη διατροφή των ζώων χρησιμοποιούνται επίσης τα υποπροϊόντα της αλευροβιομηχανίας (π.χ. πίτυρα) και το άχυρο που παραμένει στον αγρό μετά τον αλωνισμό. Εκτός από τη διατροφή των ζώων, το άχυρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στρωμή, για παραγωγή πολτού από όπου παρασκευάζεται κόντρα πλακέ και χαρτί, για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, το άμυλο που περιέχεται στον σπόρο του σιταριού, βρίσκει πολλές χρήσεις στις βιομηχανίες τροφίμων, πλαστικών, χαρτιού, στη χημική βιομηχανία, στην υφαντουργία κ.ά. Από το άμυλο παράγεται αιθανόλη για την ποτοποιία και άλλες βιομηχανικές χρήσεις (Gibson and Benson, 2002). Τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα για τη χρησιμοποίηση της αιθανόλης ως βιοκαύσιμο, το κόστος όμως παραγωγής προσωρινά είναι υψηλό (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

1.3.1.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Υπόγειο μέρος φυτού

Το ριζικό σύστημα του σιταριού είναι θυσσανώδες, αποτελούμενο από έναν αριθμό ισοδιαμετρικών ριζών που ξεκινούν από το ίδιο περίπου σημείο του φυτού, σε μικρό βάθος κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Οι ρίζες αυτές είναι δύο ειδών: οι εμβρυακές και οι μόνιμες (Σφήκας, 1995). Οι εμβρυακές ρίζες, οι οποίες έχουν τις καταβολές τους στο έμβρυο, είναι λεπτές, έχουν ομοιόμορφη διάμετρο και η ανάπτυξή τους είναι ταχύτατη. Στον αριθμό είναι περίπου 5-6 ρίζες και είναι δυνατόν να διατηρηθούν ενεργές σε όλη τη διάρκεια της ζωής του φυτού (Δαλιάνης, 1983). Οι μόνιμες ρίζες βγαίνουν αργότερα, από ένα κόμβο του στελέχους που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Οι ρίζες αυτές είναι παχύτερες, σκληρότερες και ισχυρότερες σε σύγκριση με τις εμβρυακές. Στην αρχή εμφανίζονται οριζόντια, συνήθως μέχρι και 15 εκατοστά, και στη συνέχεια στρέφουν προς τα κάτω και στερεώνουν το φυτό σταθερά στο έδαφος (Klepper et al., 1984; Μετζάκης, 1998).

Υπέργειο μέρος φυτού

Ο βλαστός του σιταριού, που ονομάζεται και στέλεχος ή καλάμι, αποτελείται από ένα κυκλικό σωλήνα, κενό στο εσωτερικό του και με κατά διαστήματα συμπαγή κατασκευή, τα γόνατα ή κόμβους. Το ύψος του κυμαίνεται στα διάφορα είδη και ποικιλίες, συνήθως από 70 έως 90 cm. (Παλάτος και Κυρκενίδης, 2006).

Από τα γόνατα του στελέχους του σιταριού, εκφύονται επιμήκη γραμμοειδή φύλλα, σε δίστοιχη φυλλοταξία. Κάθε φύλλο αποτελείται από τον κολεό, που καλύπτει και προστατεύει το στέλεχος, και το έλασμα. Στο σημείο που το έλασμα ενώνεται με τον κολεό, σχηματίζεται ένα γλωσσίδιο, διακριτικό γνώρισμα του σιταριού μεταξύ των υπολοίπων σιτηρών (Gardner et al., 1985).

Τα άνθη είναι πράσινα και εκφύονται σε ταξιανθία, η οποία ονομάζεται στάχυς. Η ταξιανθία αποτελείται από ένα κύριο αρθρωτό άξονα (τη ράχη), που έχει εναλλάξ μικρούς ποδίσκους (ραχίδια), οι οποίοι φέρουν τα σταχύδια. Κάθε σταχύδιο περιβάλλεται από δύο βράκτια φύλλα που ονομάζονται εξωτερικά λέπυρα, σε αντιδιαστολή προς τα εσωτερικά λέπυρα που περιβάλλουν κάθε άνθος (<http> 19).

Ο καρπός είναι καρύωση, έχει χρώμα κιτρινοπορτόξανθο και σχήμα επίμηκες. Το ενδοσπέρμιο του περιέχει παρεγχυματικά κύτταρα γεμάτα αμυλόκοκκους και αλευρόκοκκους. Στο σκληρό σιτάρι το ενδοσπέρμιο είναι σκληρό, ενώ στο μαλακό το ενδοσπέρμιο είναι μαλακό (Σφήκας, 1995).

1.3.1.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου

Το σιτάρι είναι αυτογονιμοποιούμενο φυτό και πολλαπλασιάζεται με σπόρο. Η σπορά του σιταριού στη χώρα μας γίνεται το φθινόπωρο. Για τις πιο ορεινές περιοχές κατάλληλος μήνας σποράς θεωρείται ο Οκτώβριος, ενώ για τις υπόλοιπες ο Νοέμβριος. Σύμφωνα με αποτελέσματα πειραμάτων που διεξήχθησαν από το Ινστιτούτο Σιτηρών Θεσσαλονίκης, η συνιστώμενη ποσότητα σπόρου σε περιοχές της Ελλάδας με ήπιο χειμώνα, είναι 14 έως 18 kg σπόρου/στρ., ενώ για ορεινές περιοχές και για ποικιλίες που δεν αδελφώνουν πολύ, συνιστώνται 20 kg σπόρου/στρ. (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Η κατάλληλη ποσότητα σπόρου, συνδέεται άμεσα με την απόδοση και την ποιότητα του σιταριού (Gooding et al., 2002).

Η σπορά είναι γραμμική και γίνεται με μηχανές. Οι γραμμές απέχουν μεταξύ τους από 15 μέχρι 20 cm και τα φυτά που βρίσκονται στην ίδια γραμμή απέχουν μεταξύ τους από 2,5 μέχρι 5 cm. Το συνηθισμένο βάθος σποράς κυμαίνεται από 2,5 μέχρι 5 cm, ενώ ο χρόνος που απαιτείται για το φύτευμα κυμαίνεται από 5 μέχρι 8 ημέρες (Bleiholder et al., 2001; Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Σημειώνεται ότι, οι σπόροι του σιταριού βρίσκονται σε λήθαργο. Συνεπώς, πρέπει να υποστούν συγκεκριμένη θερμοκρασία και υγρασία προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι υπεύθυνες για την βλάστηση ορμόνες. Αυτές οι ορμόνες, ρυθμίζουν την παραγωγή και τη ποσότητα των ενζύμων που ελέγχουν τη μεταβολική δραστηριότητα της βλάστησης και της ανάπτυξης του φυτού (Nyachiro et al., 2002; Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Η ανάπτυξη του σιταριού ακολουθεί μια συνέχεια τριών φάσεων, τη βλαστική, την αναπαραγωγική και τη φάση γεμίσματος του κόκκου. Στη διάρκεια αυτών των φάσεων το φυτό διαμορφώνει και αυξάνει τα διάφορα όργανά του και συμπληρώνει το βιολογικό του κύκλο (Noda et al., 1994). Η διάρκεια της κάθε φάσης και ο αριθμός των καταβολών που δημιουργούνται σε κάθε μία, καθορίζεται από την αλληλεπίδραση του γενοτύπου και του περιβάλλοντος (Richards and Passioura, 1981). Η βλαστική φάση αρχίζει από τη σπορά μέχρι την έναρξη καταβολών των ανθέων, η αναπαραγωγική από την έναρξη των καταβολών των ανθέων μέχρι την άνθηση και η τρίτη του γεμίσματος του κόκκου από την άνθηση μέχρι την ωρίμανση. Πριν από την άνθηση διαμορφώνεται ο αριθμός των κόκκων και μετά την άνθηση καθορίζεται το βάρος των κόκκων (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Το σιτάρι, συγκαταλέγεται μεταξύ λίγων φυτών που μπορούν να παράγουν ικανοποιητικά σε μεγάλη ποικιλία εδαφοκλιματικών συνθηκών. Ωστόσο, οι

υψηλότερες αποδόσεις καταγράφονται σε γόνιμα, βαθειά, καλώς στραγγιζόμενα ιλυοπηλώδη ή αργιλοπηλώδη εδάφη. Λιγότερο κατάλληλα επίσης είναι και τα όξινα εδάφη, γιατί το σιτάρι είναι μέτρια ανθεκτικό στην οξύτητα. Τις υψηλότερες αποδόσεις δίνει σε εδάφη με pH 7,0 έως 8,5 (Carver and Ownby, 1995, Zhang et al., 2004; Αντωνίου, 2004). Επίσης, η ελάχιστη θερμοκρασία φυτρώματος και ανάπτυξης των φυτών είναι 3° έως 4 °C, η μέγιστη 32° έως 35 °C, ενώ η άριστη 20° έως 25 °C (Buriro et al., 2011).

Κατά το φύτευμα, η εμβρυακή ρίζα αρχίζει να μεγαλώνει, ακολουθούμενη από τη κολεπτίλη. Οι ρίζες εκφύονται από διάφορα σημεία του σπόρου και του σταυρού (Ren et al., 2012). Καθώς η κολεοπτίλη εξέρχεται από το έδαφος η ανάπτυξη της σταματά και το πρώτο πραγματικό φύλλο εμφανίζεται στη κορυφή (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Μετά την εμφάνιση του σποριόφυτου, καινούργια φύλλα δημιουργούνται κάθε 4-5 μέρες. Στο σύνολό τους δημιουργούνται 9-10 φύλλα ή και λίγα περισσότερα στις όψιμες ποικιλίες (http 20).

Το αδελφωμα είναι επίσης ένα σημαντικό στάδιο ανάπτυξης, κατά το οποίο ο παραγωγός μπορεί να αντισταθμίσει το αραιό φύτευμα ή να εκμεταλλευτεί παραπάνω της καλές συνθήκες ανάπτυξης. Η εμφάνιση των αδελφιών γίνεται σχεδόν ταυτόχρονα με την εμφάνιση των φύλλων στο κύριο βλαστό. Τα αδελφια μπορούν να σχηματιστούν από της μασχάλες των φύλλων. Ο αριθμός των αδελφών εξαρτάται από τη ποικιλία και από τις κλιματολογικές συνθήκες. Κάτω από κανονικές κλιματικές συνθήκες ένα φυτό παράγει συνήθως τρία αδελφια τα οποία μπορεί να μην φέρουν όλα στάχυ. Αν η σπορά δεν είναι πυκνή και τα επίπεδα λίπανσης χαμηλά μπορεί να παρατηρηθεί το φαινόμενο τα αδελφια ενός φυτού να δώσουν αδελφια (δευτερεύοντα αδελφια) (Evers et al., 2005). Τα αδελφια που δημιουργούνται την περίοδο εμφάνισης του 4^{ου}, 5^{ου} και 6^{ου}, φύλλου ολοκληρώνουν συνήθως το βιολογικό τους κύκλο και δίνουν καρπό (http 21).

Η βλαστική ανάπτυξη του σιταριού, ολοκληρώνεται με το καλάμωμα του βλαστού και την διόγκωση του στάχους μέσα στον κολεό. Η αναπαραγωγική φάση σηματοδοτείται με το σταμάτημα της παραγωγής φύλλων και την δημιουργία των σταχυδίων. Συνήθως, δημιουργούνται 20 σταχύδια και το τελευταίο είναι τοποθετημένο σε ορθή γωνία σε σχέση με τα άλλα. Μετά από μερικές μέρες, αρχίζει η άνθηση η οποία ξεκινά από τα κεντρικά σταχύδια. Μέσα σε μερικές μέρες η άνθηση επεκτείνεται προς τα πάνω και προς τα κάτω στο στάχυ και ολοκληρώνεται

με την αυτεπικονίαση των ανθέων, σε χρονικό διάστημα 4-10 ημερών, ανάλογα με τη ποικιλία και τις κλιματικές συνθήκες (Bleiholder et al., 2001). Φαινομενικά η ολοκλήρωση της άνθησης συμπίπτει με την μεταβολή του χρώματος των ανθών από πράσινο, σε κίτρινο ή γκρι (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Οι σπόροι που εμφανίζονται, απαιτούν ένα διάστημα 30-60 ημερών για την ολοκλήρωση της ανάπτυξής τους. Κατά το διάστημα αυτό παρατηρείται η συσσώρευση διαφόρων ουσιών στο εσωτερικό τους, και κυρίως αμύλου (Wheeler, 1972). Ακολουθεί η ωρίμανσή τους, η οποία χαρακτηρίζεται από αφυδάτωση των καρπών και το βαθμιαίο θάνατο των φυτών από το λαιμό προς το στάχυ. Στην οικονομική ωρίμανση, που προσδιορίζει το χρόνο συγκομιδής των φυτών, όλο το φυτό είναι ξηρό και εύθραυστο. Ο καρπός είναι σκληρός, ασυμπίεστος και δεν χαράζεται εύκολα. Στην Ελλάδα η συγκομιδή γίνεται με θεριζοαλωνιστικές μηχανές, συνήθως κατά τον Ιούνιο και σε πιο ορεινές περιοχές κατά τον Ιούλιο (Καραμάνος, 1992).

Σημειώνεται ότι, η απόδοση καθώς και η ποιότητα του σιταριού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επάρκεια του εδάφους σε άζωτο (Peltonen, 1995; Horvat et al., 2005). Η πρόσληψη και αξιοποίηση του N από τα φυτά σίτου επηρεάζονται από το περιβάλλον και την ποικιλία, και ως εκ τούτου συμπληρωματικές ποσότητες N μπορεί να χρειαστούν κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου. Σύμφωνα με τον Cui και τους συνεργάτες του (2006), σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα αζώτου, απαιτείται κατά μέσο όρο εφαρμογή 96 kg N ανά εκτάριο, πριν από τη σπορά. Ανάλογα με την σύσταση του εδάφους, μπορεί να απαιτηθεί και προσθήκη φωσφόρου σε συνδυασμό με κάλιο. Στην Ελλάδα, η λίπανση γίνεται με λιπάσματα που περιέχουν άζωτο, φωσφόρο και κάλιο σε αναλογίες 1:1:0 ή 2:1:0 ή 1:2:1 αντίστοιχα για κάθε στοιχείο και ανάλογα με τη σύσταση του εδάφους. Το άζωτο προστίθεται με τη μορφή θειικής αμμωνίας, ο φωσφόρος με τη μορφή πεντοξειδίου του φωσφόρου και το κάλιο με τη μορφή οξειδίου του καλίου (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

1.3.2 Βαμβάκι

1.3.2.1 Γενικά

Το βαμβάκι είναι ένα πολυετές, δικοτυλύδοιο φυτό του γένους *Gossypium* (Malvaceae), το οποίο καλλιεργείται από τις εύκρατες έως τις τροπικές και υποτροπικές περιοχές, από τους προϊστορικούς ήδη χρόνους. Σύμφωνα με ιστορικά δεδομένα, στην Ινδία πριν από 5,5 χιλιοετηρίδες πρωτοκαλλιεργήθηκαν τα διπλοειδή είδη *Gossypium arboreum* και *Gossypium herbaceum*, ενώ κάπως αργότερα, άρχισαν να καλλιεργούνται στον Νέο Κόσμο τα τετραπλοειδή είδη βαμβακιού *Gossypium hirsutum* και *Gossypium barbadense* (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Η επίμονη βελτιωτική προσπάθεια των επιστημόνων, οδήγησε στην ανάπτυξη ποικιλιών που καλλιεργούνται πλέον ως ετήσιες (Wise et al., 2000). Συγκεκριμένα, το *G. hirsutum* είναι το κυρίως καλλιεργούμενο σήμερα είδος, αφού η παραγωγή του αντιπροσωπεύει το 90% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής (Fortucci, 2002).

Η παγκόσμια παραγωγή σε ίνα υπολογίστηκε για το έτος 2004-2005 περίπου σε 24 εκατ. τόνους. Είναι γεγονός ότι παρουσιάστηκε αύξηση την προηγούμενη δεκαετία της τάξης του 11%, με την Κίνα να κρατά τα ινία, κατέχοντας το 28% της παγκόσμιας παραγωγής (Meyer et al., 2005).

Για την Ελλάδα το βαμβάκι αποτελεί το κορυφαίο αγροβιομηχανικό προϊόν και ο ρόλος του είναι σημαντικός τόσο στον γεωργικό τομέα, όσο και στον τομέα της εθνικής οικονομίας. Καλλιεργείται σε μια έκταση η οποία υπερβαίνει τα τέσσερα εκατομμύρια στρέμματα, παρέχοντας απασχόληση και ένα ικανοποιητικό εισόδημα σε πολλές οικογένειες. Η Ελλάδα είναι η πρώτη βαμβακοπαραγωγός χώρα μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, συνεισφέροντας περισσότερο από το 80% της συνολικής παραγωγής της Ένωσης (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Το φυτό του βαμβακιού έχει χαρακτηριστεί ως «λευκός χρυσός», μια και τα προϊόντα και υποπροϊόντα που προκύπτουν από τις ίνες και τα διάφορα μέρη του σπόρου, είναι ποικίλα και οι χρήσεις τους σημαντικές (Brubaker et al., 1999; Fortucci, 2002). Σήμερα το βαμβάκι αποτελεί την κορυφαία ινοπαραγωγική καλλιέργεια παγκοσμίως καθώς η ίνα του είναι η πλέον χρησιμοποιήσιμη από την κλωστοϋφαντουργία και τη βιομηχανία υφασμάτων, παρ' όλη την πίεση που έχει δεχτεί από την εισαγωγή συνθετικών ινών στην αγορά (Singh, 1998). Τα προϊόντα από την επεξεργασία των σπόρων είναι πολυάριθμα, όπως και οι αγορές που απευθύνονται. Κατ' αρχάς, το χνούδι στην επιφάνεια των σπόρων μπορεί να

χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ανθεκτικών υφασμάτων, ιατρικών επιθεμάτων και χαρτιού. Σημαντικές είναι και οι εφαρμογές στην βιομηχανία χημικών από την χρήση νιτρικών ενώσεων της κυτταρίνης, κυρίως για την παραγωγή πλαστικών και εκρηκτικών υλών και την χρήση των εστερικών και αιθερικών ενώσεων στην παραγωγή καλλυντικών και τροφίμων. Τα περισπέρμια προωθούνται στην αγορά ως πηγή φυτικών ινών, ενώ οι πυρήνες, ως πηγή πρωτεΐνης και ελαίου για την παραγωγή ζωικών τροφών. Επίσης, το έλαιο που προκύπτει από την επεξεργασία των πυρήνων των σπόρων, χρησιμοποιείται στην παραγωγή σαπώνων και ως ραφιναρισμένο προϊόν για την παραγωγή μαγειρικών λιπών και προπαρασκευασμένων τροφών (Hussein et al., 2005). Τέλος, η γλυκερίνη που απομονώνεται βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία των εκρηκτικών, τροφίμων, καλλυντικών και φαρμάκων, ενώ τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται στην αδιαβροχοποίηση επιφανειών και στην παραγωγή μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων σκευασμάτων (Gregory and Hernandez, 1999).

1.3.2.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα καλλιεργούμενα είδη βαμβακιού είναι φυτά ετήσια που παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία. Παρακάτω δίνεται μια σύντομη περιγραφή του φυτού με έμφαση στο είδος *G. hirsutum* που, όπως προαναφέρθηκε, είναι το κυρίως καλλιεργούμενο είδος.

Υπόγειο μέρος φυτού

Αποτελείται από μια πασσαλώδη ρίζα, η οποία μερικές ημέρες από τη βλάστηση και σε βάθος περίπου 15 cm αρχίζει να αναπτύσσει πολλές δευτερεύουσες ρίζες, οι οποίες διακλαδίζονται περαιτέρω. Το βάθος που μπορεί να φτάσει είναι μέχρι 2 m. Η διάμετρος της κύριας ρίζας μέχρι τα 30 cm, είναι ίση με αυτή του κυρίου στελέχους του φυτού, από τα 30-60 cm μικραίνει πολύ και γίνεται όμοια με τις δευτερεύουσες ρίζες και κάτω από τα 60 cm περιορίζεται σε περίπου 1,5 mm. Το κυρίως ριζόστρωμα του φυτού βρίσκεται συνήθως σε βάθος 40-60 cm και μπορεί να φτάσει πλευρικός σε απόσταση έως 120 cm από την κύρια ρίζα (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Υπέργειο μέρος φυτού

Το υπέργειο μέρος του φυτού αποτελείται από το κύριο στέλεχος και τους πλευρικούς κλάδους. Το ύψος του φυτού κυμαίνεται συνήθως από 0,6 - 1,8 m, αναλόγως της ποικιλίας, των συνθηκών του περιβάλλοντος και της καλλιεργητικής τεχνικής (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Το κύριο στέλεχος είναι κυλινδρικό, κοίλο εσωτερικά και γεμάτο εντεριώνη. Όταν το φυτό είναι νεαρό, το χρώμα του είναι πράσινο, αργότερα ο φλοιός σχίζεται, σχηματίζεται φελλώδες στρώμα και το χρώμα γίνεται καστανό, όπως και στους πλευρικούς κλάδους ([http 22](#)).

Κατά μήκος του κεντρικού στελέχους και συγκεκριμένα από τους κόμβους του βλαστού, εκφύονται φύλλα στη μασχάλη των οποίων υπάρχουν οι καταβολές δύο οφθαλμών, του κυρίου μασχαλιαίου και του πλευρικού. Από τους οφθαλμούς αυτούς αναπτύσσονται μόνο φυλλοφόροι (μονοπόδια), φυλλοφόροι και ανθοφόροι, ή μόνο ανθοφόροι (συμπόδια) πλευρικοί βλαστοί. Κατά κανόνα, στους πρώτους 4-5 κόμβους αναπτύσσονται μόνο οι κύριοι μασχαλιαίοι οφθαλμοί και δίνουν γένεση σε φυλλοφόρους βλαστούς, που δεν μπορούν να παράγουν άνθη, αν δεν υποστούν νέα διακλάδωση, ενώ οι πλευρικοί και οι μασχαλιαίοι οφθαλμοί που βρίσκονται στους επόμενους κόμβους, παράγουν ανθοφόρους βλαστούς. Ο αριθμός των κόμβων που δίνει μονοποδιακούς πλευρικούς κλάδους, εξαρτάται κυρίως από τους παράγοντες του περιβάλλοντος και τις αποστάσεις μεταξύ των φυτών (Oosterhuius and Jernstedt, 1999; Hanan and Hearn, 2003).

Τα φύλλα παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ως προς το μέγεθος, το σχήμα, την υφή και άλλα χαρακτηριστικά ακόμη και στο ίδιο το φυτό. Φυσικά, οι διαφορές αυτές είναι πιο έντονες μεταξύ των διαφόρων ειδών και ποικιλιών (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Γενικά, τα φύλλα αποτελούνται από το έλασμα και τον μίσχο, και συνήθως φέρουν και δύο μικρά παράφυλλα. Το έλασμα έχει πλάτος 10 - 15 cm και είναι τρίλοβο έως πεντάλοβο, με έντονες όμως διαφορές ως προς το σχήμα των λοβών, τέτοιες ώστε τα φύλλα να φαίνονται από σχεδόν ακέραια έως πολύ σχιστά. Ο μίσχος έχει μήκος όσο περίπου και το έλασμα και παρόμοια ανατομική κατασκευή. Τέλος, το χρώμα των φύλλων ποικίλλει από ανοικτό έως πολύ σκούρο πράσινο ([http 23](#)).

Οι ανθοφόροι οφθαλμοί που εξελίσσονται σε άνθη, ονομάζονται κτένια. Τα μέρη του άνθους από μέσα προς τα έξω, είναι τα εξής:

- 1) Τρία βράκτια φύλλα, που περικλείουν το κέντρο της ανθοφόρου καταβολής και τα οποία μπορεί να μείνουν ελεύθερα ή να ενώνονται μεταξύ τους, ανάλογα με τον τύπο του βαμβακιού. Τα βράκτια είναι ακέραια ή καταλήγουν σε μυτερά δόντια.
- 2) Κάλυκας, που αποτελείται από πέντε βραχέα σέπαλα ενωμένα, ώστε να σχηματίζουν ένα σφικτό κύπελλο στη βάση της στεφάνης, ο οποίος παραμένει στο αναπτυγμένο καρύδι (καρπός).

3) Στεφάνη, η οποία αποτελείται από πέντε μεγάλα πέταλα ενωμένα στη βάση τους, χρώματος άσπρου ή ωχρού. Το βράδυ της ίδιας ημέρας που άνθησε το άνθος, τα πέταλά του κλείνουν και γίνονται ροζ, την επόμενη γίνονται κόκκινα και την τρίτη μέρα συνήθως πέφτουν μαζί με τους στήμονες και το επάνω μέρος του υπέρου.

4) Στήμονες που είναι πολυάριθμοι, τοποθετημένοι σε δέκα κατακόρυφες σειρές, περιβάλλουν εντελώς τον στύλο και φέρουν δίχωρους ανθήρες, οι οποίοι ελευθερώνουν μεγάλους γυρεοκόκκους με μικρά αγκάθια στην επιφάνεια.

5) Ύπερος, ο οποίος αποτελείται από πολύχωρη ωοθήκη, τον στύλο και το στίγμα. Ο ύπερος αποτελείται από 2-6 καρπόφυλλα, όσοι και οι χώροι της ωοθήκης, που ονομάζονται λοβοί. Κάθε λοβός περιλαμβάνει 8-12 ωάρια. Ο στύλος έχει διάφορο μήκος και το στίγμα σχίζεται σε τόσους λοβούς όσα είναι τα καρπόφυλλα (Beasley, 1975; [http 23](#), [http 24](#)).

Μετά από αυτογονιμοποίηση, το άνθος εξελίσσεται σε καρπό, που είναι κάψα και ο οποίος στην περίπτωση του βαμβακιού ονομάζεται καρύδι. Το σχήμα του καρυδιού διαφέρει σε μεγάλο βαθμό, ακόμη και μέσα στο ίδιο είδος. Μπορεί να είναι σφαιρικό, ωοειδές, κωνικό, επίμηκες κ.ά. Επίσης, το βάρος του καρυδιού παραλλάσει, αναλόγως της ποικιλίας και των εξωτερικών συνθηκών και κυμαίνεται συνήθως από 3-10 g (Hanan and Hearn, 2003).

Κατά την ωρίμανση του καρυδιού, σχίζονται τα καρπόφυλλα στα σημεία συρραφής τους και κατά το άνοιγμα προβάλλει προς τα έξω το προϊόν, που αποτελείται από σπόρους και ίνες ([http 25](#)).

Ο σπόρος του βαμβακιού είναι μια ωοειδής, οξύληκτη, σκουρόχρωμη δομή που αποτελείται από το περισπέρμιο, το έμβρυο και δύο αναδιπλωμένες κοτυληδόνες οι οποίες περιέχουν αποθησαυριστικές ουσίες. Το μήκος του κυμαίνεται από 6 έως 12 mm και το βάρος του από 0,1 έως 0,13 g. Εξωτερικά, περιβάλλεται από ίνες και συνήθως από χνούδι (κοντές ίνες) (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Η κάθε ίνα σχηματίζεται από ένα κύτταρο της επιδερμίδας του σπόρου (Gou et al., 2007). Οι ίνες αποκτούν το τελικό τους μήκος σε περίπου 20 ημέρες από την άνθηση. Ο χρόνος επηρεάζεται από την ποικιλία, την εποχή ανθήσεως και τις συνθήκες του περιβάλλοντος (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002). Το τελικό μήκος της ίνας, αποτελεί βασικό ποιοτικό χαρακτηριστικό και κυμαίνεται από 15 - 50 mm, αναλόγως του είδους και της ποικιλίας. Το μήκος επηρεάζεται ως ένα βαθμό από παράγοντες του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα από την έλλειψη νερού στην περίοδο αναπτύξεως της ίνας, όμως περισσότερο είναι χαρακτηριστικό της εκάστου ποικιλίας.

Επίσης, η λευκή και λεπτή ίνα είναι ιδιαίτερα επιθυμητή για την κλωστοβιομηχανία (Basra and Malik, 1984; Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

1.3.2.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου

Η αύξηση και η ανάπτυξη του βαμβακιού περιλαμβάνει διάφορα στάδια πολλά από τα οποία αλληλοεπικαλύπτονται χρονικά. Για πρακτικούς λόγους τα στάδια αυτά διαχωρίζονται σε: 1) φύτευμα, 2) βλαστική αύξηση και ανάπτυξη, 3) αναπαραγωγική αύξηση και ανάπτυξη, 4) περίοδος ωρίμανσης καρυδιών (OGTR, 2002).

Η βλάστηση αρχίζει με την είσοδο της υγρασίας στο έμβρυο και την απορρόφηση οξυγόνου. Ο σπόρος διογκώνεται καθώς απορροφάται το νερό, με αποτέλεσμα το κάλυμμα του σπόρου να αποσπάται. Υπό ιδανικές συνθήκες, το ριζίδιο αναδύεται μέσα σε διάστημα 2-3 ημερών. Το ριζίδιο θα δημιουργήσει την κεντρική ρίζα, ενώ η υποκοτύλη (τμήμα μεταξύ ριζιδίου και κοτυληδόνων) αναπτύσσεται ταχύτατα, συστρέφεται κατά 180° και σχηματίζει το «υποκοτυλιακό άγκιστρο». Καθώς η επιμήκυνση της υποκοτύλης συνεχίζεται, η επικοτύλη και οι κοτυληδόνες βγαίνουν στην επιφάνεια του εδάφους, όπου πραγματοποιείται και το άνοιγμα των τελευταίων. Με την έκθεση στο φως, οι κοτυληδόνες πρασινίζουν λόγω της χλωροφύλλης και γίνονται φωτοσυνθετικά ενεργές (Beasley, 1975).

Η βλάστηση του σπόρου επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση οξυγόνου και η υγρασία είναι σε υψηλά επίπεδα και η θερμοκρασία του εδάφους ξεπερνά τους 18 °C. Υπό ιδανικές συνθήκες, τα φυτάρια θα γίνουν ορατά στην επιφάνεια του εδάφους μέσα σε 5 - 10 ημέρες (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Η βλάστηση των φυταρίων είναι βραδεία αμέσως μετά το φύτευμα και μέχρι την εμφάνιση των 4 - 5 μόνιμων φύλλων, ενώ στην περίοδο αυτή το φυτό αναπτύσσει ταχύτατα το ριζικό του σύστημα. Περίπου ένα μήνα μετά τη σπορά το φυτό παραμένει χωρίς διακλαδώσεις και έχει 4 - 5 μεσογονάτια διαστήματα με αντίστοιχα φύλλα. Τις επόμενες τέσσερις εβδομάδες η αύξηση επιταχύνεται, ώστε περίπου 65 ημέρες μετά την σπορά το φυτό έχει 9 - 10 κόμβους και 5 - 6 συμποδιακούς κλάδους (Oosterhuis and Jernstedt, 1999).

Για την εμφάνιση του πρώτου χτενιού, κάτω από της ελληνικές συνθήκες, απαιτούνται συνήθως 40 - 45 ημέρες από το φύτευμα, ενώ από την εμφάνιση του πρώτου χτενιού μέχρι την άνθιση, απαιτούνται συνήθως 21 - 23 ημέρες. Μετά την έναρξη της ανθοφορίας, ο ρυθμός ανθοφορίας επιταχύνεται καθημερινώς, με μέγιστο

για τις συνθήκες της χώρας μας, περί τα τέλη Ιουλίου. Η ανθοφορία ενδιαφέρει για όσο χρονικό διάστημα υπάρχει δυνατότητα, τα άνθη να προλάβουν να μετατραπούν σε ώριμα καρύδια. Η περίοδος ωριμάνσεως των καρυδιών συνήθως κυμαίνεται από 45 έως 65 ημέρες από την ημερομηνία ανθήσεως, εξαρτώμενη πάντα από τις επικρατούσες συνθήκες (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

Έχει βρεθεί ότι, η ελάχιστη θερμοκρασία εδάφους για τη βλαστική ανάπτυξη του φυτού είναι 15 °C, ενώ με θερμοκρασίες αέρος χαμηλότερες από 10 - 12 °C σταματά η ανάπτυξη των καρυδιών (Kakani et al., 2005). Η άριστη θερμοκρασία για το φύτρωμα αλλά και τα μετέπειτα στάδια του φυτού είναι 33 °C (Reddy et al., 1992).

Επίσης, η εδαφική υγρασία είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη του φυτού. Για άριστες αποδόσεις βαμβακόφυτων απαιτούνται τουλάχιστον 500 mm ύψος νερού, από τα οποία τα 175 - 200 mm να πέφτουν κατά την περίοδο της καρποφορίας. Βροχές κατά την εποχή της συγκομιδής, δυσχεραίνουν την ωρίμανση των όψιμων καρυδιών και τη συλλογή του βαμβακιού, ενώ παράλληλα υποβαθμίζουν και την ποιότητα του προϊόντος (Mahaffey et al., 2000).

Όσον αναφορά το έδαφος, το βαμβάκι δεν έχει μεγάλες απαιτήσεις. Ωστόσο, τα καλύτερα εδάφη θεωρούνται τα μέσης σύστασης, με επαρκή στράγγιση και αερισμό, με μεγάλη υδατοικανότητα και pH μεταξύ 7 και 8. Οι απαιτήσεις για N, P και K (Πίνακας 1.3.2.3.1) δεν είναι πολύ μεγάλες καθώς το 70% από την ξηρά ουσία του φυτού επιστρέφει στο έδαφος μετά την συλλογή του προϊόντος (Κουκουλάκης και Παπαδόπουλος, 2001; [http 26](#)).

Πίνακας 1.3.2.3.1: Απαιτήσεις του βαμβακιού σε θρεπτικά στοιχεία για απόδοση 300 κιλών /στρέμμα (Κουκουλάκης και Παπαδόπουλος, 2001; [http 26](#)).

Στοιχείο	kg/στρ.	Περίοδος Εφαρμογής
Άζωτο	13,80	Η μισή περίπου ποσότητα συνίσταται να εφαρμόζεται στη σπορά (κατά προτίμηση γραμμικά). Η υπόλοιπη ποσότητα τον Ιούνιο, ώστε να είναι κοντά στην εποχή των μεγάλων απαιτήσεων, που είναι από τις αρχές Αυγούστου και μετά, όταν το βαμβάκι καταναλώνει το 70% περίπου του αζώτου, φωσφόρου και καλίου.
Φώσφορος	8,50	
Κάλιο	18,50	

1.3.3 Αραβόσιτος

1.3.3.1 Γενικά

Ο αραβόσιτος (*Zea mays L.*) είναι ένα δημητριακό της οικογένειας των Αγρωστωδών (Gramineae), το οποίο καλλιεργείται ευρέως τόσο για ανθρώπινη κατανάλωση όσο και για ζωοτροφή. Η μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο καταγράφεται στις Η.Π.Α. και ανέρχεται στα 285 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Ακολουθούν η Κίνα, η Βραζιλία και το Μεξικό. Στην Ελλάδα καλλιεργείται κυρίως στη Μακεδονία, Ήπειρο, Θεσσαλία, Στερεά Ελλάδα και Πελοπόννησο. Τα τελευταία χρόνια, η συνολική ετήσια παραγωγή σημείωσε εντυπωσιακή αύξηση, φτάνοντας το 1,5 εκατομμύριο τόνους. Παρόλα αυτά, η χώρα μας εξακολουθεί να εισάγει μεγάλες ποσότητες καρπού αραβοσίτου από το εξωτερικό, για την κάλυψη των αναγκών της κτηνοτροφίας (<http> 27).

Ο καρπός του αραβοσίτου, αποτελεί βασική πηγή διατροφής σε πολλές χώρες, παρόλο που η θρεπτική του αξία, είναι μικρότερη απ' ότι των άλλων σιτηρών. Συγκεκριμένα, από τον καρπό παράγεται ψωμί, ενώ το άμυλο του αραβοσίτου χρησιμοποιείται στην ζαχαροπλαστική και στην αλλαντοποιΐα. Επίσης, για ανθρώπινη κατανάλωση χρησιμοποιείται και το λάδι του αραβοσίτου, γνωστό ως αραβοσιτέλαιο. Από τον καρπό του αραβοσίτου, με κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να προέλθει και αλκοόλη βιομηχανικής χρήσης. Εκτός από τον καρπό, χρήσιμα είναι και τα μη εδώδιμα μέρη του φυτού. Για παράδειγμα, από τον βλαστό παράγεται χαρτί. Οι σπάδικες του φυτού μετά από απομάκρυνση των σπόρων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμη ύλη καθώς και στην παραγωγή διαφόρων διαλυτών, χρήσιμων στη βιομηχανία. Τέλος, τα υπολείμματα από την κατεργασία του αραβοσίτου, αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές βιομάζας (<http> 28).

1.3.3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Υπόγειο μέρος φυτού

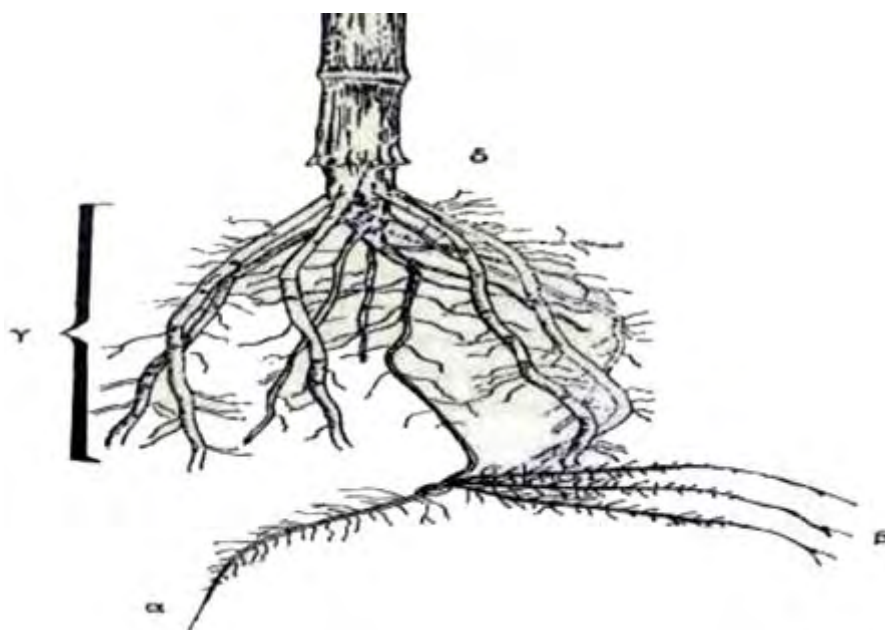
Το ριζικό σύστημα του αραβοσίτου, αποτελείται από 3 κατηγορίες ριζών, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.3.3.2.1.

α. Τις εμβρυακές, που διακρίνονται στην πρωτογενή εμβρυακή ρίζα και στις δευτερογενείς εμβρυακές ρίζες. Σκοπό έχουν την θρέψη του φυτού με νερό και ανόργανα άλατα κυρίως στα πρώτα στάδια ανάπτυξης. Οι εμβρυακές ρίζες είναι

δυνατόν να παραμείνουν ενεργές σ' όλη τη ζωή του φυτού και να φθάσουν μέχρι 1.5 μέτρα βάθος.

β. Τις μόνιμες ρίζες, οι οποίες εκφύονται αμέσως κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και αποτελούν την κυρίως μάζα του ριζικού συστήματος. Η ανάπτυξή τους χαρακτηρίζεται από την τάση να προχωρούν οριζόντια, συνήθως μέχρι μια απόσταση 30-60 εκατοστά από το στέλεχος και κατόπιν να κάμπτονται κατακόρυφα και να εισχωρούν στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους.

γ. Τις εναέριες ρίζες, οι οποίες εκφύονται από τους πρώτους 2 - 3 κόμβους πάνω από την επιφάνεια του εδάφους, κατά το τέλος της βλαστικής ανάπτυξης του φυτού. Είναι δυνατόν να εισχωρήσουν στο έδαφος και τότε αποκτούν την λειτουργικότητα κανονικών ριζών, στηρίζοντας ταυτόχρονα και το φυτό (Kling and Edmeades, 1997; Dale, 2003; Hochholdinger et al., 2004).



Εικόνα 1.3.3.2.1: Τύποι ριζών καλαμποκιού: α. Πρωτογενής εμβρυακή, β. Δευτερογενείς εμβρυακές, γ. Μόνιμες, δ. Εναέριες.

Γενικότερα, η μορφή του ριζικού συστήματος του αραβοσίτου στο σύνολό της είναι θυσανώδης, με πτωχές διακλαδώσεις. Το κυρίως ριζικό σύστημα βρίσκεται σε βάθος μέχρι 75 εκατοστά, με μεγάλη συγκέντρωση στα επιφανειακά στρώματα. Η

ανάπτυξή του στα πρώτα στάδια είναι ταχύτερη και φτάνει τα 20 εκατ. όταν το φυτό έχει ύψος μόλις 10 εκατοστά. Από πλευράς υψούς, η ριζόσφαιρα είναι ξυλώδης, πράγμα το οποίο δυσχεραίνει την κατεργασία του εδάφους για τα φυτά που θα ακολουθήσουν τον αραβόσιτο στην αμειψισπορά (Καραμάνος, 1994).

Υπέργειο μέρος φυτού

Το υπέργειο μέρος του φυτού αποτελείται από τον βλαστό, τα φύλλα και το αναπαραγωγικό σύστημα, με την άρρενα και θήλυ ταξιανθία.

Ο βλαστός του αραβοσίτου είναι κάλαμος συμπαγής, πλήρης εντεριώνης, κυλινδρικής διατομής με πλάγια επιμήκη αύλακα και φέρει συνήθως 8 - 21 μεσογονάτια διαστήματα. Τα χαρακτηριστικά αυτά του βλαστού σε συνδυασμό με τις εναέριες ρίζες, προσδίδουν στο φυτό αντοχή στο πλάγιασμα, ιδιότητα απαραίτητη εάν ληφθεί υπόψη ότι το ύψος του μπορεί να υπερβεί σε ορισμένους γενοτύπους τα 4m και στις πιο συνηθισμένες περιπτώσεις τα 2 – 2.5 m. Κάθε κόμβος του βλαστού, με εξαίρεση τον υψηλότερο, φέρει την καταβολή ενός οφθαλμού, ενώ οι κατώτεροι φέρουν και τις καταβολές των εναέριων ριζών. Οι οφθαλμοί που είναι στο έδαφος δημιουργούν τα αδέλφια ενώ οι υπέργειοι είναι ανθοφόροι και εξελισσόμενοι μπορούν να παράγουν σπάδικα ή σπάδικες (Καραμάνος, 1994).

Τα φύλλα του αραβοσίτου αναπτύσσονται ανά ένα σε κάθε κόμβο και ο αριθμός τους εξαρτάται από την πρωιμότητα του υβριδίου. Συνήθως οι πρώιμες ποικιλίες έχουν 9 - 10, οι μέσης πρωιμότητας 17 - 21 και οι όψιμες περισσότερα από 40 φύλλα. Κάθε φύλλο αποτελείται από ένα ισχυρό κολεό που περιβάλλει το μεσογονάτιο μέχρι τον αμέσως επόμενο κόμβο, ένα λογχοειδές έλασμα και τη γλωσσίδα (Scanlon et al, 2000).

Το έλασμα, όπως σε όλα τα αγροστώδη, είναι παραλληλόνευρο με πολύ ανεπτυγμένο κεντρικό νεύρο. Το πλάτος του κυμαίνεται μεταξύ 8 - 13 cm. Ανατομικά το έλασμα αποτελείται από την επάνω και την κάτω επιδερμίδα και το μεσόφυλλο. Στην επάνω επιδερμίδα υπάρχουν τρίχες, με αποτέλεσμα αυτή να είναι τραχύτερη από την κάτω και χνοώδης. Το χρώμα ενός υγιούς φύλλου είναι πράσινο στη βάση και στη κορυφή ενώ σε μερικές ποικιλίες υπάρχει κυανό-πορφυρός μεταχρωματισμός, που αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της κάθε ποικιλίας (Juarez et al., 2004).

Στο άκρο του βλαστού αναπτύσσεται η αρσενική ταξιανθία του αραβοσίτου, η οποία είναι φόβη. Κάθε φόβη, αποτελείται από ένα κεντρικό άξονα, στον οποίο

διατάσσονται ελικοειδώς πολλοί πλευρικοί κλώνοι (Vollbrecht et al., 2005). Κατά μήκος τόσο των πλευρικών κλώνων όσο και του κεντρικού άξονα, εκφύονται τα σταχύδια, κυρίως κατά ζεύγη. Κάθε σταχύδιο περιέχει δύο άνθη, καθένα από τα οποία περικλείει τρεις στήμονες. Η γύρη που παράγεται από τους στήμονες μπορεί να φτάσει σε απόσταση 400 - 500 μέτρων με την βοήθεια του ανέμου και να γονιμοποιήσει το φυτό (Καραμάνος, 1994).

Στο μέσο περίπου του βλαστού αναπτύσσεται μία ή περισσότερες θηλυκές ταξιανθίες, οι σπάδικες, οι οποίοι αναπτύσσονται πλευρικά επάνω σε βραχείς διακλαδώσεις του κεντρικού στελέχους (Vollbrecht et al., 2005). Μετά τη γονιμοποίηση, σε κάθε σπάδικα παράγονται καρποί (σπόροι). Οι καρποί είναι τοποθετημένοι σε σειρές κατά μήκος του σπάδικα. Ο αριθμός των σειρών και το σχήμα του καρπού (κωνικό ή κυλινδρικό) αποτελούν χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας. Επίσης, ο καρπός του αραβοσίτου μπορεί να είναι σκληρός, αυλακωτός, αλευρώδης και γλυκός, ανάλογα με την ποικιλία (Καραμάνος, 1994).

1.3.3.3 Αύξηση, ανάπτυξη, στάδια του βιολογικού κύκλου

Η σπορά του αραβοσίτου γίνεται όταν η θερμοκρασία εδάφους είναι μεγαλύτερη από 10 βαθμούς Κελσίου (Bollero et al., 1994). Το βάθος σποράς εξαρτάται από την θερμοκρασία και υγρασία του εδάφους και την μηχανική του σύσταση. Γενικά ένα βάθος σποράς από 3-5 εκατοστά θεωρείται πολύ καλό (Gupta et al., 1987; Dale, 2003).

Όταν ο σπόρος του αραβοσίτου βρεθεί υπό ευνοϊκές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και αερισμού, αρχίζει τη γνωστή πορεία των μορφολογικών και βιοχημικών μεταβολών που είναι γνωστή ως βλάστηση του σπόρου. Το ριζίδιο διογκώνεται, εξέρχεται από το σπόρο, και η πρωτογενής εμβρυακή ρίζα δημιουργείται. Ακολουθεί η ανάπτυξη των δευτερογενών εμβρυακών ριζών, καθώς και η έξοδος του μεσοκοτυλίου από το έδαφος (Dale, 2003). Το πρώτο φύλλο, το οποίο περιβάλλει και το δεύτερο, εμφανίζεται. Τα επόμενα φύλλα ακολουθούν και εκδιπλώνονται με ρυθμό ενός κάθε τρεις ημέρες, όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές. Σε μια εβδομάδα περίπου από την ανάδυση, το φυτάριο έχει τα δύο πρώτα φύλλα τελείως ανεπτυγμένα και είναι σχεδόν αυτοδύναμο αφού μπορεί ήδη να φωτοσυνθέτει (Vinocur and Ritchie, 2001).

Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ σποράς και φυτρώματος, εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και αερισμού του εδάφους, που επικρατούν.

Έδαφος ιδεώδες για την καλλιέργεια του αραβοσίτου, θεωρείται το βαθύ, μέσης σύστασης, ελαφρά όξινο μέχρι ουδέτερο, με καλή στράγγιση και μεγάλη ικανότητα συγκρατήσεως νερού. Κάτω από ευνοϊκές συνθήκες υγρασίας και αερισμού του εδάφους, τον καθοριστικό ρόλο στην ταχύτητα βλαστήσεως του σπόρου παίζει η θερμοκρασία (Καραμάνος, 1994). Ο αραβόσιτος σπάνια βλαστάνει σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 10 °C. Η άριστη θερμοκρασία εδάφους για βλάστηση είναι 20 °C, οπότε η ανάδυση πραγματοποιείται σε διάστημα 4 - 6 ημερών από τη σπορά (Nielsen, 2010).

Περίπου τρεις εβδομάδες από το φύτευμα, τα φυτά έχουν ύψος 35 - 45 cm και έχουν αναπτύξει μόλις 8 - 10 φύλλα. Ο μεγάλος ρυθμός βλαστικής αναπτύξεως των φυτών, που χαρακτηρίζεται από έντονη επιμήκυνση των μεσογονατίων και ταχεία εμφάνιση και ανάπτυξη των φύλλων, αρχίζει μετά το πέρας των τριών πρώτων εβδομάδων και μέχρι την εμφάνιση της αρσενικής ταξιανθίας. Στο διάστημα αυτό η φυλλική επιφάνεια αυξάνει κατά 5 - 10 φορές και το μήκος του στελέχους κατά 50 - 100 φορές (Nielsen, 2007).

Η περίοδος που προηγείται της ανθήσεως, τόσο της φόβης όσο και του σπάδικα, χαρακτηρίζεται από έντονη μεταβολική δραστηριότητα και επομένως το φυτό παρουσιάζει αυξημένες απαιτήσεις σε άζωτο (Πίνακας 1.3.3.3.1). Επίσης, η επάρκεια εδαφικού νερού και η ένταση φωτισμού παίζουν σημαντικό ρόλο. Έχει βρεθεί ότι απαιτούνται περίπου 375 - 400 mm βροχής κατά τη διάρκεια αυτής της καλλιεργητικής περιόδου (Lamm and Kheira, 2009). Πιθανή έλλειψη υγρασίας ή θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος κατά την περίοδο αυτή, θα επηρεάσει αρνητικά το σχηματισμό του σπάδικα, μειώνοντας το μέγεθός του και τον αριθμό των σπόρων που θα μπορέσει να αναπτύξει. Επιπλέον, είναι πολύ πιθανή μια καθυστέρηση της αναπτύξεως του σπάδικα σε σχέση με τη φόβη, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της εξόδου των στύλων, γεγονός που μπορεί να καταλήξει σε ατελή επικονίαση (Payero et al., 2006).

Ο βιολογικός κύκλος του αραβόσιτου, ολοκληρώνεται με την φυσιολογική ωρίμανση των σπόρων του. Ο σπόρος είναι ώριμος, όταν σταματήσει η αύξηση του ξηρού του βάρους, οπότε η υγρασία του είναι περίπου 29 - 40%. Ακριβέστερα, ένας σπάδικας είναι ώριμος όταν το 75% των σπόρων του είναι φυσιολογικά ώριμο. Έχει υπολογιστεί ότι ο χρόνος που μεσολαβεί από την γονιμοποίηση μέχρι την ωρίμανση των σπαδικών, κυμαίνεται μεταξύ 50 - 63 ημερών. Το διάστημα αυτό είναι περίπου σταθερό για τα διάφορα υβρίδια (<http> 29).

Πίνακας 1.3.3.3.1: Απαιτήσεις του αραβοσίτου σε θρεπτικά στοιχεία για απόδοση 1250 κιλών καρπού /στρέμμα (Κουκουλάκης και Παπαδόπουλος, 2001; <http> 30).

Στοιχείο	kg/στρ.	Περίοδος Εφαρμογής
Άζωτο	20-25	Συστήνεται το μισό της ποσότητας αυτής να χορηγείται σε αμμωνιακή μορφή κατά τη σπορά και το υπόλοιπο σε νιτρική μορφή όταν τα φυτά έχουν ύψος 50-60 cm.
Φώσφορος	0-8	Χορηγείται κατά τη σπορά.
Κάλιο	14	Εφαρμογή μόνο στην περίπτωση που αποδειχθεί έλλειψή του, μετά από ανάλυση εδάφους. Συνήθως τα εδάφη στη χώρα μας έχουν επαρκή ποσότητα Καλίου, εκτός των οργανικών.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Γενικά

Η παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε κατά τα έτη 2009 – 2014, και περιελάμβανε πειράματα τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο.

Συγκεκριμένα, στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στερεών υλικών (γκαιτίτης, σύστημα I και σύστημα II) με πρώτες ύλες ορυκτά (ζεόλιθος, μπεντονίτης) και οξείδια Fe. Σε πειράματα προσρόφησης, αξιολογήθηκε η ικανότητα των πρώτων υλών καθώς και των παρασκευασθέντων υλικών, να προσροφούν ιόντα φωσφόρου, καδμίου και μολύβδου, σε υδατικά διαλύματα.

Στο θερμοκήπιο, μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης των ανωτέρω υλικών, ως βελτιωτικά εδάφους ρυπασμένου με φώσφορο, κάδμιο ή μόλυβδο, με παράλληλη διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης του εδάφους στην καλλιέργεια φυτών όπως, το σιτάρι (*Triticum durum*), το βαμβάκι (*Gossypium hirsutum*) και ο αραβόσιτος (*Zea mays*). Σε επιπρόσθετα πειράματα, αξιολογήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην προσρόφησή τους από τα ορυκτά ζεόλιθος και μπεντονίτης, καθώς και στη βιοδιαθεσιμότητά τους, για πρόσληψη από τα φυτά σιταριού.

2.2 Πειράματα στο εργαστήριο

2.2.1 Παρασκευή Υλικών Προσρόφησης

Τα υλικά προσρόφησης τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα, ήταν μεταξύ άλλων ο ζεόλιθος (Z) και ο μπεντονίτης (B), δύο ορυκτά που υπάρχουν σε αφθονία στον Ελλαδικό χώρο. Και τα δύο προμηθεύτηκαν από εξωτερικό συνεργάτη του Εργαστηρίου Εδαφολογίας (Εταιρεία S & B), για τις ανάγκες της μελέτης. Το πρώτο είχε χρώμα στις αποχρώσεις του γκρι-γαλάζιου, το δεύτερο είχε χρώμα λευκό, ενώ η μορφή και των δύο προσεγγιζόταν από τη μορφή της πούδρας. Επιπρόσθετα, ο μπεντονίτης είχε ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ίση με 0,81 cmol_c kg⁻¹ και ειδική επιφάνεια ίση με 45,7 m²/g. Ο ζεόλιθος είχε ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ίση με 2,35 cmol_c kg⁻¹, ειδική επιφάνεια ίση με 31,0 m²/g και μέσο μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 2 mm.

Στη συνέχεια, με πρώτες ύλες τα παραπάνω ορυκτά καθώς και οξείδια του σιδήρου, παρασκευάστηκαν νέα υλικά με περισσότερο βελτιωμένες τις

προσροφητικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε το υλικό γκαιτίτης (G) από συστήματα Fe^{3+} , σύμφωνα με την μέθοδο των Cornell και Schwertmann (1996). Επίσης, παρασκευάστηκαν τα μικτά συστήματα οξειδίων Fe και αργίλλοπυριτικών ορυκτών, σύστημα I και σύστημα II, σύμφωνα με την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε από τον Ioannou et al., το 2009. Αναλυτικά, η μέθοδος παρασκευής αυτών των υλικών παρουσιάζεται παρακάτω.

Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα Fe^{3+}

Αρχικά, για την παρασκευή του γκαιτίτη, παρασκευάζονται τα παρακάτω διαλύματα:

Διάλυμα 1 M νιτρικού σιδήρου [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπασταγμένο νερό.

Διάλυμα 5 M υδροξειδίου του καλίου (KOH).

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90mL από το διάλυμα B. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό και αφήνεται στους 70 °C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια, το ίζημα αυτό διηθείται και ξεπλένεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

Παρασκευή Συστήματος I (Σ I)

Για την παρασκευή του συστήματος I, ζυγίζονται 20g κλινοπτιλόλιθου τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου μαζί με 50 mL διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M και 90 mL διαλύματος KOH 5 M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό και πωματίζεται. Το σύστημα αφήνεται στους 70 °C για 7 ημέρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40 °C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο.

Παρασκευή Συστήματος II (Σ II)

Για την παρασκευή του Συστήματος II, προστίθενται σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου, 50 mL διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90 mL διαλύματος KOH . Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό, πωματίζεται και το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 60 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, η φιάλη απομακρύνεται από τον φούρνο, αφαιρούνται 50 mL από το υπερκείμενο και προστίθενται 20 g κλινοπτιλόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 5 ημέρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για δύο μέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40°C . Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.2.2 Πείραμα προσρόφησης φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα

Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν η μελέτη της προσρόφησης του φωσφόρου από τα υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, και από τα συστήματα I και II. Η διαδικασία του πειράματος που ακολουθήθηκε είχε ως εξής:

Ζυγίστηκαν 0,2 g από τα παραπάνω υλικά, και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν με σιφόνιο πληρώσεως 0.2, 1, 1.5, 2, 10 και 60 mL από το διάλυμα των $10\text{ mg L}^{-1}\text{ P}$ και 10, 15, 20 και 27 mL από το διάλυμα των $100\text{ mg L}^{-1}\text{ P}$ (της ένωσης KH_2PO_4) και τα φιαλίδια συμπληρώθηκαν με απεσταγμένο νερό. Οπότε, οι συγκεντρώσεις φωσφόρου οι οποίες προέκυψαν, ήταν: 0.02, 0.1, 0.15, 0.2, 1, 6, 10, 15, 20 και $27\text{ }\mu\text{gP/mL}$. Ακολούθησε ανάδευση των φιαλιδίων για 48h. Μετά το πέρας των 48 ωρών, τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 12h προκειμένου να ισορροπήσουν. Μετά το διάστημα αυτό τα δείγματα διηθήθηκαν και προσδιορίστηκε η προσρόφηση φωσφόρου από τα υπό μελέτη υλικά, με τη μέθοδο του σχηματισμού φωσφορομολυβδαινικού συμπλόκου και αναγωγή του με ασκορβικό οξύ, όπως περιγράφεται από τους Olsen και Sommers (1982). Η μέθοδος αυτή απαιτεί δύο στάδια, τα οποία αναλύονται παρακάτω. Πρώτον, την ανάπτυξη χρώματος στο διήθημα και δεύτερον, την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης με στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του P στο διήθημα.

Στον Πίνακα 2.2.2.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, προκειμένου να προσδιοριστεί η προσρόφηση του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα, στο ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη και στα συστήματα I και II.

Πίνακας 2.2.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης

Μεταχείριση	Συγκέντρωση φωσφόρου	Υλικά προσρόφησης					Αριθμός επαναλήψεων
		Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	Γκαιτίτης	Σύστημα I	Σύστημα II	
A		x	-	-	-	-	4
B	0,2 mL από το	-	x	-	-	-	4
C	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
D	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
E		-	-	-	-	x	4
F		x	-	-	-	-	4
G	1 mL από το	-	x	-	-	-	4
H	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
I	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
J		-	-	-	-	x	4
K		x	-	-	-	-	4
L	1,5 mL από το	-	x	-	-	-	4
M	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
N	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
O		-	-	-	-	x	4
P		x	-	-	-	-	4
Q	2 mL από το	-	x	-	-	-	4
R	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
S	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
T		-	-	-	-	x	4
U		x	-	-	-	-	4
V	10 mL από το	-	x	-	-	-	4
W	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
X	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
Y		-	-	-	-	x	4
Z		x	-	-	-	-	4
AA	60 mL από το	-	x	-	-	-	4
BB	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
CC	των 10 ppm P	-	-	-	x	-	4
DD		-	-	-	-	x	4
EE		x	-	-	-	-	4
FF	10 mL από το	-	x	-	-	-	4
GG	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
HH	των 100 ppm P	-	-	-	x	-	4
II		-	-	-	-	x	4
JJ		x	-	-	-	-	4
KK	15 mL από το	-	x	-	-	-	4
LL	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
MM	των 100 ppm P	-	-	-	x	-	4
NN		-	-	-	-	x	4
OO		x	-	-	-	-	4
PP	20 mL από το	-	x	-	-	-	4
QQ	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
RR	των 100 ppm P	-	-	-	x	-	4
SS		-	-	-	-	x	4
TT		x	-	-	-	-	4
UU	27 mL από το	-	x	-	-	-	4
VV	διάλυμα	-	-	x	-	-	4
WW	των 100 ppm P	-	-	-	x	-	4
XX		-	-	-	-	x	4

2.2.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του φωσφόρου

Ανάπτυξη χρώματος

Προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του φωσφόρου στα υδατικά διαλύματα, ποσότητα διηθήματος ίση με 25 mL μεταφέρθηκε από καθένα φιαλίδιο που περιείχε 0.2, 1, 1.5 και 2 mL φωσφόρου του διαλύματος των 10 mg L⁻¹ P αντίστοιχα, σε νέο φιαλίδιο. Από τα δείγματα των 10 και 60 ml φωσφόρου του διαλύματος των 10 mg L⁻¹ P, μεταφέρθηκαν 5 mL διηθήματος. Τέλος, από τα δείγματα των 10 ml φωσφόρου του διαλύματος των 100 mg L⁻¹ P μεταφέρθηκαν 2 mL διηθήματος, ενώ από τα δείγματα των τριών τελευταίων συγκεντρώσεων φωσφόρου, μεταφέρθηκαν 1.5 mL διηθήματος από το καθένα, σε νέο φιαλίδιο.

Έπειτα, σε κάθε ένα από τα παραπάνω φιαλίδια προστέθηκαν 8 mL διαλύματος B, για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια με την εξής σειρά:

Διάλυμα H₂SO₄ 5N, για την παρασκευή του οποίου, διαλύθηκαν 141 mL π.H₂SO₄ 96% σε 800 mL απεσταγμένου νερού και μετά από τη ψύξη του διαλύματος προστέθηκαν άλλα 200 mL νερού, μέχρις όγκου 1000 mL.

Μολυβδαινικό αμμώνιο (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O.

Τρυγικό αντιμονύλιο KSbO₃·C₄H₄O₆.

Διάλυμα A: Διαλύθηκαν 6 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O σε 125 mL απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL, καθώς και 0,145 g KSbO₃·C₄H₄O₆ με 50 mL απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως των 200 mL. Έπειτα, τα παραπάνω διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, προστέθηκαν 500 mL διαλύματος H₂SO₄ 5 N και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρις όγκου 1000 mL.

Ασκορβικό οξύ (L(+)) - Ascorbic acid).

Διάλυμα B: Διαλύθηκαν 0,528 g ασκορβικού οξέος σε 100 mL διαλύματος A.

Στη συνέχεια όλα τα δείγματα, 200 στο σύνολο (5 διαφορετικά υλικά X 10 διαφορετικές συγκεντρώσεις φωσφόρου X 4 επαναλήψεις), συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό, πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν ελαφρώς. Μετά από παραμονή 45 min σε ηρεμία, χρόνος απαραίτητος για την ανάπτυξη του μπλε χρώματος, μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο, με κυψελίδα 1cm.

Σημειώνεται ότι, το φασματοφωτόμετρο πριν την χρήση, βαθμονομήθηκε στα 880 nm με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων φωσφόρου.

Βαθμονόμηση Φασματοφωτόμετρου – Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης

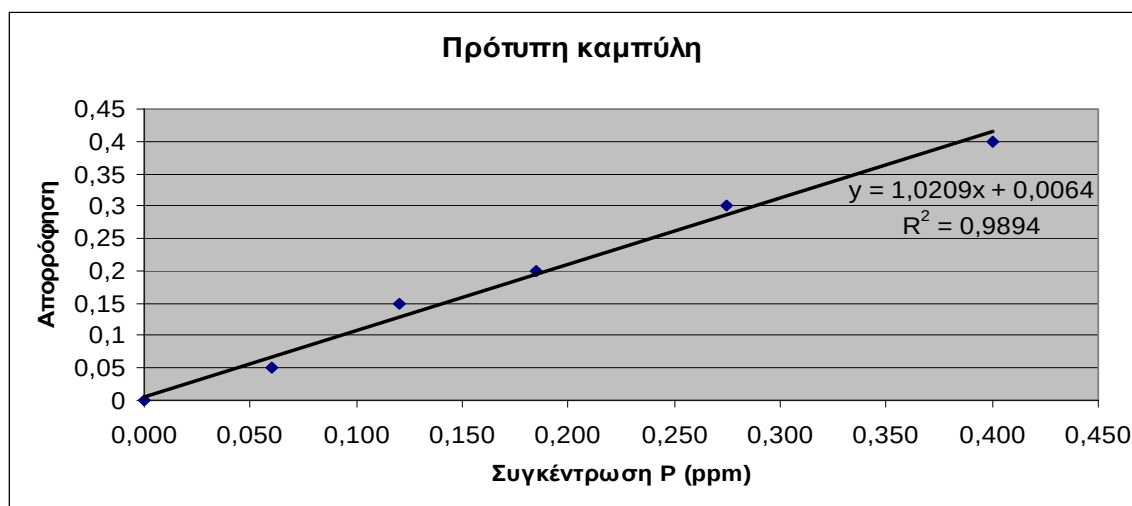
Για την βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Ζυγίστηκαν 4,396 g της ένωσης KH_2PO_4 , τα οποία στην συνέχεια αραιώθηκαν σε 1000 mL απεσταγμένο νερό. Από το παραπάνω διάλυμα μεταφέρθηκαν 10 mL σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, η οποία συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Αυτό αποτέλεσε το διάλυμα των 10 mg L^{-1} φωσφόρου.

Στην συνέχεια, σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 100 mL μεταφέρθηκαν με σιφόνιο 0, 0.5, 1.5, 2, 3 και 4 mL αντίστοιχα, από το πρότυπο διάλυμα φωσφόρου με συγκέντρωση 10 mg L^{-1} . Σε όλες τις φιάλες προστέθηκαν 8 mL διαλύματος συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν 45 λεπτά σε ηρεμία, προκειμένου να επιτευχθεί η ανάπτυξη του μπλε χρώματος. Κατόπιν, ακολούθησε η μέτρηση της απορρόφησής τους στο φασματοφωτόμετρο ως εξής: αρχικά το όργανο μηδενίστηκε με το «τυφλό διάλυμα», το οποίο περιείχε μόνο απεσταγμένο νερό και καθόλου φώσφορο, ενώ τα υπόλοιπα πρότυπα μετρήθηκαν κατά σειρά αύξουσας συγκέντρωσης φωσφόρου και προέκυψαν τα παρακάτω ζεύγη τιμών (Πίνακας 2.2.2.1.1).

Πίνακας 2.2.2.1.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων.

ppm P ($\mu\text{gr/mL}$)	Απορρόφηση
0	0,000
0,05	0,060
0,15	0,120
0,2	0,185
0,3	0,275
0,4	0,400

Με την βοήθεια των ανωτέρω τιμών, κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη, η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων και βάσει της οποίας υπολογίστηκε η συγκέντρωση του P στα υπό μελέτη δείγματα.



Σχήμα 2.2.2.1.1.: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα.

Συγκεκριμένα, οι τιμές απορρόφησης των δειγμάτων που καταγράφηκαν κατά την μέτρησή τους στο φασματοφωτόμετρο, τοποθετήθηκαν στην εξίσωση του διαγράμματος $Y=1.0209x+0.0064$ και υπολογίστηκε η συγκέντρωση του P των διαλυμάτων, αντικαθιστώντας όπου X την απορρόφηση του κάθε δείγματος ξεχωριστά. Από τη διαφορά της συγκέντρωσης του φωσφόρου που προστέθηκε και αυτής που βρέθηκε στο διήθημα, υπολογίστηκε η ποσότητα του φωσφόρου που προσροφήθηκε από κάθε υλικό (μg P/g υλικού).

Τα δεδομένα προσρόφησης που αποκτήθηκαν, προσαρμόστηκαν στις ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης: Langmuir, Freundlich και Temkin. Η προσαρμογή έγινε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου SPSS, με τη χρήση του αλγόριθμου Levenberg – Marquardt. Τέλος, η εκτίμηση της καλής προσαρμογής της κάθε εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα, ελέγχθηκε με τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) (Motulsky and Christopoulos, 2003).

2.2.3 Πείραμα προσρόφησης μολύβδου σε υδατικά διαλύματα

Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, καθώς και των συστημάτων I και II, ως υλικά προσρόφησης του μολύβδου σε υδατικά διαλύματα.

Για την διεξαγωγή του πειράματος, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Ζυγίστηκαν 0,2 g από καθένα από τα παραπάνω υλικά, και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 12 mL από το διάλυμα των 100μg Pb/mL. Όλα τα φιαλίδια συμπληρώθηκαν με απεσταγμένο νερό, μέχρις όγκου 100 mL. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια ανακινήθηκαν για 48h σε ηλεκτρονικό παλινδρομικό αναδευτήρα και κατόπιν παρέμειναν σε ηρεμία για 12h. Μετά το πέρας του διαστήματος αυτού, τα δείγματα διηθήθηκαν και μετρήθηκε η συγκέντρωση του μετάλλου στο διήθημα, με την βοήθεια φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS).

Στον Πίνακα 2.2.3.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι μεταχειρίσεις και οι επαναλήψεις που εφαρμόστηκαν, για τον προσδιορισμό της προσρόφησης του μολύβδου από υδατικά διαλύματα, με τη χρήση των υλικών ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη, σύστημα I και σύστημα II.

Πίνακας 2.2.3.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης.

Μεταχείριση	Συγκέντρωση μολύβδου (ml/L)	Υλικά προσρόφησης					Αριθμός επαναλήψεων
		Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	Γκαιτίτης	Σύστημα I	Σύστημα II	
A	12 mL από το διάλυμα των 100 ppm Pb	x	-	-	-	-	10
B		-	x	-	-	-	10
C		-	-	x	-	-	10
D		-	-	-	x	-	10
E		-	-	-	-	x	10

2.2.3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του μολύβδου και των βαρέων μετάλλων γενικότερα, γίνεται κατά κανόνα με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, καθώς πρόκειται για μια μέθοδο αρκετά ευαίσθητη με μικρές παρεμποδίσεις. Η

φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορροφήσεως ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) μια πηγή εκπέμπει ακτινοβολία σταθερής έντασης, χαρακτηριστική του μετάλλου που ανιχνεύεται. Η ακτινοβολία αυτή διέρχεται από μια φλόγα και υφίσταται μια απορρόφηση ανάλογη με τον αριθμό ατόμων του μετάλλου που βρίσκονται στη φλόγα. Τα άτομα προέρχονται από τα ιόντα του μετάλλου που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα, το οποίο αναρροφάται και εισάγεται υπό τη μορφή υγρού διαλύματος στη φλόγα. Εκεί εξατμίζεται ο διαλύτης και τα ιόντα ατομοποιούνται από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται συνήθως με φλόγα (Φλογοφασματοφωτομετρία Ατομικής Απορροφήσεως, ΦΦΑΑ) ή με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (Άφλογος Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορροφήσεως, ΑΦΑΑ). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η διέγερση των ατόμων επιτελείται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μια εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων, αντιστοιχεί δε στην ενέργεια που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Επειδή ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος και αντιπροσωπεύει τη μεγάλη πλειονότητα των ατόμων μέσα στην φλόγα και όχι ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων, η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή με την προϋπόθεση όμως ότι η ενέργεια της φλόγας επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος εξαρτώμενο από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και σε καθορισμένες πειραματικές συνθήκες η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης (Μπέλλος, 2004).

Στον Πίνακα 2.2.3.1.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης του μολύβδου με AAS.

Πίνακας 2.2.3.1.1: Συνθήκες μέτρησης του Pb με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	λ (nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης (mg L^{-1})	Ευαισθησία (mg L^{-1})	Γραμμική Περιοχή (mg L^{-1})
Pb	283,3	0,7	10-12	0,68	0,45	0,9-20

Σημειώνεται ότι, απαραίτητη προϋπόθεση για την μέτρηση των δειγμάτων είναι η βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης. Για την βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις μολύβδου, ώστε να επιτευχθεί η χάραξη της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία συνδέει τις ενδείξεις του οργάνου με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 5 πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 0, 1, 5, 10 και 20 ppm Pb, ώστε να καλύπτουν όλο το εύρος των αναμενόμενων συγκεντρώσεων στα υπό ανάλυση δείγματα.

Μετά την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων και συνεπώς την βαθμονόμηση του οργάνου και την χάραξη της πρότυπης καμπύλης, ακολούθησε η μέτρηση των δειγμάτων, τα οποία στο σύνολο ήταν 50 (5 επεμβάσεις X 10 επαναλήψεις).

Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Η ποσότητα του μετάλλου που τελικά προσροφήθηκε από τα υπό μελέτη υλικά, προήλθε από τη διαφορά μεταξύ του ποσού που προστίθενται αρχικά, και αυτού που παρέμεινε στο διάλυμα.

2.2.4 Πείραμα προσρόφησης καδμίου σε υδατικά διαλύματα

Αντίστοιχο με το πείραμα προσρόφησης του μολύβδου σε υδατικά διαλύματα, πραγματοποιήθηκε και για το κάδμιο.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια, με μόνη διαφορά στις συγκεντρώσεις του μετάλλου που εφαρμόστηκαν. Συγκεκριμένα, προστέθηκαν 35ml από το διάλυμα των 100 ppm Cd ($\mu\text{g/mL}$) στα φιαλίδια που περιείχαν ζεόλιθο ή μπεντονίτη ή γκαιτίτη ή σύστημα I ή II (Πίνακας 2.2.4.1).

Πίνακας 2.2.4.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου από υδατικά διαλύματα, σε διάφορα υλικά προσρόφησης.

Μεταχείριση	Συγκέντρωση καδμίου (ml/L)	Υλικά προσρόφησης					Αριθμός επαναλήψεων
		Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	Γκαιοίτης	Σύστημα I	Σύστημα II	
A	35 mL από το διάλυμα των 100 ppm Cd	x	-	-	-	-	10
B		-	x	-	-	-	10
C		-	-	x	-	-	10
D		-	-	-	x	-	10
E		-	-	-	-	x	10

2.2.4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου

Η συγκέντρωση του καδμίου στα υπό μελέτη 50 δείγματα (5 επεμβάσεις X 10 επαναλήψεις), προσδιορίστηκε και πάλι με την βοήθεια του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης, το οποίο βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα με συγκέντρωση 0, 0.5, 1 και 2 ppm Cd.

Πίνακας 2.2.4.1.1: Συνθήκες μέτρησης του Cd με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	λ(nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης (mg L ⁻¹)	Ευαισθησία (mg L ⁻¹)	Γραμμική Περιοχή (mg L ⁻¹)
Cd	228,8	0,7	6-8	0,09	0,028	0,2-2

2.3 Πειράματα στο θερμοκήπιο

2.3.1 Αρχικά πειράματα στο θερμοκήπιο

2.3.1.1 Πείραμα φωσφόρου

Πραγματοποιήθηκε πείραμα με φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο, προς διερεύνηση της επίδρασης των υλικών ζεόλιθος (Z), μπεντονίτης (B), γκαιτίτης (G), σύστημα I (Σ (I)) και σύστημα II (Σ (II)), στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, τα οποία καλλιεργήθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με φώσφορο, με ταυτόχρονη διαπίστωση της δυνατότητας χρήσης των παραπάνω υλικών, ως βελτιωτικά εδάφους. Για την διεξαγωγή του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω εργασίες.

Δείγμα εδάφους βάθους 0-30 cm, ελήφθη από την περιοχή της Φαρκαδόνας του Νομού Τρικάλων. Το ληφθέν δείγμα εδάφους, αεροξηράνθηκε και κοσκινίστηκε με ανοξείδωτο κόσκινο (μέγεθος οπών 15 mm), πριν την ανάλυση των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων (Πίνακας 2.3.1.1.1).

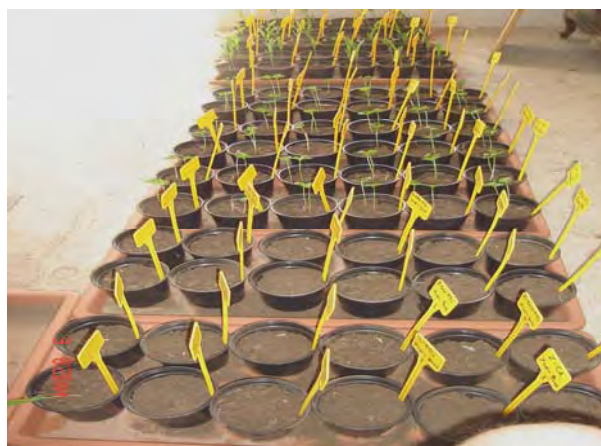
Πίνακας 2.3.1.1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος.

Μηχανική Ανάλυση	
Άμμος (%)	18
Άργιλος (%)	48
Ίλύς (%)	34
pH	8,3
% Ολικό CaCO ₃	12,3
% Οργανική Ουσία	2,0
Olsen - P (mg kg ⁻¹)	15
Ανταλλάξιμο K ⁺ (mg kg ⁻¹)	405
Συνολική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (μg g⁻¹)	
Cd	0,045
Pb	0,036

Στη συνέχεια, το αεροξηρανθέν δείγμα εδάφους αναμίχθηκε με τις ακόλουθες πρόσθετες ύλες: ζεόλιθο ή μπεντονίτη ή γκαιτίτη ή σύστημα I ή σύστημα II, σε συγκέντρωση 1g/kg εδάφους, για κάθε υλικό. Ακολούθησε η εφαρμογή του διαλύματος φωσφόρου (της ένωσης KH_2PO_4) στο έδαφος. Η συγκέντρωση φωσφόρου που εφαρμόστηκε ήταν 200 mg P/kg εδάφους.

Η ανάμιξη του εδάφους με τα πρόσθετα υλικά και το διάλυμα φωσφόρου έγινε ως εξής: 1 kg εδάφους τοποθετήθηκε σε πλαστική σακούλα μαζί με την αντίστοιχη ποσότητα του πρόσθετου υλικού και του φωσφόρου. Η σακούλα κλείστηκε και ανακινήθηκε για πέντε λεπτά της ώρας ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ενσωμάτωση του υλικού και του φωσφόρου. Κατόπιν, το μείγμα μεταφέρθηκε σε φυτοδοχείο χωρητικότητας ενός κιλού, το οποίο στη συνέχεια σημάνθηκε με κατάλληλο κωδικό για την παρακολούθησή του.

Όλα τα φυτοδοχεία παρέμειναν στο θερμοκήπιο για 10 ημέρες, χρονικό διάστημα το οποίο λειτούργησε ως χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, πραγματοποιήθηκε σπορά των σπόρων σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου. Ο αριθμός σπόρων που χρησιμοποιήθηκε ανά φυτοδοχείο, για κάθε φυτικό είδος, ήταν: 15 σπόροι σιταριού, 2 σπόροι βαμβακιού και 2 σπόροι αραβοσίτου ανά φυτοδοχείο, αντίστοιχα. Πέντε ημέρες μετά την βλάστησή τους, τα νεαρά φυτάρια αραιώθηκαν, διατηρώντας 10 φυτά σιταριού σε κάθε φυτοδοχείο και 1 φυτό βαμβακιού ή αραβοσίτου ανά φυτοδοχείο.



Εικόνα 2.3.1.1.1: Πείραμα φωσφόρου με φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο.

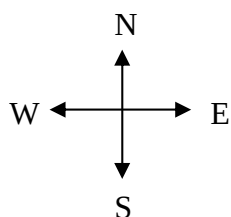
Συνολικά, δημιουργήθηκαν 112 φυτοδοχεία, συμπεριλαμβανομένων και των φυτοδοχείων που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες, για λόγους σύγκρισης. Αναλυτικά, οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, το πειραματικό σχέδιο που ακολουθήθηκε καθώς και οι επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.3.1.1.2 και 2.3.1.1.3.

Πίνακας 2.3.1.1.2: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα του προσδιορισμού της προσρόφησης του φωσφόρου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.

Μεταχείριση	Υλικό Προσρόφησης	Διάλυμα Φωσφόρου	Είδη Φυτών				Αριθμός Επαναλήψεων
			Σιτάρι	Αραβόσιτος	Βαμβάκι	Χωρίς Φυτό	
MZPΣ	Ζεόλιθος	X	X	-	-	-	4
MZPA			-	X	-	-	4
MZPB			-	-	X	-	4
MZPXΦ			-	-	-	X	4
MBPΣ	Μπετονίτης	X	X	-	-	-	4
MBPA			-	X	-	-	4
MBPB			-	-	X	-	4
MBPXΦ			-	-	-	X	4
MGPΣ	Γκαιτίτης	X	X	-	-	-	4
MGPA			-	X	-	-	4
MGPB			-	-	X	-	4
MGPXΦ			-	-	-	X	4
MSIPΣ	Σύστημα I	X	X	-	-	-	4
MSIPA			-	X	-	-	4
MSIPB			-	-	X	-	4
MSIPXΦ			-	-	-	X	4
MSIIPΣ	Σύστημα II	X	X	-	-	-	4
MSIIPA			-	X	-	-	4
MSIIPB			-	-	X	-	4
MSIIPXΦ			-	-	-	X	4
MPΣ	-	X	X	-	-	-	4
MPA			-	X	-	-	4
MPB			-	-	X	-	4
MPXΦ			-	-	-	X	4
MΣ	-	-	X	-	-	-	4
MA			-	X	-	-	4
MB			-	-	X	-	4

Πίνακας 2.3.1.1.3: Πειραματική διάταξη στο θερμοκήπιο των φυτοδοχείων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος που αφορά τον προσδιορισμό της προσρόφησης του φωσφόρου στο έδαφος, από διάφορα πρόσθετα υλικά, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ					
1 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
ΜΖΡΣ	ΜΓΡΣ	ΜΒΡΣ	ΜΣΙΡΣ	ΜΣΠΡΣ	ΜΡΑ
ΜΖΡΒ	ΜΓΡΒ	ΜΒΡΒ	ΜΣΙΡΒ	ΜΣΠΡΒ	ΜΡΒ
ΜΖΡΑ	ΜΓΡΑ	ΜΒΡΑ	ΜΣΙΡΑ	ΜΣΠΡΑ	ΜΡΣ
ΜΖΡΧΦ	ΜΓΡΧΦ	ΜΒΡΧΦ	ΜΣΙΡΧΦ	ΜΣΠΡΧΦ	ΜΡΧΦ
-	-	-	-	-	-
2 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
ΜΡΑ	ΜΣΙΡΧΦ	ΜΓΡΣ	ΜΣΙΡΒ	ΜΣΠΡΣ	ΜΡΒ
ΜΓΡΑ	ΜΓΡΒ	ΜΒΡΑ	ΜΣΙΡΣ	ΜΣΠΡΒ	ΜΖΡΑ
ΜΖΡΣ	ΜΓΡΧΦ	ΜΒΡΒ	ΜΒΡΣ	ΜΣΠΡΧΦ	ΜΡΣ
ΜΒΡΧΦ	ΜΖΡΒ	ΜΖΡΧΦ	ΜΣΙΡΑ	ΜΣΠΡΑ	ΜΡΧΦ
-	-	-	-	-	-
3 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
ΜΒΡΑ	ΜΓΡΣ	ΜΒΡΣ	ΜΣΠΡΧΦ	ΜΣΠΡΣ	ΜΣΙΡΒ
ΜΡΧΦ	ΜΒΡΧΦ	ΜΒΡΒ	ΜΣ	ΜΓΡΑ	ΜΡΒ
ΜΖΡΑ	ΜΣΠΡΒ	ΜΖΡΣ	ΜΣΙΡΑ	ΜΣΠΡΑ	ΜΡΣ
ΜΣ	ΜΓΡΧΦ	ΜΑ	ΜΒ	ΜΡΑ	ΜΑ
ΜΖΡΧΦ	ΜΣΙΡΣ	ΜΓΡΒ	ΜΣΙΡΧΦ	ΜΒ	ΜΖΡΒ
4 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
ΜΒ	ΜΣΙΡΧΦ	ΜΓΡΧΦ	ΜΣΙΡΣ	ΜΒΡΧΦ	ΜΑ
ΜΓΡΑ	ΜΓΡΒ	ΜΣ	ΜΡΧΦ	ΜΡΣ	ΜΡΒ
ΜΒΡΑ	ΜΖΡΒ	ΜΖΡΑ	ΜΣΙΡΑ	ΜΣΠΡΑ	ΜΣΠΡΒ
ΜΖΡΧΦ	ΜΒΡΣ	ΜΣΠΡΣ	ΜΓΡΣ	ΜΣΠΡΧΦ	ΜΣΙΡΒ
ΜΖΡΣ	ΜΑ	ΜΒΡΒ	ΜΡΑ	ΜΒ	ΜΣ



Όλα τα φυτοδοχεία παρέμειναν στο θερμοκήπιο για 40 ημέρες από την βλάστηση των φυτών. Κατά το διάστημα αυτό, παρέμειναν καθαρά από ζιζάνια και η εδαφική υγρασία τους ελεγχόταν τακτικά, ώστε να διατηρείται η περιεκτικότητα του φυτοδοχείου σε νερό στο ποσοστό του 65% της υδατοχωρητικότητας του εδάφους. Μετά το πέρας του ανωτέρου διαστήματος, τα φυτά συλλέχθηκαν μαζί με το ριζικό τους σύστημα, πλύθηκαν με διάλυμα 0,1 N HCL μαζί με 0,1% υποκατάστατο σαπουνιού και ξεπλύθηκαν καλά με απιονισμένο νερό, στραγγίστηκαν σε πλαστικό κόσκινο, σκουπίστηκαν με απορροφητικό χαρτί και προσδιορίστηκαν τα εξής μορφολογικά τους χαρακτηριστικά: ύψος υπέργειου μέρους φυτού, μήκος ρίζας, φυλλική επιφάνεια και χλωρό βάρος. Στη συνέχεια, τα φυτά τοποθετήθηκαν μέσα σε χάρτινες σακούλες και εισήχθησαν στο πυριαντήριο για 48 ώρες στους 75 °C, προκειμένου να επιτευχθεί η ξήρανσή τους και ο προσδιορισμός του ξηρού τους βάρους. Ακολούθησε η άλεσή τους, με στόχο την εκχύλιση των φυτικών δειγμάτων και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στους ιστούς τους.

Ανάλυση πραγματοποιήθηκε και στο έδαφος όλων των φυτοδοχείων, ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του φωσφόρου σε αυτό.

2.3.1.1.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα φυτά

Προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του φωσφόρου στα υπό μελέτη φυτικά είδη, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των φυτικών δειγμάτων. Για την εκχύλιση, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ξηρής καύσης (Dry Ashing Procedure) (Jones and Case, 1990), σύμφωνα με την οποία, 1 g αλεσμένου φυτικού δείγματος τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο και εισήχθη στο φούρνο για 12-24 ώρες, στους 520 °C. Μετά την συμπλήρωση του χρόνου καύσης των φυτικών δειγμάτων, τα χωνευτήρια απομακρύνθηκαν από το φούρνο και προστέθηκε ελάχιστο αποσταγμένο νερό ώστε να παρεμποδιστεί η διαφυγή της φυτικής ύλης που βρισκόταν με τη μορφή σκόνης (λευκή τέφρα). Κατόπιν, τα χωνευτήρια μεταφέρθηκαν στον απαγωγό, όπου πραγματοποιήθηκε προσθήκη 5 mL διαλύματος 2 N HCL. Ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL με ηθμό SS (N589°, 125mm ashless-blue ribbon) και ξέπλυμα κάθε χωνευτηρίου δύο φορές με αποσταγμένο νερό. Κατόπιν, οι ηθμοί διπλώθηκαν και μεταφέρθηκαν στα αντίστοιχα χωνευτήρια, τα οποία επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 520 °C για άλλες 24 ώρες. Επαναλήφθηκαν οι διαδικασίες της πρώτης καύσης (ελάχιστο αποσταγμένο νερό, υδροχλωρικό οξύ)

και ακολούθησε διήθηση με καινούργιο ηθμό στις ίδιες ογκομετρικές φιάλες ξεπλένοντας καλά τα χωνευτήρια με αποσταγμένο νερό. Τέλος, οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώθηκαν με αποσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή και το εκχύλισμα το οποίο προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του P.



Εικόνα 2.3.1.1.1.1: Χωνευτήρια με αλεσμένο φυτικό δείγμα, τοποθετημένα μέσα στο φούρνο.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου στα φυτικά δείγματα, ακολουθήθηκε η διαδικασία ανάπτυξης χρώματος και η δημιουργία πρότυπης καμπύλης, που χρησιμοποιήθηκε και για τα υδατικά δείγματα στην περίπτωση των πειραμάτων του εργαστηρίου, με τις παρακάτω αναγκαίες τροποποιήσεις:

Η ανάπτυξη του χρώματος για τα φυτικά δείγματα έγινε σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, χρησιμοποιώντας 5 mL από το φυτικό εκχύλισμα μετά από τις απαραίτητες αραιώσεις και 4 mL από το αντιδραστήριο B. Σημειώνεται ότι, οι αραιώσεις είναι αναγκαίες για να είναι εφαρμόσιμη η φώσφορο-μολυβδαινική μέθοδος, που έχει συγκεκριμένο εύρος μέτρησης. Έτσι, 1 mL από το αρχικό φυτικό εκχύλισμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική των 25 mL και αραιώθηκε μέχρι όγκου. Από το αραιωμένο φυτικό εκχύλισμα ελήφθησαν 5 mL, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του χρώματος και τον προσδιορισμό του ολικού P. Επίσης, στις ογκομετρικές φιάλες με τα φυτικά εκχυλίσματα, προστέθηκε και διάλυμα NaOH 10 N σε ποσότητα 1 mL, ίση με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον αποχρωματισμό του τυφλού διαλύματος. Στη συνέχεια, οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώθηκαν με

απιονισμένο νερό, πωματίστηκαν, ανακινήθηκαν για λίγο και διατηρήθηκαν σε ηρεμία για 60 λεπτά, χρόνος απαραίτητος για την ανάπτυξη του χρώματος.

- Ως τυφλό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε το HCL 2 N, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και για την εκχύλιση των φυτικών δειγμάτων.

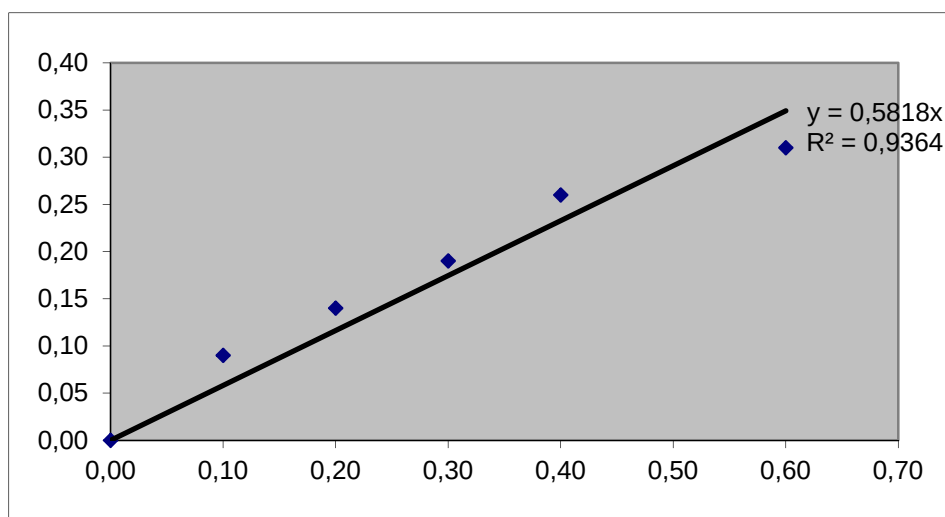
- Η ρύθμιση του pH στην τιμή 5 για τα φυτικά δείγματα και για τα πρότυπα διαλύματα, έγινε με την προσθήκη διαλύματος NaOH 10 N. Η εύρεση της ποσότητας του διαλύματος NaOH 10 N που απαιτήθηκε, προσδιορίστηκε ως εξής: Ελήφθησαν 10 mL από το τυφλό διάλυμα, και προστέθηκαν 5 σταγόνες από τον δείκτη 0,25% ρ-νιτροφαινόλη. Προσδιορίστηκε το pH και στη συνέχεια ρυθμίστηκε στην τιμή 5 (όπου συνέβη ο αποχρωματισμός) με την προσθήκη 2 mL διαλύματος NaOH (10 N).

- Ταυτόχρονα, σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 50 mL τοποθετήθηκαν 10 mL από το τυφλό διάλυμα και η ίδια ποσότητα διαλύματος NaOH 10 N, όπως παραπάνω. Επίσης, σε κάθε φιάλη προστέθηκαν 0, 5, 10, 15, 20 και 30 mL αντίστοιχα, από το πρότυπο διάλυμα φωσφόρου (1 µg P/mL) καθώς και 8 mL από το αντιδραστήριο B. Όλες οι φιάλες συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό και έτσι, δημιουργήθηκαν πρότυπα διαλύματα με συγκέντρωση 0 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,3 ppm, 0,4 ppm και 0,6 ppm P, αντίστοιχα.

- Μετά από 1 h, μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο με κυψελίδα 1 cm, στα 880 nm. Πρώτα, μετρήθηκε η απορρόφηση των 6 προτύπων διαλυμάτων κατά σειρά αύξουσας περιεκτικότητας σε φώσφορο, με στόχο την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης και ακολούθησε, η μέτρηση της απορρόφησης των φυτικών εκχυλισμάτων.

Πίνακας 2.3.1.1.1.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων P.

ppm P (µg/mL)	Απορρόφηση
0,00	0,00
0,10	0,09
0,20	0,14
0,30	0,19
0,40	0,26
0,60	0,31



Σχήμα 2.3.1.1.1.1: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για το φώσφορο.

Σύμφωνα με τις τιμές απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων που καταγράφηκαν στο φασματοφωτόμετρο, κατασκευάστηκε η παραπάνω πρότυπη καμπύλη. Με βάση την εξίσωση της καμπύλης που προέκυψε, οι τιμές της απορρόφησης των φυτικών εκχυλισμάτων μετατράπηκαν στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις διαθέσιμου P στους ιστούς των φυτών.

2.3.1.1.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο έδαφος

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο έδαφος, απαραίτητη είναι η εκχύλιση των εδαφικών δειγμάτων, η οποία πραγματοποιήθηκε ως εξής: από κάθε φυτοδοχείο, ελήφθη δείγμα εδάφους το οποίο αεροξηράνθηκε και κοσκινίστηκε με κόσκινο σπών διαμέτρου 2 mm. Κατόπιν, 5 g αεροξηραθέντος εδαφικού δείγματος μαζί με 100 mL διαλύματος NaHCO_3 0,5 N (pH 8,5), τοποθετήθηκαν σε πλαστική φιάλη των 250 mL και ανακινήθηκαν για 30 min. Μετά το πέρας του ανωτέρου χρονικού διαστήματος, το εκχύλισμα διηθήθηκε με ηθμό Whatman nr40 σε πλαστικά φιαλίδια, και ήταν έτοιμο για χρήση, προς προσδιορισμό της συγκέντρωσής του σε φώσφορο. Παράλληλα παρασκευάστηκε και ένα τυφλό διάλυμα, χωρίς την προσθήκη χρώματος. Σε όλα τα δείγματα, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του φωσφόρου με την βοήθεια της μεθόδου των Olsen και Sommers (1982), η οποία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, περιλαμβάνει δύο στάδια: την ανάπτυξη μπλε χρώματος, και την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης.

Για την ανάπτυξη του μπλε χρώματος του μολυβδαινίου, τόσο στα εδαφικά δείγματα όσο και στα πρότυπα διαλύματα, καθώς και για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

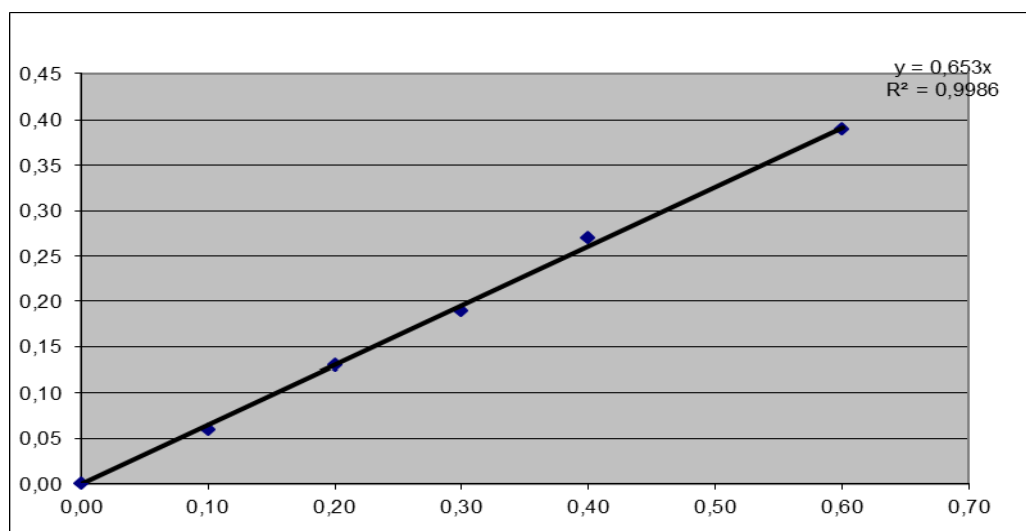
Καταρχήν, ελήφθησαν 10 mL από το εκχυλιστικό διάλυμα NaHCO_3 0,5 N (pH 8,5) σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Προστέθηκε μία σταγόνα δείκτη p-νιτροφαινόλη και το διάλυμα απέκτησε κίτρινο χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε με προχοίδα διάλυμα H_2SO_4 5 N και ταυτόχρονα μετρήθηκε το pH του διαλύματος. Συνεχίστηκε η προσθήκη του οξέος μέχρι το pH να πάρει την τιμή 5, οπότε και παρατηρήθηκε αποχρωματισμός του διαλύματος. Σημειώθηκαν τα mL του οξέος που απαιτήθηκαν για την οξύνιση του διαλύματος.

Κατόπιν, σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 50 mL μεταφέρθηκαν 10 mL από το εκχυλιστικό διάλυμα και 0, 5, 10, 15, 20 και 30 mL αντίστοιχα, από το πρότυπο διάλυμα P (1μgr/mL). Στη συνέχεια, προστέθηκε η ίδια ποσότητα διαλύματος H_2SO_4 5 N που σημειώθηκε παραπάνω, οπότε το pH του κάθε διαλύματος ισούταν με 5. Ακολούθησε η προσθήκη λίγου απεσταγμένο νερού και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά. Μετά το πέρας του ανωτέρου χρονικού διαστήματος, προστέθηκαν 8 mL αντιδραστηρίου B σε κάθε φιάλη. Όλες οι φιάλες συμπληρώθηκαν με νερό μέχρι τη χαραγή, πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν ελαφρώς. Μετά από παραμονή 45 min σε ηρεμία, μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 720 nm με κυψελίδα 1 cm, και συμπληρώθηκε ο παρακάτω πίνακας.

Πίνακας 2.3.1.1.2.1: Ζεύγη τιμών που δίνονται από την μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων P.

ppm P (μgr/mL)	Απορρόφηση
0,00	0,00
0,10	0,06
0,20	0,13
0,30	0,19
0,40	0,27
0,60	0,39

Με τη βοήθεια του ανωτέρου πίνακα τιμών, κατασκευάστηκε η παρακάτω πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης P – απορρόφησης, βάση της οποίας υπολογίστηκε στην πορεία η συγκέντρωση του P στα υπό μελέτη εδαφικά δείγματα.



Σχήμα 2.3.1.1.2.1: Καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για το φώσφορο.

Επιπρόσθετα, από το διήθημα κάθε εδαφικού δείγματος, ελήφθησαν 10 mL και τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Έπειτα, προστέθηκε λίγο απιονισμένο νερό καθώς και το διάλυμα H_2SO_4 5 N σε ποσότητα ίση με αυτή που υπολογίστηκε παραπάνω. Οι φιάλες αφέθηκαν σε ηρεμία για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 8 mL από το αντιδραστήριο B καθώς και απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Όλες οι φιάλες πωματίστηκαν, ανακινήθηκαν ελαφρώς και παρέμειναν 45 λεπτά σε ηρεμία. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 880 nm με κυψελίδα 1 cm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης μέσω της καμπύλης που κατασκευάστηκε παραπάνω, δίνουν μια τιμή συγκέντρωσης του φωσφόρου. Αυτή η τιμή, πολλαπλασιαζόμενη επί 100 (συντελεστής αραιώσης), δίνει την τελική τιμή του φωσφόρου, σε $\mu\text{g/g}$ εδάφους.

2.3.1.2 Πείραμα καδμίου

Αντίστοιχο πείραμα με το πείραμα του φωσφόρου πραγματοποιήθηκε με φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο, προς διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και σύστημα II ως βελτιωτικά εδάφους επιβαρυσμένου με κάδμιο, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν φυτοδοχεία, χωρητικότητας 1 kg, τα οποία πληρώθηκαν με έδαφος που ελήφθη από την περιοχή της Φαρκαδόνας Τρικάλων, όπως και στην περίπτωση του πειράματος με τον φώσφορο. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των υλικών που εφαρμόστηκαν ήταν ίδιες με το πείραμα του φωσφόρου, καθώς και τα φυτικά είδη που αναπτύχθηκαν. Αντίθετα, η συγκέντρωση του μετάλλου σε αυτήν την περίπτωση ήταν 30 mg Cd/kg εδάφους. Αναλυτικά, οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν και το πειραματικό σχέδιο που ακολουθήθηκε, παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.3.1.2.1 και 2.3.1.2.2.

Μετά το πέρας των 40 ημερών παραμονής των φυτοδοχείων στο θερμοκήπιο, τα φυτικά δείγματα συλλέχθηκαν και προσδιορίστηκαν τα εξής χαρακτηριστικά τους: μήκος υπέργειου και υπόγειου τμήματος των φυτών, χλωρό και ξηρό βάρος καθώς και η φυλλική τους επιφάνεια.

2.3.1.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου στα φυτά

Προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cd στους ιστούς όλων των φυτικών ειδών. Τα φυτικά δείγματα εκχυλίστηκαν με τη μέθοδο της Ξηρής Καύσης, έτσι όπως αναλύθηκε παραπάνω και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cd σε αυτά, με τη βοήθεια του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

2.3.1.2.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος

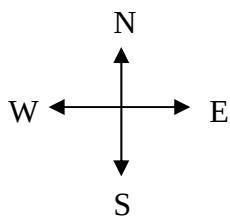
Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cd στο έδαφος, ελήφθησαν δείγματα εδάφους από κάθε φυτοδοχείο. Τα δείγματα εδάφους αεροξηράνθηκαν και κατόπιν κοσκινίστηκαν (διάμετρος οπών κοσκίνου < 2 mm) και αποθηκεύτηκαν. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μέθοδο εκχύλισης των Lindsay and Norwell (1978), 10 g από κάθε δείγμα αεροξηραθέντος εδάφους μαζί με 20 mL διαλύματος DTPA, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη των 125 mL και ανακινήθηκαν για 2 ώρες σε μηχανικό αναδευτήρα. Ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων και προσδιορισμός της διαθέσιμης ποσότητας Cd σε αυτά, στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Πίνακας 2.3.1.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.

Μεταχείριση	Υλικό Προσρόφησης	Διάλυμα Καδμίου	Είδη Φυτών				Αριθμός Επαναλήψεων
			Σιτάρι	Αραβόσιτος	Βαμβάκι	Χωρίς Φυτό	
MZCdΣ	Ζεόλιθος	X	X	-	-	-	4
MZCdA			-	X	-	-	4
MZCdB			-	-	X	-	4
MZCdXΦ			-	-	-	X	4
MBCdΣ	Μπεντονίτης	X	X	-	-	-	4
MBCdA			-	X	-	-	4
MBCdB			-	-	X	-	4
MBCdXΦ			-	-	-	X	4
MGCdΣ	Γκαιτίτης	X	X	-	-	-	4
MGCdA			-	X	-	-	4
MGCdB			-	-	X	-	4
MGCdXΦ			-	-	-	X	4
MSICdΣ	Σύστημα I	X	X	-	-	-	4
MSICdA			-	X	-	-	4
MSICdB			-	-	X	-	4
MSICdXΦ			-	-	-	X	4
MSIICdΣ	Σύστημα II	X	X	-	-	-	4
MSIICdA			-	X	-	-	4
MSIICdB			-	-	X	-	4
MSIICdXΦ			-	-	-	X	4
MCdΣ	-	X	X	-	-	-	4
MCdA			-	X	-	-	4
MCdB			-	-	X	-	4
MCdXΦ			-	-	-	X	4
MΣ	-	-	X	-	-	-	4
MA			-	X	-	-	4
MB			-	-	X	-	4

Πίνακας 2.3.1.2.2: Πειραματική διάταξη καδμίου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ					
1 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MZCdΣ	MGCdΣ	MBCdΣ	MΣICdΣ	MΣIICdΣ	MCdA
MZCdB	MGCdB	MBCdB	MΣICdB	MΣIICdB	MCdB
MZCdA	MGCdA	MBCdA	MΣICdA	MΣIICdA	MCdΣ
MZCdXΦ	MGCdXΦ	MBCdXΦ	MΣICdXΦ	MΣIICdXΦ	MCdXΦ
-	-	-	-	-	-
2 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MCdA	MΣICdXΦ	MGCdΣ	MΣICdB	MΣIICdΣ	MCdB
MGCdA	MGCdB	MBCdA	MΣICdΣ	MΣIICdB	MZCdA
MZCdΣ	MGCdXΦ	MBCdB	MBCdΣ	MΣIICdXΦ	MCdΣ
MBCdXΦ	MZCdB	MZCdXΦ	MΣICdA	MΣIICdA	MCdXΦ
-	-	-	-	-	-
3 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MBCdA	MGCdΣ	MBCdΣ	MΣIICdXΦ	MΣIICdΣ	MΣICdB
MCdXΦ	MBCdXΦ	MBCdB	MΣ	MGCdA	MCdB
MZCdA	MΣIICdB	MZCdΣ	MΣICdA	MΣIICdA	MCdΣ
MΣ	MGCdXΦ	MA	MB	MCdA	MA
MZCdXΦ	MΣICdΣ	MGCdB	MΣICdXΦ	MB	MZCdB
4 ^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MB	MΣICdXΦ	MGCdXΦ	MΣICdΣ	MBCdXΦ	MA
MGCdA	MGCdB	MΣ	MCdXΦ	MCdΣ	MCdB
MBCdA	MZCdB	MZCdA	MΣICdA	MΣIICdA	MΣIICdB
MZCdXΦ	MBCdΣ	MΣIICdΣ	MGCdΣ	MΣIICdXΦ	MΣICdB
MZCdΣ	MA	MBCdB	MCdA	MB	MΣ



2.3.1.3 Πείραμα μολύβδου

Αντίστοιχο πείραμα με το πείραμα του φωσφόρου, πραγματοποιήθηκε στο θερμοκήπιο και με το μέταλλο του μολύβδου. Μελετήθηκε η δυνατότητα δέσμευσης του μολύβδου από το έδαφος, με την προσθήκη ζεόλιθου ή μπεντονίτη ή γκαιτίτη ή συστήματος I ή συστήματος II. Παράλληλα, διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης φυτών στο ρυπασμένο έδαφος, την χρονική στιγμή που προστέθηκαν τα υλικά βελτίωσης.

Για την εκτέλεση του πειράματος, χρησιμοποιήθηκαν φυτοδοχεία του 1 kg, τα οποία πληρώθηκαν με έδαφος προερχόμενο από την περιοχή της Φαρκαδόνας Τρικάλων, όπως και στην περίπτωση του πειράματος με τον φώσφορο. Ο ρυπαντής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο μόλυβδος, υπό μορφή $Pb(NO_3)_2$ και σε αναλογία 83 mg/kg εδάφους, ενώ οι συγκεντρώσεις των υλικών βελτίωσης που εφαρμόστηκαν ήταν 1 g/kg εδάφους. Τα φυτικά είδη που αναπτύχθηκαν ήταν πάλι το σιτάρι, το βαμβάκι και ο αραβόσιτος. Συνολικά οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν και το πειραματικό σχέδιο που ακολουθήθηκε, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 2.3.1.3.1 και 2.3.1.3.2).

Όλα τα φυτοδοχεία παρέμειναν στο θερμοκήπιο για 40 ημέρες. Κατόπιν, μελετήθηκε η επίδραση των χρησιμοποιούμενων υλικών βελτίωσης στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών. Δηλαδή, προσδιορίστηκε το μήκος της ρίζας και το μήκος του υπέργειου τμήματος των φυτών, το χλωρό και ξηρό τους βάρος, καθώς και η φυλλική τους επιφάνεια.

2.3.1.3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου στα φυτά

Επίσης, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μολύβδου στα φυτά. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Ξηρής Καύσης, προκειμένου τα φυτικά δείγματα να αποτεφρωθούν και στο διήθημά τους να μετρηθεί η συγκέντρωση του Pb στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

2.3.1.3.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος

Τέλος, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Pb στο έδαφος, προκειμένου να διαπιστωθεί η μείωση ή όχι, της διαθεσιμότητας του μετάλλου σε αυτό, λόγω παρουσίας του πρόσθετου υλικού. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Pb στο έδαφος, όλα τα εδαφικά δείγματα εκχυλίστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο

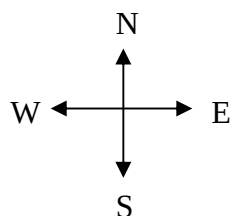
εκχύλισης των Lindsay and Norwell (1978), και στη συνέχεια μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Πίνακας 2.3.1.3.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου στο έδαφος, από διάφορα υλικά προσρόφησης, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών.

Μεταχείριση	Υλικό Προσρόφησης	Διάλυμα Μολύβδου	Είδη Φυτών				Αριθμός Επαναλήψεων
			Σιτάρι	Αραβόσιτος	Βαμβάκι	Χωρίς Φυτό	
MZPbΣ	Ζεόλιθος	X	X	-	-	-	4
MZPbA			-	X	-	-	4
MZPbB			-	-	X	-	4
MZPbXΦ			-	-	-	X	4
MBPbΣ	Μπεντονίτης	X	X	-	-	-	4
MBPbA			-	X	-	-	4
MBPbB			-	-	X	-	4
MBPbXΦ			-	-	-	X	4
MGPbΣ	Γκαιτίτης	X	X	-	-	-	4
MGPbA			-	X	-	-	4
MGPbB			-	-	X	-	4
MGPbXΦ			-	-	-	X	4
MSIPbΣ	Σύστημα I	X	X	-	-	-	4
MSIPbA			-	X	-	-	4
MSIPbB			-	-	X	-	4
MSIPbXΦ			-	-	-	X	4
MSIIPbΣ	Σύστημα II	X	X	-	-	-	4
MSIIPbA			-	X	-	-	4
MSIIPbB			-	-	X	-	4
MSIIPbXΦ			-	-	-	X	4
MPbΣ	-	X	X	-	-	-	4
MPbA			-	X	-	-	4
MPbB			-	-	X	-	4
MPbXΦ			-	-	-	X	4
MΣ	-	-	X	-	-	-	4
MA			-	X	-	-	4
MB			-	-	X	-	4

Πίνακας 2.3.1.3.2: Πειραματική διάταξη μόλυβδου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ					
1 ^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MZPbΣ	MGRpBΣ	MBRpBΣ	MΣIPbΣ	MΣIPRbΣ	MPbA
MZPbB	MGRpBB	MBRpBB	MΣIPbB	MΣIPRbB	MPbB
MZPbA	MGRpBA	MBRpBA	MΣIPbA	MΣIPRbA	MPbΣ
MZPbXΦ	MGRpBXΦ	MBRpBXΦ	MΣIPbXΦ	MΣIPRbXΦ	MPbXΦ
-	-	-	-	-	-
2 ^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MPbA	MΣIPbXΦ	MGRpBΣ	MΣIPbB	MΣIPRbΣ	MPbB
MGRpBA	MGRpBB	MBRpBA	MΣIPbΣ	MΣIPRbB	MZPbA
MZPbΣ	MGRpBXΦ	MBRpBB	MBRbΣ	MΣIPRbXΦ	MPbΣ
MBRpBXΦ	MZPbB	MZPbXΦ	MΣIPbA	MΣIPRbA	MPbXΦ
-	-	-	-	-	-
3 ^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MBRpBA	MGRpBΣ	MBRbΣ	MΣIPRbXΦ	MΣIPRbΣ	MΣIPRbB
MPbXΦ	MBRpBXΦ	MBRpBB	MΣ	MGRpBA	MPbB
MZPbA	MΣIPRbB	MZPbΣ	MΣIPbA	MΣIPRbA	MPbΣ
MΣ	MGRpBXΦ	MA	MB	MPbA	MA
MZPbXΦ	MΣIPbΣ	MGRpBB	MΣIPbXΦ	MB	MZPbB
4 ^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
MB	MΣIPRbXΦ	MGRpBXΦ	MΣIPbΣ	MBRpBXΦ	MA
MGRpBA	MGRpBB	MΣ	MPbXΦ	MPbΣ	MPbB
MBRpBA	MZPbB	MZPbA	MΣIPbA	MΣIPRbA	MΣIPRbB
MZPbXΦ	MBRbΣ	MΣIPRbΣ	MGRpBΣ	MΣIPRbXΦ	MΣIPRbB
MZPbΣ	MA	MBRpBB	MPbA	MB	MΣ



2.3.2 Επιπρόσθετα πειράματα στο θερμοκήπιο

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο κατά το έτος 2011, προς επιβεβαίωση ή όχι, μέρους των αποτελεσμάτων από τα πειράματα που προηγήθηκαν κατά το έτος 2010. Συγκεκριμένα, στόχος των πειραμάτων ήταν η επιβεβαίωση ή μη, της δυνατότητας χρήσης των υλικών ζεόλιθου (Z) και μπεντονίτη (B), ως βελτιωτικά εδάφους ρυπασμένου με κάδμιο ή μόλυβδο, καθώς και η δυνατότητα καλλιέργειας φυτών σιταριού στο συγκεκριμένο έδαφος. Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην προσρόφησή τους από τα πρόσθετα υλικά, καθώς και στη βιοδιαθεσιμότητά τους για πρόσληψη από τα φυτά.

2.3.2.1 Πείραμα καδμίου

Ο σχεδιασμός του παρόντος πειράματος, περιορίστηκε στη χρήση δύο εκ των πέντε υλικών βελτίωσης που είχαν μελετηθεί στα πειράματα θερμοκηπίου κατά το προηγούμενο έτος, τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, και ενός φυτικού είδους, του σιταριού. Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν και το πειραματικό σχέδιο με τις επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 2.3.2.1.1 και 2.3.2.1.2).

Για την διεξαγωγή του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω εργασίες. Ελήφθη δείγμα εδάφους μέσης σύστασης (Πίνακας 2.3.2.1.3), από την περιοχή Πλατανούλια Λάρισας. Το έδαφος αεροξηράνθηκε, κοσκινίστηκε με ανοξείδωτο κόσκινο (μέγεθος οπών 15 mm) και αναμίχθηκε με τις ακόλουθες πρόσθετες ύλες: ζεόλιθο ή μπεντονίτη, σε αναλογία 7 g/kg εδάφους. Στα μείγματα εδάφους-προσθέτου, εφαρμόστηκε και διάλυμα Cd σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις: 5 ή 20 mg Cd ανά 1 kg εδάφους, αντίστοιχα. Τα φυτοδοχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χωρητικότητας ενός κιλού.

Μετά την πλήρωση των φυτοδοχείων με το ανωτέρω έδαφος και το πέρας χρονικού διαστήματος 10 ημερών, το οποίο λειτούργησε ως χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας, πραγματοποιήθηκε σπορά του σιταριού. Χρησιμοποιήθηκαν 15 σπόροι ανά φυτοδοχείο. Πέντε ημέρες μετά την βλάστησή τους, τα νεαρά φυτάρια αραιώθηκαν, διατηρώντας 10 φυτά σε κάθε φυτοδοχείο.

Εκτός από την παραπάνω μεταχείριση (μίγμα εδάφους με πρόσθετο υλικό, Cd και φυτό), για λόγους σύγκρισης εφαρμόστηκαν και οι μεταχειρίσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.2.1.1.

Σημειώνεται ότι, σε όλα τα φυτοδοχεία προστέθηκε θρεπτικό διάλυμα αζώτου, φωσφόρου και καλίου. Η λίπανση που πραγματοποιήθηκε ήταν σύμφωνα με τις απαιτήσεις του σιταριού, λαμβάνοντας υπόψη παράλληλα και την περιεκτικότητα του εδάφους στα ανωτέρω στοιχεία.

Πίνακας 2.3.2.1.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του καδμίου στο έδαφος από τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών σιταριού.

Μεταχείριση	Υλικό Προσρόφησης		Συγκέντρωση Διαλύματος Καδμίου		Σιτάρι	Λίπανση	Αριθμός Επαναλήψεων
	Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	5mg Cd/kg εδάφους	20mg Cd/kg εδάφους			
	7g/kg εδάφους						
MZCd1Σ	X	-	X	-	X	X	4
MZCd2Σ	X	-	-	X	X	X	4
MΣ	-	-	-	-	X	X	4
MZ	X	-	-	-	-	X	4
MZCd1	X	-	X	-	-	X	4
MZCd2	X	-	-	X	-	X	4
MZΣ	X	-	-	-	X	X	4
MCd1Σ	-	-	X	-	X	X	4
MCd2Σ	-	-	-	X	X	X	4
MBCd1Σ	-	X	X	-	X	X	4
MBCd2Σ	-	X	-	X	X	X	4
MΣ	-	-	-	-	X	X	4
MB	-	X	-	-	-	X	4
MBCd1	-	X	X	-	-	X	4
MBCd2	-	X	-	X	-	X	4
MBΣ	-	X	-	-	X	X	4
MCd1Σ	-	-	X	-	X	X	4
MCd2Σ	-	-	-	X	X	X	4

Πίνακας 2.3.2.1.2: Πειραματική διάταξη καδμίου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ

1^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MZCd1Σ	MCd2Σ	MZCd1	MB
MΣ	MBCd1Σ	MZΣ	MBCd1
MZCd2Σ	MBΣ	MZCd2Σ	MΣ
MZ	MBCd2Σ	MCd1Σ	MBCd2
MCd2Σ	MCd1Σ	-	-

2^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

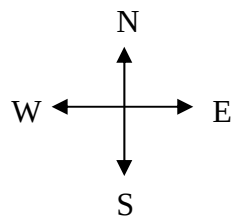
MB	MCd1Σ	MCd2Σ	MZCd1
MBCd1	MBCd2	MZCd2Σ	MBCd1Σ
MZCd1Σ	MZCd2Σ	MZΣ	MBCd2Σ
MCd1Σ	MΣ	MZ	MCd2Σ
MΣ	MBΣ	-	-

3^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MBCd1Σ	MZCd2Σ	MCd1Σ	MBCd2Σ
MBCd2	MZΣ	MZCd1	MBΣ
MCd2Σ	MZCd1Σ	MΣ	MB
MΣ	MZCd2Σ	MCd1Σ	MBCd1
MCd2Σ	MZ	-	-

4^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MCd2Σ	MBCd2Σ	MB	MBCd1
MΣ	MΣ	MBΣ	MBCd2
MCd1Σ	MZΣ	MZCd2Σ	MBCd1Σ
MZ	MZCd1	MZCd1Σ	MCd2Σ
MZCd2Σ	MCd1Σ	-	-



Πίνακας 2.3.2.1.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος.

Μηχανική Ανάλυση	
Άμμος (%)	39
Άργιλος (%)	30
Ιλύς (%)	31
pH	6,7
% Ολικό CaCO ₃	IXNH
% Οργανική Ουσία	1,0
Νιτρικό άζωτο (mg kg ⁻¹)	9
Αμμωνιακό άζωτο (mg kg ⁻¹)	3
Olsen – P (mg kg ⁻¹)	57
Ανταλλάξιμο K ⁺ (mg kg ⁻¹)	194
Συνολική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (mg kg⁻¹)	
Cd	0,008
Pb	0,02

Όλα τα φυτοδοχεία παρέμειναν στο θερμοκήπιο για 50 ημέρες από την βλάστηση του σιταριού, σε μια διάταξη που φαίνεται στον Πίνακα 2.3.2.1.2. Κατά το διάστημα αυτό, η εδαφική υγρασία τους ελεγχόταν τακτικά, ώστε να διατηρείται η περιεκτικότητα του φυτοδοχείου σε νερό στο ποσοστό του 65% της υδατοχωρητικότητας του εδάφους. Μετά το πέρας του ανωτέρου διαστήματος, τα φυτά συλλέχθηκαν μαζί με το ριζικό τους σύστημα, πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, στραγγίστηκαν σε πλαστικό κόσκινο και προσδιορίστηκαν τα εξής μορφολογικά τους χαρακτηριστικά: ύψος φυτού, μήκος ρίζας και χλωρό βάρος. Στη συνέχεια, τα φυτά τοποθετήθηκαν μέσα σε χάρτινες σακούλες και εισήχθησαν στο πυριαντήριο για 48 ώρες στους 75 °C, προκειμένου να επιτευχθεί η ξήρανσή τους. Ακολούθησε ζύγιση των φυτών για προσδιορισμό του ξηρούς τους βάρους και στη συνέχεια η άλεσή τους.



***Εικόνα 2.3.2.1.1:** Πείραμα προσρόφησης καδμίου σε ζεόλιθο και μπεντονίτη, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών σιταριού σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.*

2.3.2.1.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου στα φυτά

Η συγκέντρωση του Cd στους φυτικούς ιστούς, προσδιορίστηκε με την μέθοδο της ξηρής καύσης, σύμφωνα με την οποία 1 g αλεσμένου φυτικού δείγματος τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο και εισάχθηκε στο φούρνο για 12-24 ώρες, στους 520 °C. Κατόπιν, στο χωνευτήριο προστέθηκαν 5 mL διαλύματος 2 N HCL. Ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL με ηθμό Whatman nr 40. Στη συνέχεια, οι ηθμοί διπλώθηκαν και μεταφέρθηκαν στα αντίστοιχα χωνευτήρια, τα οποία επανατοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 520 °C για άλλες 24 ώρες. Επαναλήφθηκαν οι διαδικασίες της πρώτης καύσης και ακολούθησε νέα διήθηση με καινούργιο ηθμό στις ίδιες ογκομετρικές φιάλες. Τέλος, οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώθηκαν με νερό μέχρι τη χαραγή και το εκχύλισμα το οποίο προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cd, με τη βοήθεια φωτοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

2.3.2.1.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cd στο έδαφος, ελήφθησαν δείγματα εδάφους από κάθε φυτοδοχείο. Τα δείγματα εδάφους αεροξηράνθηκαν και κατόπιν κοσκινίστηκαν (διάμετρος οπών κοσκίνου < 2 mm) και αποθηκεύτηκαν. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μέθοδο εκχύλισης του Lindsay και Norwell (1978), 10 g από κάθε δείγμα αεροξηραθέντος εδάφους μαζί με 20 mL διαλύματος DTPA, τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη των 125 mL και ανακινήθηκαν για 2 ώρες σε μηχανικό αναδευτήρα. Ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων και προσδιορισμός της

διαθέσιμης ποσότητας Cd σε αυτά, με τη βοήθεια του φλωγοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

2.3.2.2 Πείραμα μολύβδου

Αντίστοιχο πείραμα με το πείραμα του καδμίου, πραγματοποιήθηκε και σε έδαφος επιβαρυνμένο με μόλυβδο. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε, η λίπανση που εφαρμόστηκε καθώς και οι συγκεντρώσεις των υλικών που προστέθηκαν, ήταν ίδιες με το πείραμα του καδμίου. Διάλυμα μολύβδου εφαρμόστηκε στο έδαφος σε συγκέντρωση 300 ή 1000 mg Pb/kg εδάφους αντίστοιχα, και το φυτό που μελετήθηκε ήταν το σιτάρι. Αναλυτικά οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.2.2.1.

Όλα τα φυτοδοχεία παρέμειναν στο θερμοκήπιο για 50 ημέρες από την βλάστηση του σιταριού, σε μια διάταξη που φαίνεται στον Πίνακα 2.3.2.2.2. Κατά το διάστημα αυτό, τα φυτοδοχεία διατηρήθηκαν χωρίς ζιζάνια και με σταθερή εδαφική υγρασία, ίση με το 65% της υδατοχωρητικότητας του εδάφους. Μετά το πέρας του ανωτέρου χρόνου, τα φυτά συλλέχτηκαν μαζί με το ριζικό τους σύστημα και προσδιορίστηκαν τα εξής μορφολογικά τους χαρακτηριστικά: ύψος φυτού, μήκος ρίζας και χλωρό βάρος. Στη συνέχεια, τα φυτά τοποθετήθηκαν σε χάρτινες σακούλες και εισήχθησαν στο πυριαντήριο για 48 ώρες στους 75 °C, προκειμένου να επιτευχθεί η ξήρανσή τους. Ακολούθησε μέτρηση του ξηρού τους βάρους και στη συνέχεια η άλεσή τους, προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του μετάλλου στους ιστούς τους.

Πίνακας 2.3.2.2.1: Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν στο πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης του μολύβδου στο έδαφος από τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, με ταυτόχρονη καλλιέργεια φυτών σιταριού.

Μεταχείριση	Υλικό Προσρόφησης		Συγκέντρωση Διαλύματος Μολύβδου		Σιτάρι	Λίπανση	Αριθμός Επαναλήψεων
	Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	5mg Pb/kg εδάφους	20mg Pb/kg εδάφους			
MZPb1Σ	X	-	X	-	X	X	4
MZPb2Σ	X	-	-	X	X	X	4
MΣ	-	-	-	-	X	X	4
MZ	X	-	-	-	-	X	4
MZPb1	X	-	X	-	-	X	4
MZPb2Σ	X	-	-	X	-	X	4
MZΣ	X	-	-	-	X	X	4
MPb1Σ	-	-	X	-	X	X	4
MPb2Σ	-	-	-	X	X	X	4
MBPb1Σ	-	X	X	-	X	X	4
MBPb2Σ	-	X	-	X	X	X	4
MΣ	-	-	-	-	X	X	4
MB	-	X	-	-	-	X	4
MBPb1	-	X	X	-	-	X	4
MBPb2	-	X	-	X	-	X	4
MBΣ	-	X	-	-	X	X	4
MPb1Σ	-	-	X	-	X	X	4
MPb2Σ	-	-	-	X	X	X	4

Πίνακας 2.3.2.2.2: Πειραματική διάταξη μολύβδου σε φυτοδοχεία, στο θερμοκήπιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ

1^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MZPb1Σ	MPb2Σ	MZPb1	MBPb1Σ
MΣ	MBPb2Σ	MZΣ	MBPb2
MZPb2Σ	MBΣ	MZPb2Σ	MPb1Σ
MZ	MPb2Σ	MPb1Σ	MΣ
MB	MBPb1	-	-

2^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

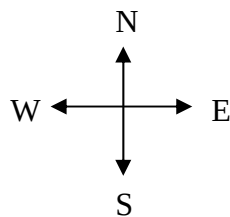
MB	MBPb2Σ	MPb2Σ	MPb1Σ
MBPb1Σ	MBPb1	MZPb2Σ	MΣ
MZPb1Σ	MPb2Σ	MZΣ	MZPb1
MPb1Σ	MΣ	MZ	MBPb2
MBΣ	MZPb2Σ	-	-

3^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MZPb1	MPb1Σ	MB	MBPb2Σ
MBPb2	MPb2Σ	MBPb1	MBΣ
MZPb2Σ	MBPb1Σ	MPb2Σ	MΣ
MΣ	MZ	MPb1Σ	MZΣ
MZPb1Σ	MZΣ	-	-

4^Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

MPb2Σ	MΣ	MPb1Σ	MBPb1
MBΣ	MZPb1Σ	MΣ	MPb2Σ
MZPb2Σ	MBPb2Σ	MZPb2Σ	MBPb1Σ
MZ	MZPb1	MBPb2	MB
MPb1Σ	MZΣ	-	-



2.3.2.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου στα φυτά

Κατά αντιστοιχία με το πείραμα του καδμίου, και στο πείραμα του μολύβδου προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Pb στο εσωτερικό των φυτών, με την μέθοδο της ξηρής καύσης.

2.3.2.2.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος

Προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος, προκειμένου να διαπιστωθεί η μείωση ή όχι, της διαθέσιμης μορφής του στο έδαφος, λόγω της παρουσίας του πρόσθετου υλικού. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μετάλλου στο έδαφος, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις αρχές της μεθόδου εκχύλισης των Lindsay and Norwell (1978).

2.4 Στατιστική Ανάλυση

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων όπου χρειάστηκε, έγινε με το στατιστικό πρόγραμμα Statgraphics. Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν συγκρίθηκαν ανά δύο με τη χρήση του κριτηρίου F, της μεθόδου Ανάλυσης της Διακύμανσης (ANOVA), με στόχο την εύρεση της Ελάχιστης Σημαντικής Διαφοράς – L.S.D., σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

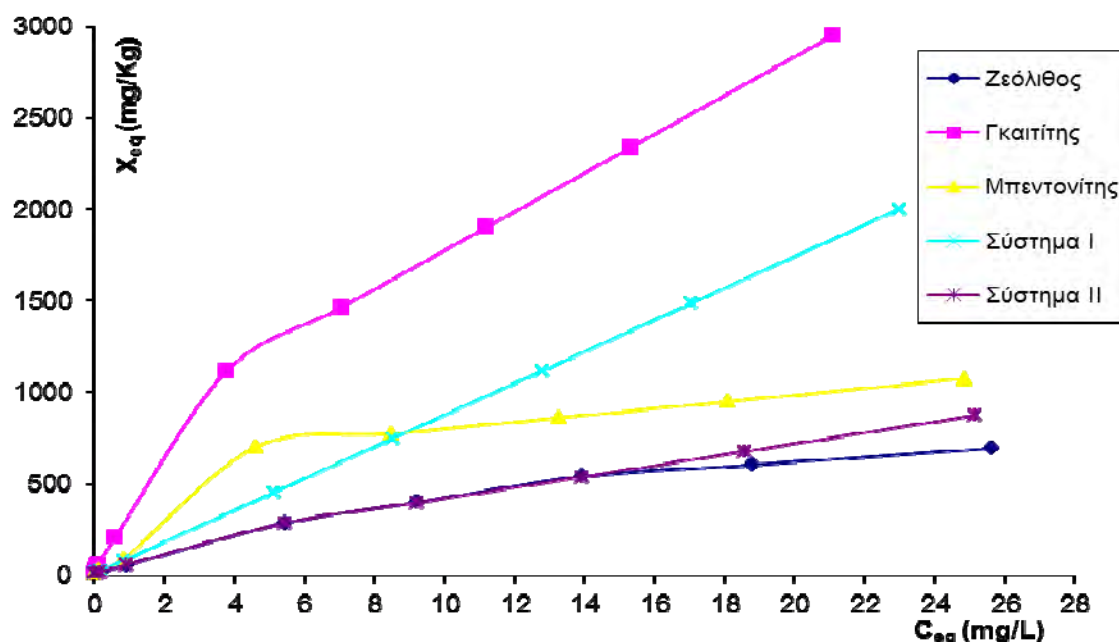
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο και στο θερμοκήπιο, παρουσιάζονται παρακάτω υπό μορφή πινάκων και γραφημάτων. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων αφορά τους μέσους όρους 3 ή και 4 επαναλήψεων, οι οποίοι ακολουθούνται από ένα μικρό γράμμα της Αγγλικής αλφαβήτου. Μέσοι όροι που έχουν το ίδιο γράμμα, σημαίνει ότι δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά στο $P \leq 0,05$.

3.1 Πειράματα στο εργαστήριο

3.1.1 Πείραμα προσρόφησης Φωσφόρου σε υδατικά διαλύματα

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων σε ζεόλιθο, γκαιτίτη, μπεντονίτη και συστήματα I και II, σε σχέση με τη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.1.1.



Σχήμα 3.1.1.1: Η προσρόφηση του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, γκαιτίτης, μπεντονίτης, σύστημα I και II, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση ισορροπίας του φωσφόρου.

Σύμφωνα με το παραπάνω Σχήμα 3.1.1.1, η πρόσληψη των φωσφορικών ιόντων σχεδόν σε όλα τα χρησιμοποιούμενα υλικά περιγράφεται από μια ενιαία, ομαλή και συνεχής καμπύλη που οδηγεί σε κορεσμό, υποδεικνύοντας μια πιθανή πολυστρωματική κάλυψη των ιόντων στην επιφάνεια του υλικού.

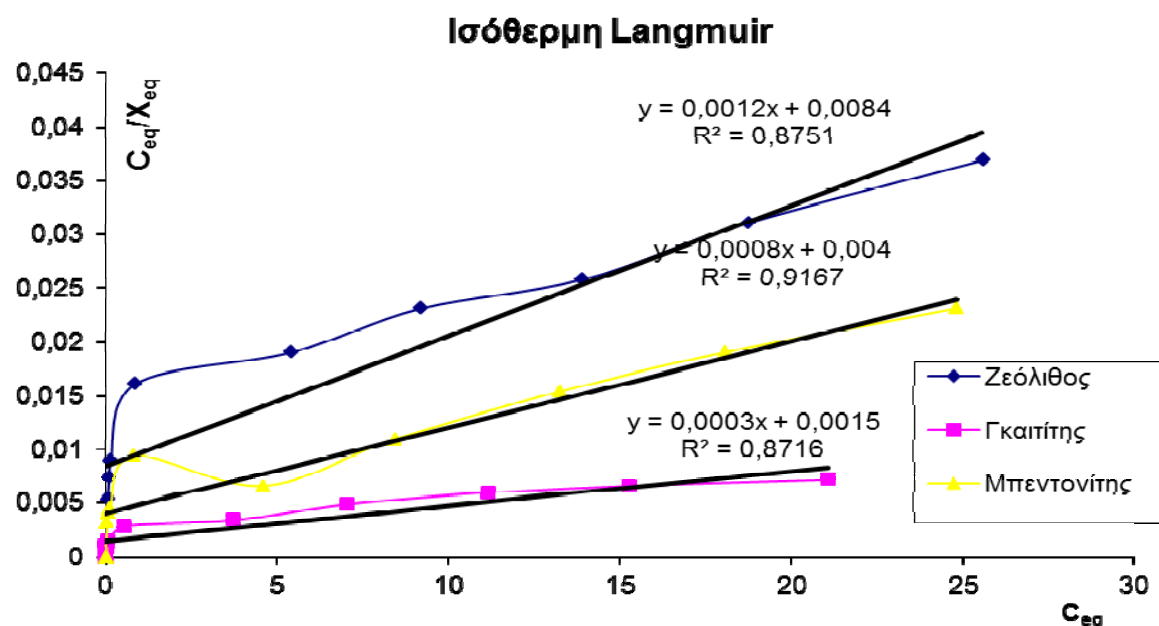
Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, η διεργασία της προσρόφησης ήταν πιο ευνοϊκή στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων, σε σχέση με τις χαμηλότερες. Δηλαδή, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του φωσφόρου στο διάλυμα, οδηγεί σε αύξηση του ποσού προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων πάνω στα ορυκτά, εξαιτίας αυξημένων κινητήριων δυνάμεων των ιόντων προς τις ενεργές θέσεις όλων των εξεταζόμενων ορυκτών. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί και από άλλους ερευνητές (Zhao και Zhou 2007, Inglezakis et al., 2010), οι οποίοι υποστήριζαν πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ρυπαντή στο διάλυμα, η αναλογία των ιόντων του προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης επίσης αυξάνεται και περισσότερα ιόντα στο διάλυμα είναι δυνατό να προσροφηθούν πάνω στο ορυκτό, οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης.

Η υψηλότερη προσρόφηση φωσφόρου καθώς και ο μεγαλύτερος ρυθμός προσρόφησης παρατηρήθηκε με την εφαρμογή του γκαιτίτη, ενώ με την εφαρμογή του ζεόλιθου καταγράφηκε η χαμηλότερη προσρόφηση φωσφορικών ιόντων. Από τη σύγκριση των συστημάτων I και II, διαπιστώθηκε διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ τους, με το σύστημα I να παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από το σύστημα II. Όπως προκύπτει από την παρατήρηση του ανωτέρου σχήματος, το σύστημα II παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το ζεόλιθο. Ενδιάμεσες τιμές προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων κατά την ισορροπία, καταγράφηκαν με την εφαρμογή του μπεντονίτη. Στη συγκέντρωση ισορροπίας των 8 mg/L, πάνω από το 50% του φωσφόρου που εφαρμόστηκε προσροφήθηκε από μπεντονίτη, ζεόλιθο, σύστημα I και γκαιτίτη, ενώ από το σύστημα II προσροφήθηκε το 35% του φωσφόρου που εφαρμόστηκε. Σε έρευνα των Sakadevan και Bavor (1998), βρέθηκε ότι, ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να προσροφά 2,15 g P/kg, στην περίπτωση χρήσης του για απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου από τα λύματα.

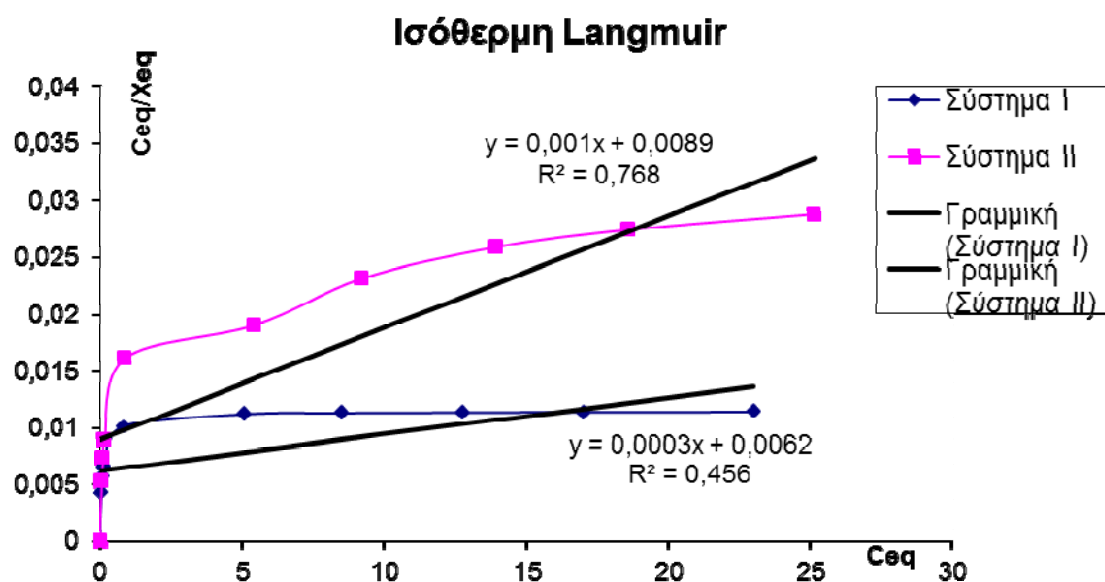
Τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης που αποκτήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση των δεδομένων των συγκεκριμένων πειραμάτων, με στόχο την καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται στην προσρόφηση. Πολλές προσπάθειες έγιναν για να διαπιστωθεί μια γενική

έκφραση που να περιγράφει τον τρόπο της προσρόφησης στις στερεές επιφάνειες για τα υγρή-στερεή φάση συστήματα προσρόφησης.

Οι εξισώσεις των μοντέλων προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν των Langmuir, Freundlich και Temkin και παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 3.1.1.2, 3.1.1.3, 3.1.1.4).

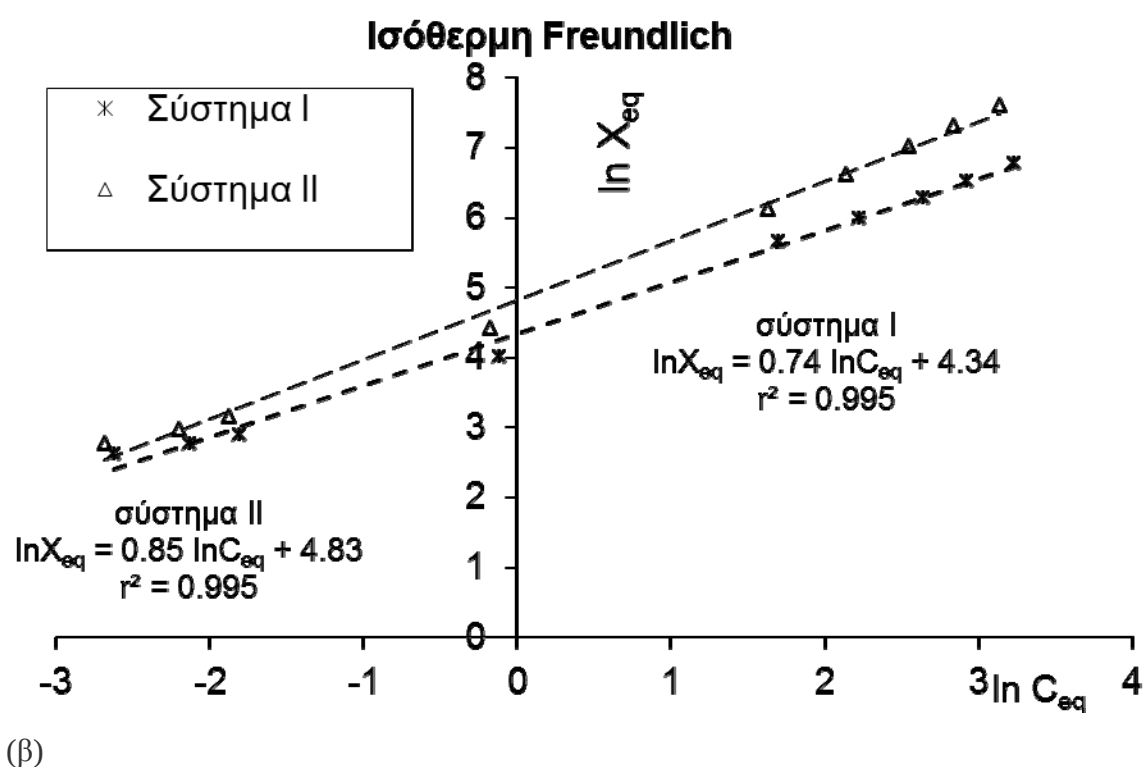
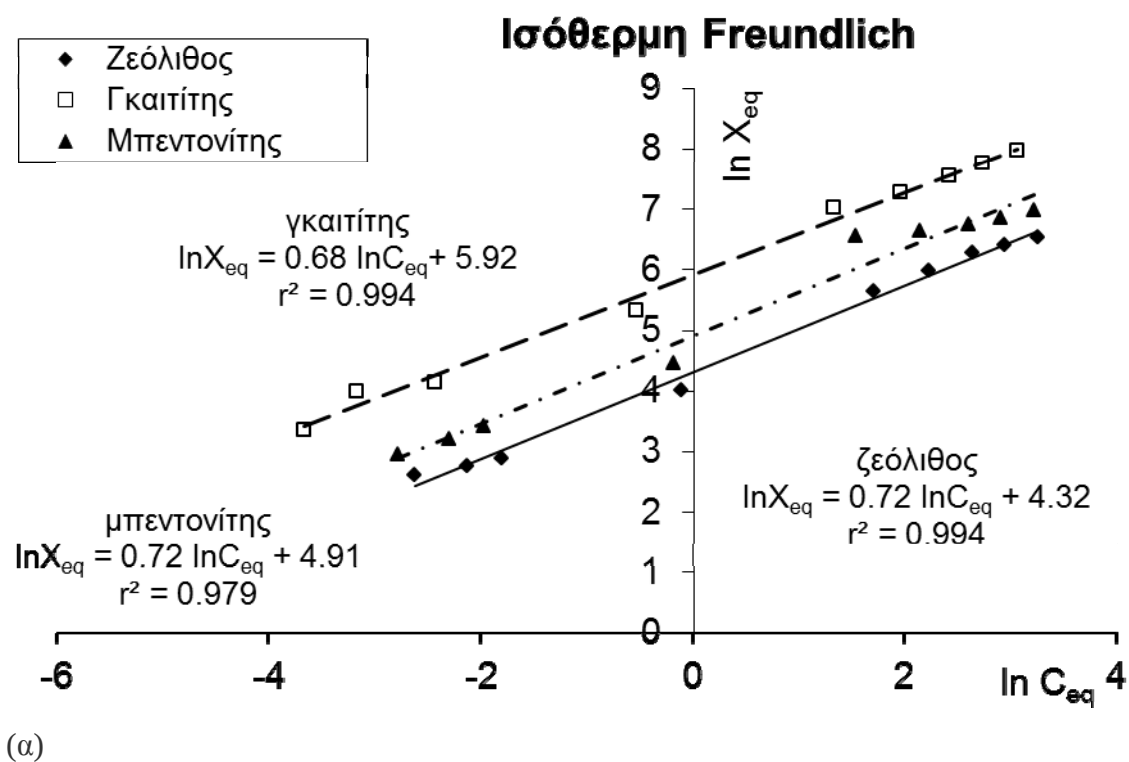


(α)

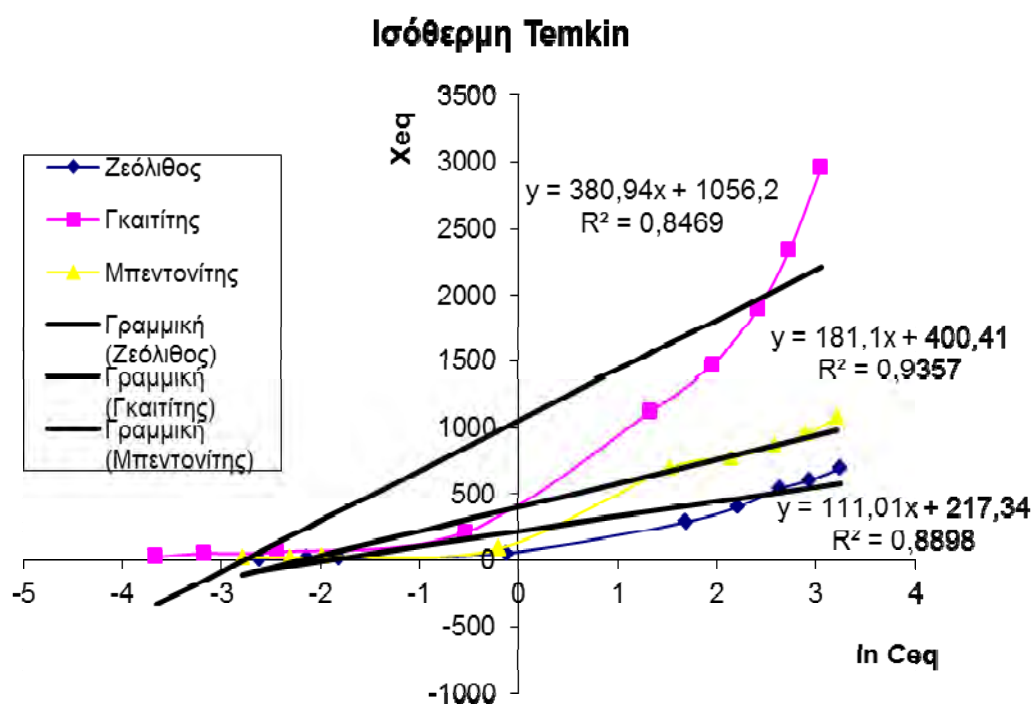


(β)

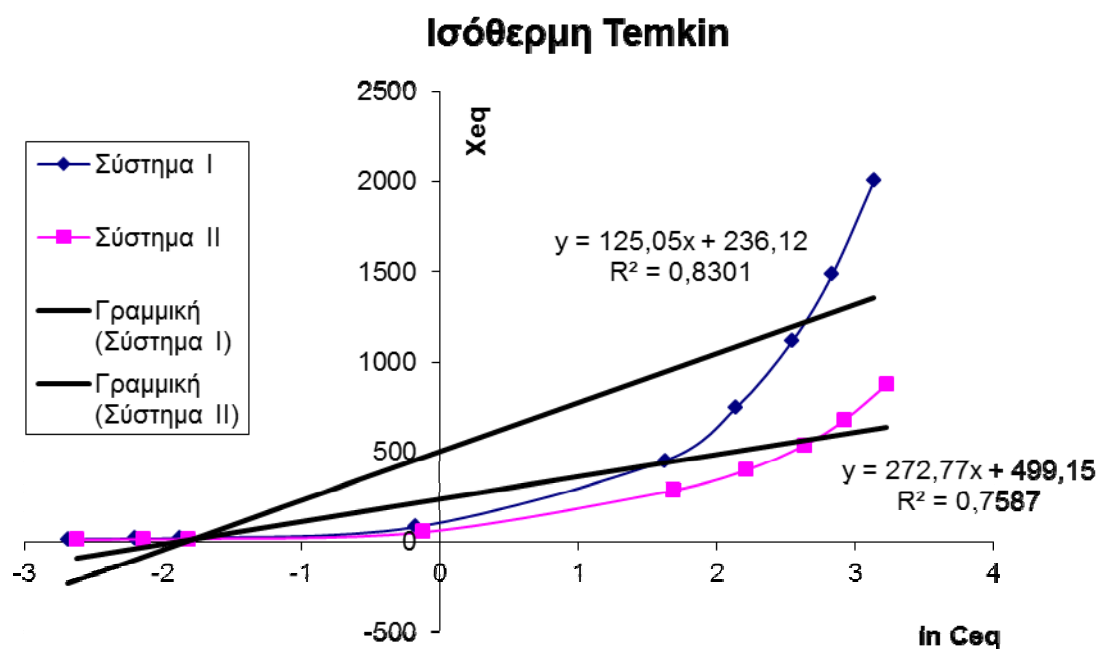
Σχήμα 3.1.1.2: Langmuir ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα α) επί του ζεόλιθου, του γκαϊπίτη και του μπεντονίτη και β) επί των συστημάτων I και II.



Σχήμα 3.1.1.3: Freundlich ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα α) επί του ζεόλιθου, γκαιτίτη, μπεντονίτη και β) συστημάτων I, II.



(α)



(β)

Σχήμα 3.1.1.4: Temkin ισόθερμες προσρόφησης του φωσφόρου από υδατικά διαλύματα
α) επί του ζεόλιθου, γκαϊτίτη, μπεντονίτη και β) συστημάτων I, II.

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των τιμών των προβλεπόμενων μοντέλων εκφράστηκε από τους συντελεστές συσχέτισης (r^2). Μια σχετικά υψηλή τιμή του r^2 (τιμή κοντά στο 1), υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς την κινητική προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στο εκάστοτε χρησιμοποιούμενο υλικό προσρόφησης. Ωστόσο, στα δύο από τα τρία μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν, οι παρατηρούμενες ασυνέχειες στις κλίσεις των αντίστοιχων γραφημάτων που σχεδιάστηκαν για τις γραμμικοποιημένες μορφές των εξισώσεων που τα περιγράφουν, είχαν ως αποτέλεσμα χαμηλότερους συντελεστές συσχέτισης. Επίσης, χαμηλότερες ήταν και οι προσδιορισθείσες τιμές για τις διάφορες παραμέτρους των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν, κάτι που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοια συστήματα (Wambu et al., 2009).

Οι εκτιμώμενες παράμετροι όλων των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν, συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.1.1.

Πίνακας 3.1.1.1: Οι παράμετροι των ισόθερμων Langmuir, Freundlich και Temkin, για την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τα πέντε διαφορετικά υλικά βελτίωσης.

Ισόθερμες/ Προσροφητές	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	X_m (mg/kg)	K_L (L/mg)	r^2	K_F (L/mg)	n	r^2	b (J/mol)	K_T (L/mg)	r^2
Ζεόλιθος	833.33	0.14	0.875	75.19	1.39	0.994	22.32	7.08	0.890
Γκαίτιτης	3333.33	0.20	0.872	372.41	1.47	0.994	6.50	16.00	0.847
Μπεντονίτης	1250.00	0.20	0.917	135.64	1.39	0.979	13.68	9.12	0.936
Σύστημα Ι	1000.00	0.11	0.768	76.71	1.35	0.995	19.81	6.61	0.830
Σύστημα ΙΙ	3333.33	0.05	0.456	125.21	1.18	0.995	9.08	6.23	0.759

Σύμφωνα με τον ανωτέρω Πίνακα, η ισόθερμη Langmuir ανέδειξε πολύ καλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης για όλα τα υλικά, εκτός του συστήματος ΙΙ, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές φωσφορικών ιόντων. Συνεπώς, τα δεδομένα του συγκεκριμένου πειράματος, μπορούν να προσομοιωθούν με την χρήση αυτού του μοντέλου, για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης. Σε ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν οι ερευνητές Zhao και Zhou (2007), οι οποίοι μελέτησαν την απορρόφηση του φωσφόρου από υγρά απόβλητα σε ζεόλιθο.

Όλα τα υλικά που ακολουθούν την ισόθερμη Freundlich, εμφανίζουν συντελεστή συσχέτισης μεταξύ 0.98 και 1.00, γεγονός που σύμφωνα με τους Kul και Caliskan (2009), χαρακτηρίζει ευνοϊκή την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στα υπό μελέτη υλικά. Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.1.1.1 για τις τιμές των K_F και n , μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι, η συγγένεια μεταξύ του φωσφόρου και του γκαϊτίτη είναι ισχυρή, καθώς σύμφωνα με το μοντέλο του Freundlich όσο πιο υψηλή είναι η τιμή του K_F τόσο ισχυρότερη είναι η συγγένεια του προσροφητικού υλικού με την προσροφούμενη ουσία. Επίσης, η πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Freundlich, αποδεικνύει ότι η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στα χρησιμοποιούμενα υλικά, είναι πολυστρωματική.

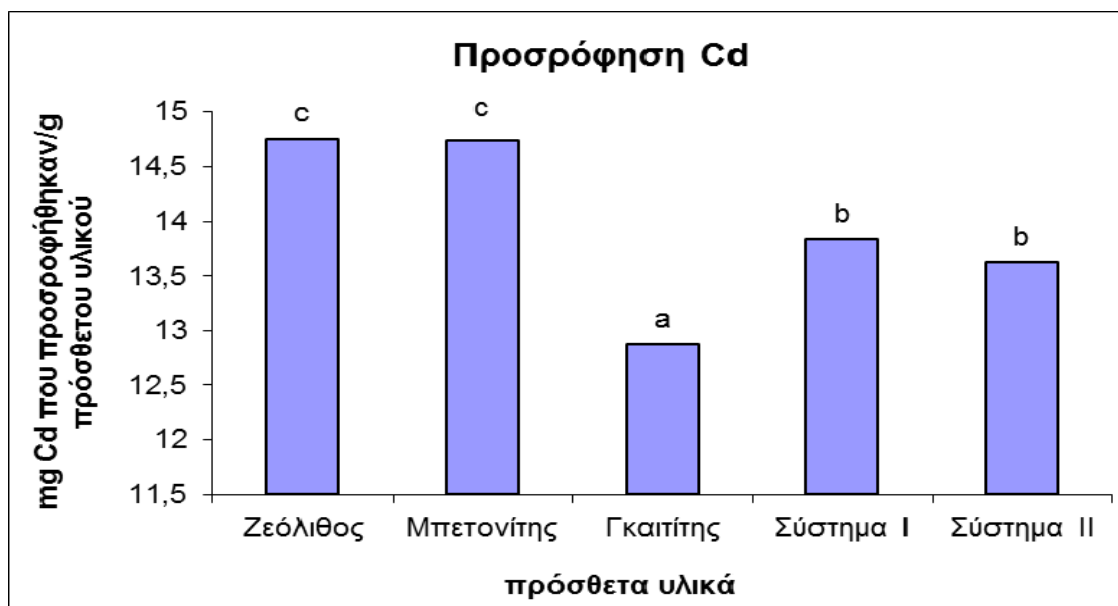
Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα της έρευνας των Sakadevan και Bavor (1998), οι οποίοι μελέτησαν την ενδεχόμενη χρήση του ζεόλιθου και των βιομηχανικών υποπροϊόντων, ως υποστρώματα για την εξάλειψη του φωσφόρου τεχνητών υγροτόπων. Οι ερευνητές απέδειξαν ότι, η εξίσωση Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση φωσφόρου σε σύγκριση με την εξίσωση Langmuir.

Οι ισόθερμες Temkin παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές του συντελεστή συσχέτισης από τις ισόθερμες Freundlich (Πίνακας 3.1.1.1).

Συγκρίνοντας τις τιμές των παραμέτρων X_m και K_L των ισόθερμων Langmuir, K_F της ισόθερμου Freundlich και K_T της ισόθερμου Temkin για τον ζεόλιθο και το σύστημα I, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι, η επιφάνεια του συστήματος I παρουσιάζει παρόμοιες ιδιότητες απορρόφησης με τον ζεόλιθο, αποδεικνύοντας ότι, ο ζεόλιθος του συστήματος I επικαλύπτει την επιφάνεια του συστήματος I σε μεγάλο ποσοστό.

3.1.2 Πείραμα προσρόφησης Καδμίου σε υδατικά διαλύματα

Στο Σχήμα 3.1.2, απεικονίζεται η συγκέντρωση των ιόντων καδμίου που προσροφήθηκε από τον ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαϊτίτη, σύστημα I και σύστημα II, σε πείραμα προσρόφησης του καδμίου σε υδατικά διαλύματα, στο εργαστήριο.



LSD: 0,571

Σχήμα 3.1.2: Η προσρόφηση του καδμίου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιοίτης, σύστημα I και II.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 3.1.2, διαπιστώνεται μια ομαδοποίηση των ανωτέρω υλικών ως προς την ικανότητα προσρόφησης του καδμίου, με την πρώτη ομάδα που αποτελείται από τα υλικά ζεόλιθο και μπεντονίτη, να παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης του καδμίου (14,76 mg Cd/g υλικού), χωρίς να υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο υλικών. Έπεται η ομάδα των συστημάτων I και II, ενώ τελευταίο στην κατάταξη υλικό είναι ο γκαιοίτης, με την μικρότερη ικανότητα προσρόφησης του καδμίου (12,87 mg Cd/g γκαιοίτη).

Στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων μεταξύ τους, ανέδειξε την ύπαρξη στατιστικώς σημαντικής διαφοράς μεταξύ των δύο ομάδων προσροφητικών υλικών, αλλά και μεταξύ αυτών σε σύγκριση με τον γκαιοίτη, σε επίπεδο σημαντικότητας $p \leq 0,001$. Ωστόσο, τα υπό μελέτη υλικά που ανήκουν στην ίδια ομάδα παρουσίασαν μη σημαντικές διαφορές ως προς την ικανότητα προσρόφησης του καδμίου.

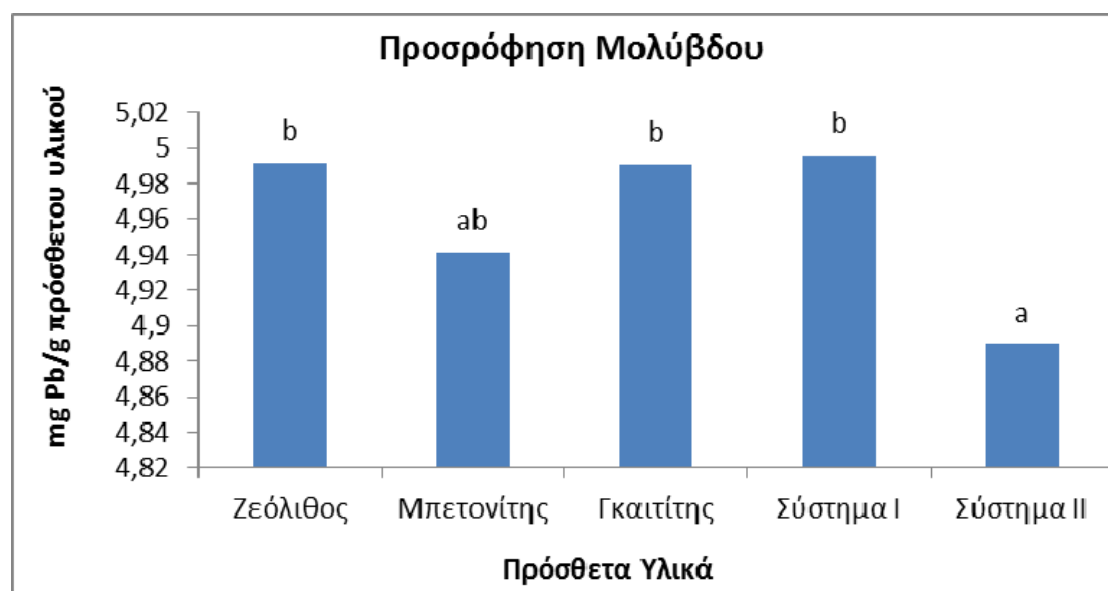
Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα έρευνας της Καλαϊτζάκη (2010), όπου διαπιστώθηκε η καλή προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη για το κάδμιο, καταγράφοντας τιμές απομάκρυνσης του μετάλλου από υδατικά διαλύματα που

κυμαίνονται από 53 έως 84% περίπου, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου ήταν ικανοποιητική, αλλά επιτεύχθηκαν μικρότερες τιμές απομάκρυνσης σε σχέση με το μπεντονίτη, που κυμαίνονται από 52-82% περίπου.

Η προσρόφηση του καδμίου στο ζεόλιθο έχει ένα χαρακτήρα ανταλλαγής ιόντων και σύμφωνα με τους Sprynsky et al. (2006), αποτελείται από τρία στάδια. Δηλαδή, την προσρόφηση στην επιφάνεια των μικροκρυστάλλων του κλινοπτιλόλιθου, το στάδιο της αναστροφής, και την μέτρια προσρόφηση στο εσωτερικό των μικροκρυστάλλων.

3.1.3 Πείραμα προσρόφησης Μολύβδου σε υδατικά διαλύματα

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συγκέντρωση των ιόντων μολύβδου που προσροφήθηκε στο ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη, σύστημα I και σύστημα II, σε πείραμα προσρόφησης του καδμίου σε υδατικά διαλύματα, στο εργαστήριο.



LSD: 0,099

Σχήμα 3.1.3.1: Προσρόφηση του μολύβδου από υδατικά διαλύματα στα οποία έχουν προστεθεί τα υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και II.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.1.3.1, ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και το σύστημα I, παρουσίασαν την καλύτερη προσροφητική ικανότητα, η οποία ανήλθε στα 4,99mg μολύβδου/ g πρόσθετου υλικού. Έπεται ο μπεντονίτης με πολύ μικρή διαφορά και ακολουθεί το σύστημα II, το οποίο απομάκρυνε την μικρότερη ποσότητα του μετάλλου από το διάλυμα.

Η υψηλή προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου καταγράφηκε και σε έρευνα των Sprynsky et al. (2006). Ωστόσο, σε έρευνα του Inglezaki και των συνεργατών του (2007), βρέθηκε ότι ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός στην απομάκρυνση του Pb (II) από ό, τι ο κλινοπιτιλόλιθος.

Σύμφωνα με αναφορές στη βιβλιογραφία, η υψηλή προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου οφείλεται κυρίως στην ορυκτολογική δομή του κλινοπιτιλόλιθου (Yuan et al., 1999; Sparks, 2003). Ανάλυση XRD, κατέγραψε το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Al^{3+} στο πλαίσιο του κλινοπιτιλόλιθου (Castaldi et al., 2008) και ανταλλαγή των ιόντων K, Na, Ca από τα κατιόντα του μολύβδου, στα πλαίσια του κύριου μηχανισμού προσρόφησης του Pb στο ζεόλιθο που είναι η ανταλλαγή ιόντων (Mozgawa et al., 2009). Τα ιόντα του μολύβδου, δεσμεύονται για πρώτη φορά σε ενεργειακά πιο ευνοϊκές θέσεις των πρόσθετων υλικών, με προσρόφηση πολλαπλών στρώσεων που λαμβάνει χώρα στη συνέχεια (Perić et al., 2004).

3.2 Πειράματα στο θερμοκήπιο

3.2.1 Αρχικά πειράματα στο θερμοκήπιο

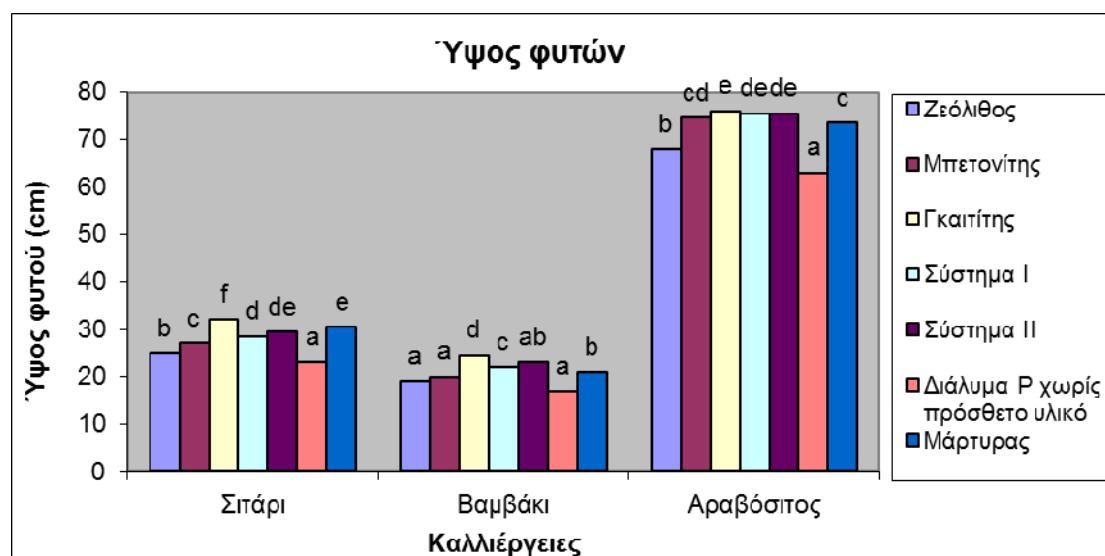
3.2.1.1 Πείραμα Φωσφόρου

Τα αποτελέσματα της επίδρασης του προστιθέμενου στο έδαφος ζεόλιθου, μπεντονίτη, γκαιτίτη, συστήματος I ή II τόσο στην ανάπτυξη των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου όσο και στο ίδιο το εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος, αναλύονται παρακάτω.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με φώσφορο, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση κάποιου υλικού βελτίωσης, παρουσιάζονται στα γραφήματα που ακολουθούν.

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.2.1.1.1 απεικονίζεται το ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος, σε σχέση με την καλλιέργεια και το πρόσθετο υλικό.

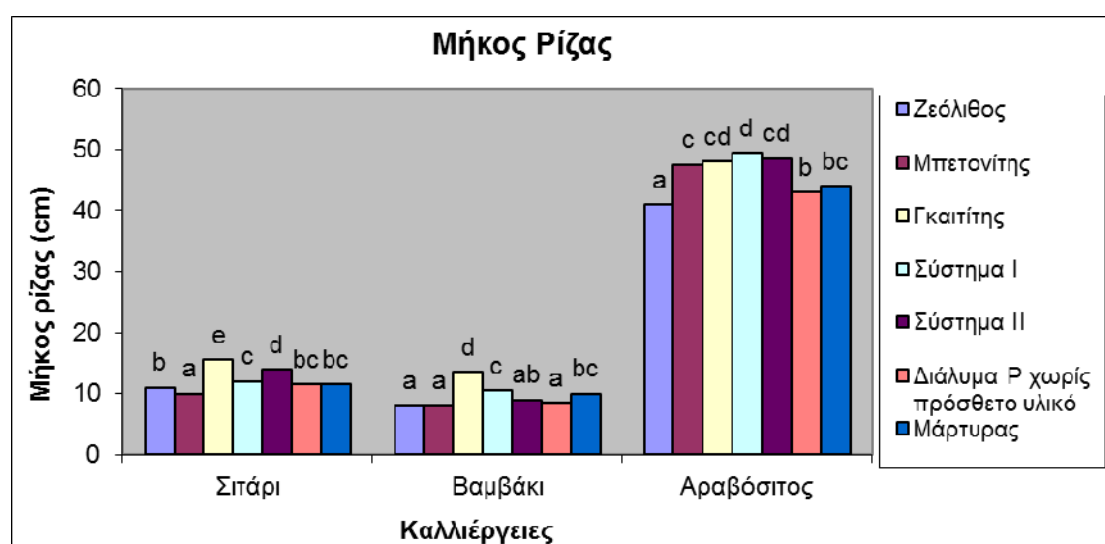


Σχήμα 3.2.1.1.1: Ύψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Ζ, Β, Γ, Σ I και Σ II.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 3.2.1.1.1 διαπιστώνεται η θετική επίδραση των πρόσθετων υλικών στο ύψος των φυτών. Φυτά και των τριών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με φώσφορο και με παράλληλη προσθήκη οποιοδήποτε υλικού, υπερέφεραν σε ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εμπλουτισμένο με φώσφορο χωρίς πρόσθετο υλικό. Εξαίρεση αποτελεί μόνο, η εφαρμογή ζεόλιθου ή μπετονίτη στην περίπτωση ανάπτυξης φυτών βαμβακιού σε εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος. Επίσης, στην πλειονότητα των περιπτώσεων, το ύψος των φυτών που δέχτηκαν κάποια επέμβαση, κυμάνθηκε στο ίδιο επίπεδο ή και σε λίγο υψηλότερο, από το ύψος των φυτών δεικτών. Η εφαρμογή του γκαϊτίτη είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, με ύψος μεγαλύτερο από αυτό των φυτών δεικτών αλλά και των υπόλοιπων φυτών.

Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα της μελέτης των Rafiee και Saad που πραγματοποιήθηκε το 2006. Οι ερευνητές απέδειξαν ότι, η χρήση του φυσικού ζεόλιθου ως υπόστρωμα ανάπτυξης φυτών μαρουλιού σε ένα κλειστό σύστημα καλλιέργειας, μπορεί να αυξήσει αποτελεσματικά την ανάπτυξη φυτών μαρουλιού. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δυνατότητα πρόσληψης μικροθρεπτικών και μακροθρεπτικών συστατικών και αμμωνίου του εδάφους από το ζεόλιθο, με μετέπειτα ευκολότερη πρόσβαση αυτών των κατιόντων στα φυτά. Δηλαδή, η παρουσία πρόσθετου υλικού, βελτιώνοντας τη διατροφική κατάσταση των φυτών η οποία διαταράχθηκε από τα υψηλά επίπεδα εφαρμογής φωσφόρου στο έδαφος, επιδρά θετικά στην ανάπτυξή τους (Jones, 1998).

Σχετικά με την ανάπτυξη του υπόγειου μέρους των φυτών του πειράματος, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



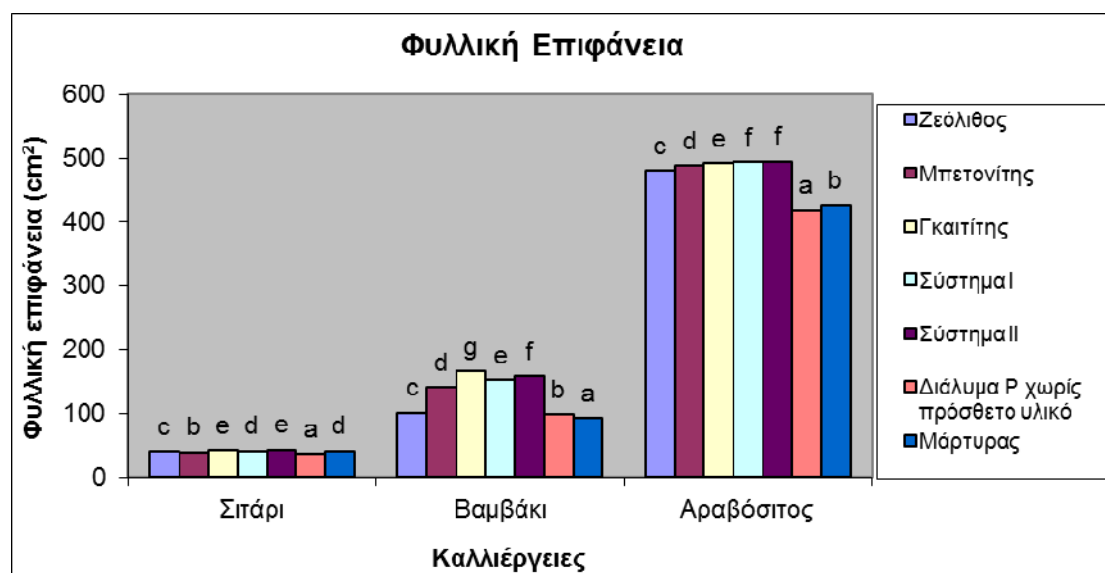
Σχήμα 3.2.1.1.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 3.2.1.1.2 προκύπτει ότι, η εφαρμογή του γκαϊτίτη και του συστήματος II σε ρυπασμένο έδαφος όπου καλλιεργήθηκε σιτάρι, η εφαρμογή του γκαϊτίτη και του συστήματος I σε έδαφος όπου προστέθηκε φώσφορος και καλλιεργήθηκε βαμβάκι και η εφαρμογή του μπεντονίτη, του γκαϊτίτη και των συστημάτων I και II σε έδαφος εμπλουτισμένο με φώσφορο όπου καλλιεργήθηκε

αραβόσιτος, οδήγησε στην ανάπτυξη φυτών με μεγαλύτερο μήκος ρίζας σε σχέση με το μη τροποποιημένο έδαφος.

Αν και στην συγκεκριμένη έρευνα η προσθήκη ζεόλιθου στο εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος δε φάνηκε να έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση στην αύξηση του μήκους της ρίζας των φυτών σε σύγκριση με τα φυτά δείκτες, σε έρευνα των Trinchera et al. (2010), αποδείχτηκε η θετική επίδραση του ζεόλιθου στο ριζικό σύστημα του αραβοσίτου, με την αύξηση του μήκους του καθώς και του αριθμού των δευτερευουσών ριζών.

Η φυλλική επιφάνεια των φυτών σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα του εδάφους απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.1.1.3.

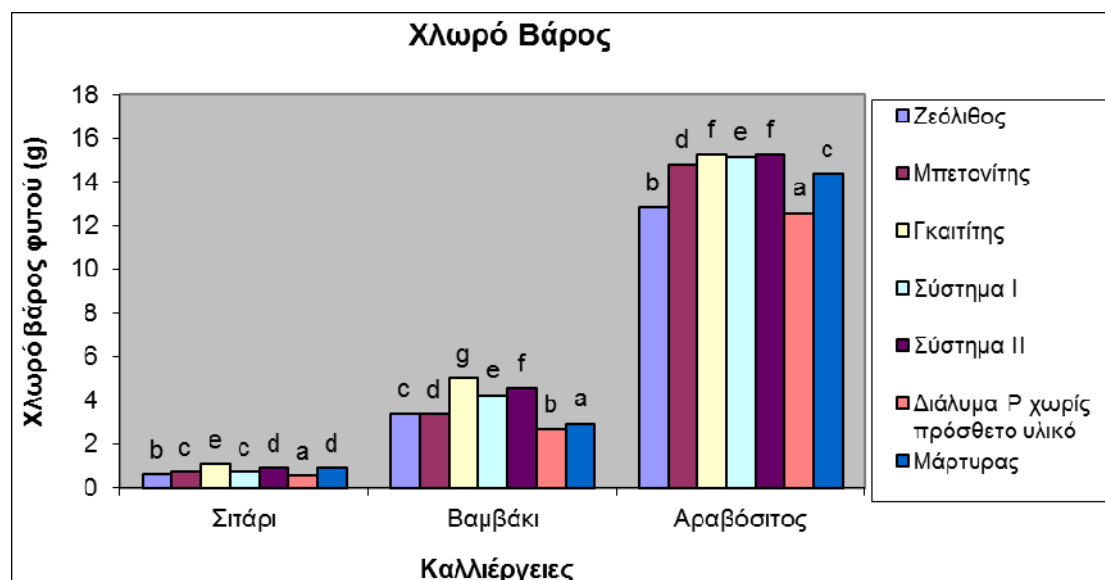


Σχήμα 3.2.1.1.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 3.2.1.1.3 προκύπτει ότι, η προσθήκη στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος όλων των υπό μελέτη υλικών ξεχωριστά, είχε σαν αποτέλεσμα τα φυτά και των τριών καλλιεργειών να φέρουν φύλλα με επιφάνεια μεγαλύτερη από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εμπλουτισμένο με φώσφορο χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση του βαμβακιού και του αραβοσίτου, η εφαρμογή πρόσθετων υλικών στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με φυλλική επιφάνεια

αρκετά μεγαλύτερη ακόμη και από αυτή, των φυτών που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες. Ειδικότερα, στην περίπτωση ανάπτυξης βαμβακιού στο εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος, η μεγαλύτερη φυλλική επιφάνεια καταγράφηκε με την εφαρμογή του γκαιτίτη. Όταν όμως στο ίδιο έδαφος καλλιεργήθηκε αραβόσιτος, η εφαρμογή των συστημάτων I και II είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με την μεγαλύτερη φυλλική επιφάνεια. Στην περίπτωση του σιταριού, φυτά με την μεγαλύτερη φυλλική επιφάνεια, αναπτύχθηκαν με την εφαρμογή γκαιτίτη και συστήματος II.

Η θετική επίδραση στα φυτά, της ενσωμάτωσης πρόσθετων υλικών στο εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος, αποδείχτηκε και με την καταγραφή του χλωρού τους βάρους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα.

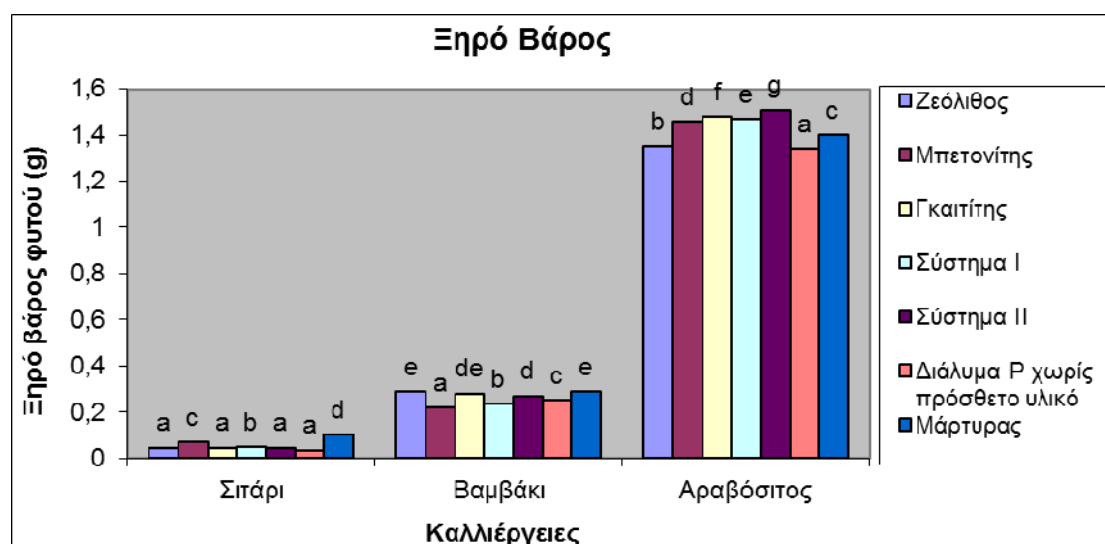


Σχήμα 3.2.1.1.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Ζ, Β, Γ, Σ I και Σ II.

Όπως παρατηρείται, όλα τα υπό μελέτη υλικά αύξησαν είτε λιγότερο είτε περισσότερο, το χλωρό βάρος των φυτών όλων των καλλιεργειών, σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με φώσφορο, χωρίς την προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Την μεγαλύτερη θετική επίδραση στο χλωρό βάρος των φυτών και των τριών καλλιεργειών, παρουσίασε ο γκαιτίτης. Ανάλογο ήταν το αποτέλεσμα και της προσθήκης του συστήματος II, στην περίπτωση καλλιέργειας

αραβοσίτου. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν από τους Ahmed et al. (2010) σχετικά με τη θετική επίδραση του ζεόλιθου στην απόδοση του αραβοσίτου.

Το ξηρό βάρος των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, σε σχέση με το εκάστοτε πρόσθετο υλικό, απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.1.1.5.



Σχήμα 3.2.1.1.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με φώσφορο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

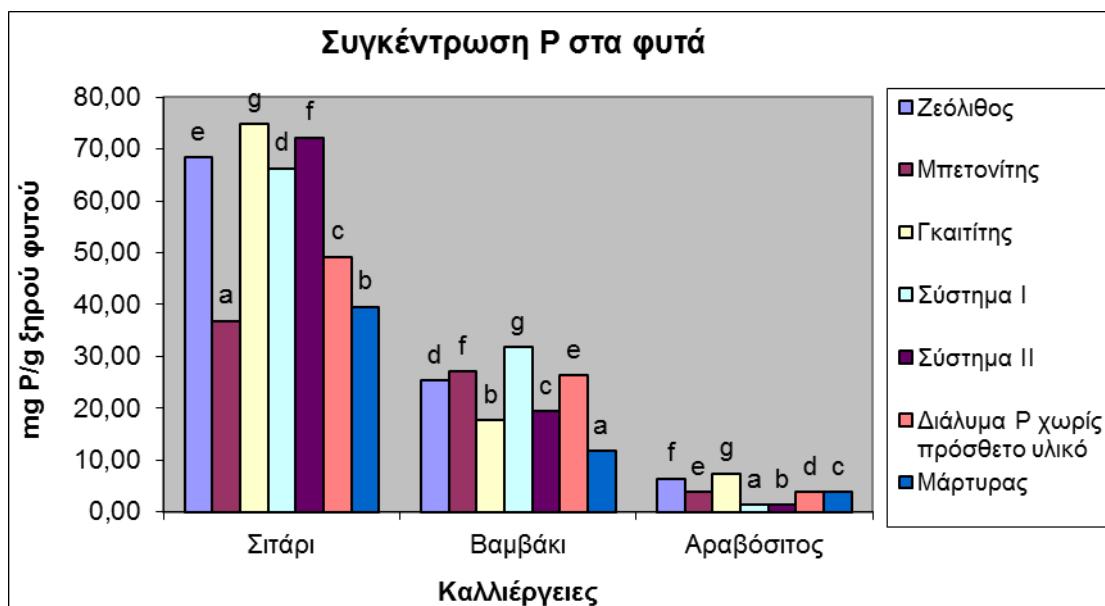
Από την παρατήρηση του ανωτέρου διαγράμματος προκύπτει ότι, ο αραβόσιτος έχει υψηλότερο ξηρό βάρος από το σιτάρι, ενώ το βαμβάκι παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές, όπως είναι γενικά αποδεκτό. Η μη εφαρμογή πρόσθετου υλικού στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με ξηρό βάρος μικρότερο από το αντίστοιχο των φυτών του μάρτυρα, και για τις τρεις καλλιέργειες. Ωστόσο, στην περίπτωση του αραβοσίτου, η παρουσία πρόσθετου υλικού στο εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με ξηρό βάρος μεγαλύτερο από αυτό των φυτών σε εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό και το καλύτερο αποτέλεσμα καταγράφηκε με την εφαρμογή του συστήματος II. Επίσης, το μεγαλύτερο ξηρό βάρος φυτών σιταριού και βαμβακιού, καταγράφηκε όταν στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος ενσωματώθηκε μπετονίτης και ζεόλιθος, αντίστοιχα.

Η παρουσία πρόσθετου υλικού στο έδαφος φαίνεται να επηρεάζει την χημεία του εδάφους, έχοντας θετική επίδραση στο βάρος των φυτών και στην ανάπτυξή τους γενικότερα. Η άποψη αυτή, ενισχύεται και από τα αποτελέσματα έρευνας του Leggo (2000), σύμφωνα με την οποία, η ενσωμάτωση αμμωνιακού ζεόλιθου στο έδαφος, με την αύξηση του αερισμού της ριζόσφαιρας που προκαλεί, συμβάλει στην αύξηση του ξηρού βάρους των αναπτυσσόμενων φυτών κατά 19% σε σχέση με το μάρτυρα.

Γενικότερα, τα αποτελέσματα του τελευταίου Σχήματος είναι σχεδόν παρόμοια με αυτά των προηγούμενων, που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών. Από την σύγκριση των διαφόρων υλικών μεταξύ τους, προκύπτει η αυξημένη προσροφητική ικανότητα του γκαιτίτη για τον φώσφορο. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στην ελάττωση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στη ριζόσφαιρα των φυτών, αποφεύγοντας κατά συνέπεια πιθανά συμπτώματα τοξικότητας στα φυτά. Παράλληλα, επιτυγχάνεται ανάπτυξη φυτών με τα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η αυξημένη ικανότητα προσρόφησης του φωσφόρου από τον γκαιτίτη, καταγράφηκε και στα αποτελέσματα του πειράματος προσρόφησης του φωσφόρου από τον γκαιτίτη σε υδατικά διαλύματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη συγκέντρωση του P στους φυτικούς ιστούς

Στο παρακάτω Σχήμα εικονίζεται το ποσό του προσροφημένου P ανά g ξηρού βάρους των φυτών σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα προστιθέμενα υλικά.



Σχήμα 3.2.1.1.6: Προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους φυτού, σε συνάρτηση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά του εδάφους.

Στην περίπτωση του σιταριού, η προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους φυτού, είναι μικρότερη από αυτή των φυτών δεικτών μόνο όταν στο έδαφος εφαρμόστηκε ο μπεντονίτης. Η προσθήκη των υπόλοιπων υλικών φαίνεται να είχε αντίθετο αποτέλεσμα. Φυτά τα οποία αναπτύχθηκαν σε εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου, βρέθηκαν να έχουν στους ιστούς τους μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους, από αυτή των φυτών δεικτών αλλά και από αυτή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εμπλουτισμένο με φώσφορο χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού. Συγκεκριμένα, η προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους των φυτών σιταριού, αυξανόταν από την εφαρμογή του: συστήματος I < ζεόλιθου < συστήματος II < γκαϊτίτη, αντίστοιχα.

Όταν στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος αναπτύχθηκε βαμβάκι και εφαρμόστηκε ο γκαϊτίτης, το σύστημα II ή ο ζεόλιθος, η συγκέντρωση του φωσφόρου στους ιστούς των φυτών ήταν μικρότερη από αυτή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Αντίθετα, η προσθήκη μπεντονίτη ή συστήματος I, αύξησε την προσροφημένη από τα φυτά ποσότητα φωσφόρου, με την μεγαλύτερη να παρατηρείται στην περίπτωση εφαρμογής του συστήματος I.

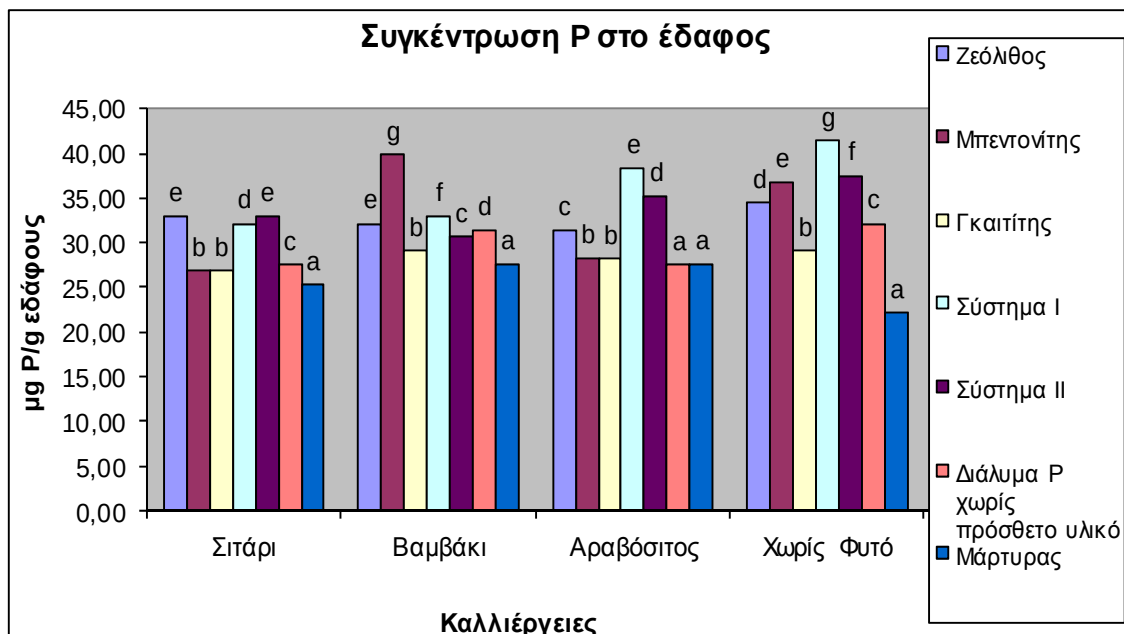
Στην περίπτωση του αραβοσίτου, μόνο η εφαρμογή του συστήματος Ι ή ΙΙ κατάφερε να διατηρήσει την προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Όλες οι άλλες μεταχειρίσεις αύξησαν την απορρόφηση του φωσφόρου ανά g ξηρού βάρους των φυτών, μετατρέποντας τις μη διαθέσιμες και αργά διαθέσιμες χημικές μορφές του φωσφόρου στο έδαφος σε διαθέσιμες για πρόσληψη από τα φυτά.

Η παρατήρηση της τελευταίας στήλης του Σχήματος που απεικονίζει την ανάπτυξη φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου σε έδαφος στο οποίο δεν προστέθηκε διάλυμα φωσφόρου ούτε κάποιο από τα υπό μελέτη υλικά βελτίωσης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, το σιτάρι απορροφά τρεις φορές περισσότερα ιόντα φωσφορικού άλατος από το βαμβάκι και οκτώ φορές περισσότερα από τον αραβόσιτο. Δηλαδή, παρατηρείται μια εκτεταμένη ποικιλία στην ικανότητα απορρόφησης του φωσφόρου από τα διάφορα είδη των καλλιεργειών. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από τα αποτελέσματα έρευνας του Delorme και των συνεργατών του (2000), ο οποίος εξέτασε διάφορα είδη φυτών ως προς την δυνατότητα χρήσης τους για μείωση των επιπέδων διαθέσιμου φωσφόρου στο έδαφος, στα πλαίσια μίας φιλικής προς το περιβάλλον τεχνικής απορρύπανσης. Κατόπιν συγκρίσεως των υπό μελέτη καλλιεργειών μεταξύ τους, διαπιστώθηκαν μεγάλες αποκλίσεις στην προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου, ενώ το υψηλότερο ποσό αφαίρεσης φωσφόρου από το έδαφος, καταγράφηκε στην περίπτωση καλλιέργειας αραβοσίτου και ινδικής μουστάρδας (114 και 108 kg P/ στρέμμα, αντίστοιχα).

Από την παρατήρηση του τελευταίου Σχήματος σε σύγκριση με όλα τα ανωτέρω, διαπιστώνεται ότι, τα φυτά στους ιστούς των οποίων βρέθηκε η μεγαλύτερη προσροφημένη ποσότητα φωσφόρου, παρουσίασαν και τα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Δηλαδή, το μήκος του υπέργειου και υπόγειου μέρους τους, ο δείκτης φυλλικής επιφάνειας, το χλωρό και ξηρό τους βάρος, υπερτερούσαν όλων των άλλων φυτών.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη διαθεσιμότητα του P στο έδαφος

Στο παρακάτω Σχήμα εικονίζεται το διαθέσιμο ποσό P ανά g εδάφους σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά βελτίωσης του εδάφους.



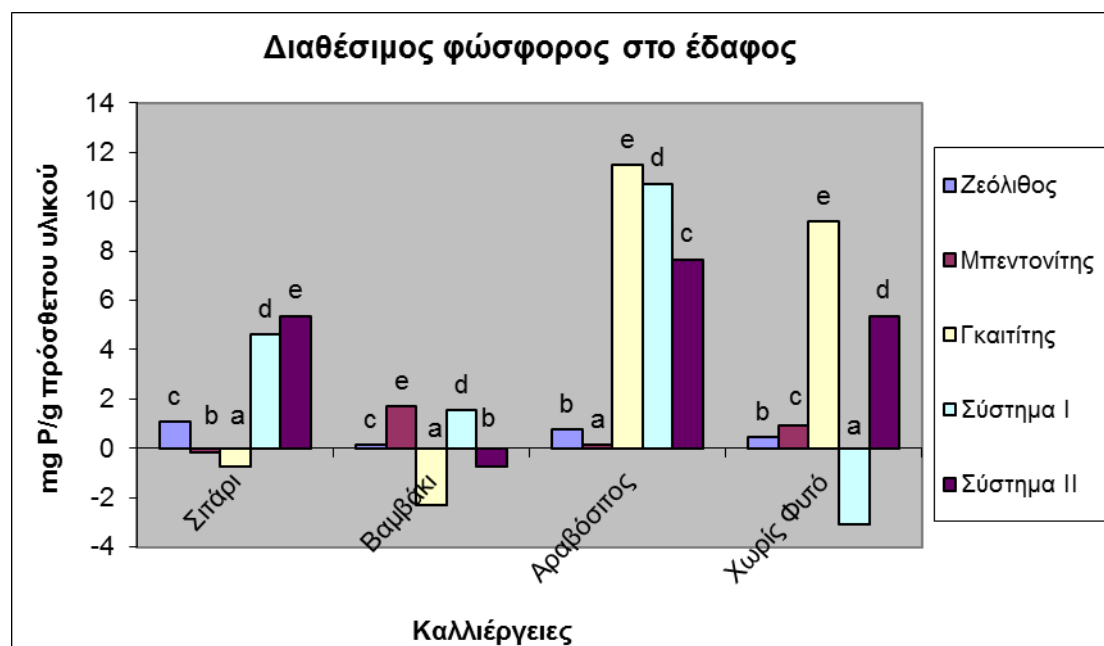
Σχήμα 3.2.1.1.7: Διαθέσιμη ποσότητα φωσφόρου ανά g εδάφους, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά του εδάφους.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.1.1.7, η παρουσία των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος χωρίς καλλιέργεια, δεν μείωσε την συγκέντρωση του φωσφόρου στο έδαφος. Αντίθετα, οδήγησε σε αύξηση της διαθέσιμης ποσότητας φωσφόρου στο έδαφος, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις. Εξαίρεση αποτέλεσε η εφαρμογή του γκαϊτίτη, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του διαθέσιμου φωσφόρου από τα 32 $\mu\text{g P/g}$ εδάφους σε 29 $\mu\text{g P/g}$ εδάφους.

Ανάλογη ήταν η εικόνα και στην περίπτωση καλλιέργειας του εδάφους με σιτάρι ή βαμβάκι ή αραβόσιτο. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση καλλιέργειας του σιταριού, μόνο η εφαρμογή του μπεντονίτη και του γκαϊτίτη προκάλεσε μικρή μείωση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο έδαφος, σε σχέση με την μεταχείριση εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό. Επίσης, στην περίπτωση του βαμβακιού η εφαρμογή του γκαϊτίτη μείωσε ελάχιστα τη συγκέντρωση του εδαφικού φωσφόρου, ενώ όταν στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος καλλιεργήθηκε αραβόσιτος, κανένα από τα πέντε υπό μελέτη πρόσθετα υλικά δεν πέτυχε μείωση του διαθέσιμου φωσφόρου.

Σε αντίθετο αποτέλεσμα κατέληξαν ο Lefcourt και Meisinger (2001), οι οποίοι σε έρευνά τους κατέγραψαν μείωση του διαλυτού φωσφόρου σε δείγματα αγελαδινής κοπριάς πάνω από το ήμισυ με την εφαρμογή του ζεόλιθου, αν και ο μηχανισμός της μείωσης δεν κατέσται δυνατό να προσδιοριστεί.

Το ποσό προσρόφησης του φωσφόρου ανά γραμμάριο προστιθέμενου υλικού στο έδαφος, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες, παρουσιάζεται παρακάτω.



Σχήμα 3.2.1.1.8: Διαθέσιμη ποσότητα φωσφόρου ανά g πρόσθετου υλικού του εδάφους, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες.

Η σύγκριση μεταξύ του ποσού προσρόφησης του φωσφόρου από τα υπό μελέτη υλικά τα οποία προστέθηκαν σε έδαφος που καλλιεργήθηκε ή όχι, ανέδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Η προσθήκη του συστήματος I σε εμπλουτισμένο με φώσφορο και ταυτόχρονα ακαλλιεργήτο έδαφος, αύξησε τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος. Επίσης, η προσθήκη του γκαιπίτη σε εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος όπου καλλιεργήθηκε σιτάρι ή βαμβάκι, αύξησε τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανόν να οφείλεται σε μια ασθενή προσρόφηση του φωσφόρου στα συγκεκριμένα υλικά, γεγονός που καθιστά τον προσροφημένο φώσφορο εύκολα εκροφούμενο και άμεσα διαθέσιμο για τα φυτά. Σύμφωνα με την

Μπαστονοπούλου (2012), όταν το H_2PO_4^- ιόν συγκρατείται με ένα M-O-P (M:Al ή Fe) δεσμό στην επιφάνεια των ορυκτών, τότε σχηματίζεται ένα μονοδοντικό σύμπλοκο το οποίο συγκρατεί ασθενώς τα προσροφημένα φωσφορικά ανιόντα. Οι Arai and Sparks (2007), αναφέρουν ότι, ο σχηματισμός των μονοδοντικών συμπλόκων του φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα η επιφανειακή προσρόφηση του P να αποτελεί μια αμφίδρομη αντίδραση, η οποία συμβάλει στη διαθεσιμότητα του P.

Αντίθετα, όταν στο ίδιο εφοδιασμένο με φώσφορο έδαφος καλλιεργήθηκε αραβόσιτος, η εφαρμογή τόσο του γκαϊτίτη όσο και του συστήματος I, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της διαθέσιμης ποσότητας του φωσφόρου στο έδαφος. Αυτό σημαίνει ότι, τα διάφορα είδη φυτών επηρεάζουν την απορρόφηση του φωσφόρου από τα διάφορα πρόσθετα υλικά, σε σχέση με το ακαλλιέργητο έδαφος. Δηλαδή, το ριζικό σύστημα των φυτών, φαίνεται να συμβάλει στη διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος. Πράγματι, το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα έρευνας του Hinsinger (2001), σύμφωνα με τα οποία, οι χημικές διεργασίες που προκαλούνται άμεσα από τις ρίζες των φυτών ή έμμεσα από τη δραστηριότητα της μικροχλωρίδας της ριζόσφαιρας, μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωση του P στο εδαφικό διάλυμα και εν τέλει τη βιοδιαθεσιμότητα του ανόργανου εδαφικού P για τα φυτά. Επίσης, βρέθηκε ότι η σχετική συνεισφορά των φυτών στις μεταβολές της βιοδιαθεσιμότητας του P στο έδαφος που μπορεί να συμβεί στη ριζόσφαιρα, μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το είδος του φυτού.

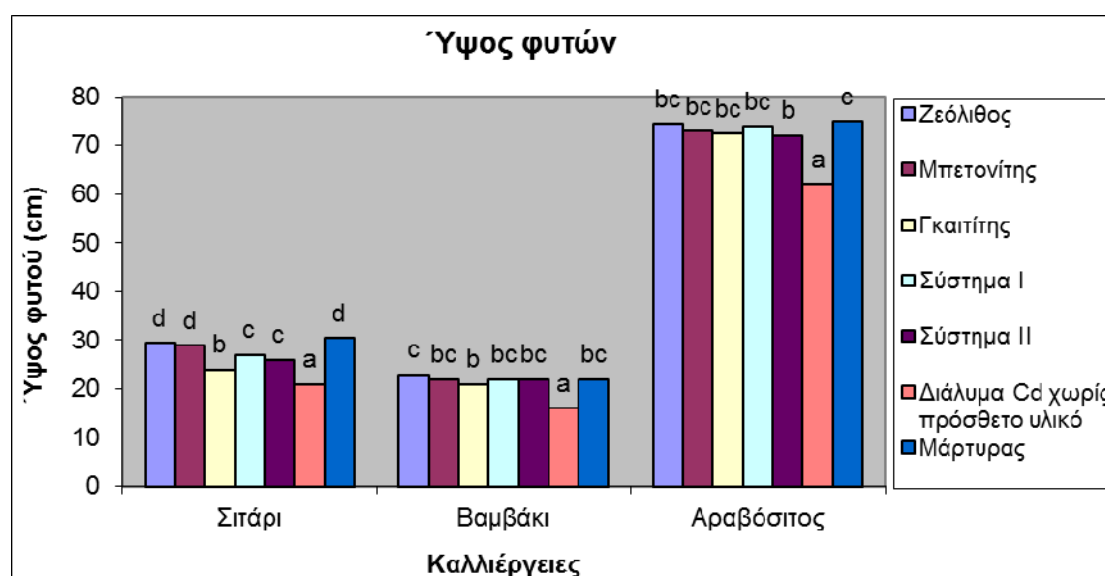
Στην περίπτωση της καλλιέργειας του σιταριού το πρόσθετο με την μεγαλύτερη προσροφούμενη ποσότητα φωσφόρου ήταν το σύστημα II και έπονταν το σύστημα I, ενώ στην περίπτωση του βαμβακιού το πρόσθετο με την μεγαλύτερη προσροφούμενη ποσότητα φωσφόρου ήταν ο μπεντονίτης και έπονταν το σύστημα I. Συνοπτικά παρατηρήθηκε ότι, η καλλιέργεια του αραβοσίτου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορρόφησης του φωσφόρου με τη χρήση όλων των πρόσθετων υλικών, εκτός από τον μπεντονίτη, σε σχέση με το ακαλλιέργητο έδαφος. Η καλλιέργεια του βαμβακιού αύξησε την απορρόφηση του φωσφόρου από το σύστημα I και το μπεντονίτη, ενώ η καλλιέργεια σιταριού αύξησε την απορρόφηση του φωσφόρου από το σύστημα I, II και το ζεόλιθο, σε σύγκριση με το ακαλλιέργητο έδαφος.

3.2.1.2 Πείραμα Καδμίου

Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν σε πείραμα προσρόφησης καδμίου σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, μπεντονίτη, γκαιτίτη, συστήματος I ή συστήματος II ως υλικά βελτίωσης, είχαν επίδραση στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, αλλά και στη συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος και τους φυτικούς ιστούς. Τα αποτελέσματα της επίδρασης αναλύονται παρακάτω.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο με κάδμιο, στο οποίο είχαν ενσωματωθεί και τα υπό μελέτη υλικά ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και II, προσδιορίζονται στα Σχήματα που ακολουθούν.



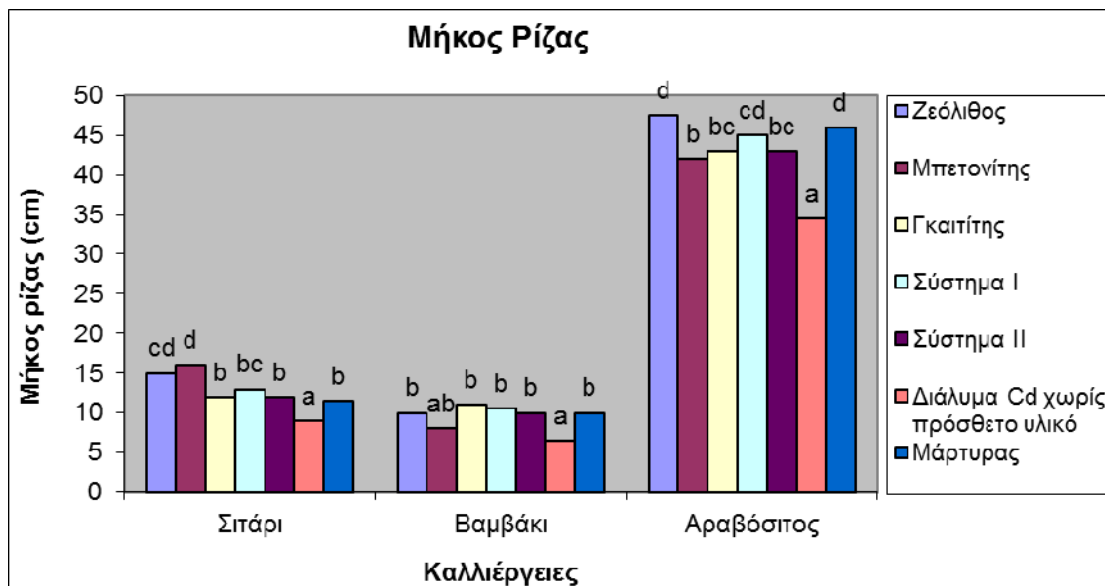
Σχήμα 3.2.1.2.1: Ύψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Το παραπάνω Σχήμα απεικονίζει το τελικό ύψος των φυτών ανά καλλιέργεια, τα οποία αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο ή μη έδαφος, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ή όχι των υπό μελέτη υλικών. Όπως παρατηρείται, ο αραβόσιτος είχε

την μεγαλύτερη ανάπτυξη με το ύψος των φυτών να ξεπερνά τα 70 cm σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτως της μεταχείρισης που είχε εφαρμοστεί. Εξαίρεση αποτελούν μόνο τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Το ύψος που καταγράφηκε στην περίπτωση του σιταριού, ήταν τα 30 cm. Ακολουθεί η καλλιέργεια του βαμβακιού.

Φυτά τα οποία αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση κάποιου υλικού βελτίωσης, υπερερούσαν σε ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης, ανεξαρτήτου καλλιέργειας. Η παρατήρηση των δύο τελευταίων στηλών του διαγράμματος ανά καλλιέργεια, απεικονίζει την μείωση που καταγράφηκε στο ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς κάποιο πρόσθετο, σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα. Η μείωση του ύψους, κυμάνθηκε μεταξύ 17% και 31%, ανάλογα με τον τύπο της καλλιέργειας. Η διαφοροποίηση αυτή στο ύψος των φυτών, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως η αντανάκλαση της τοξικής επίδρασης του καδμίου στα φυτά (Lagriffoul et al., 1998).

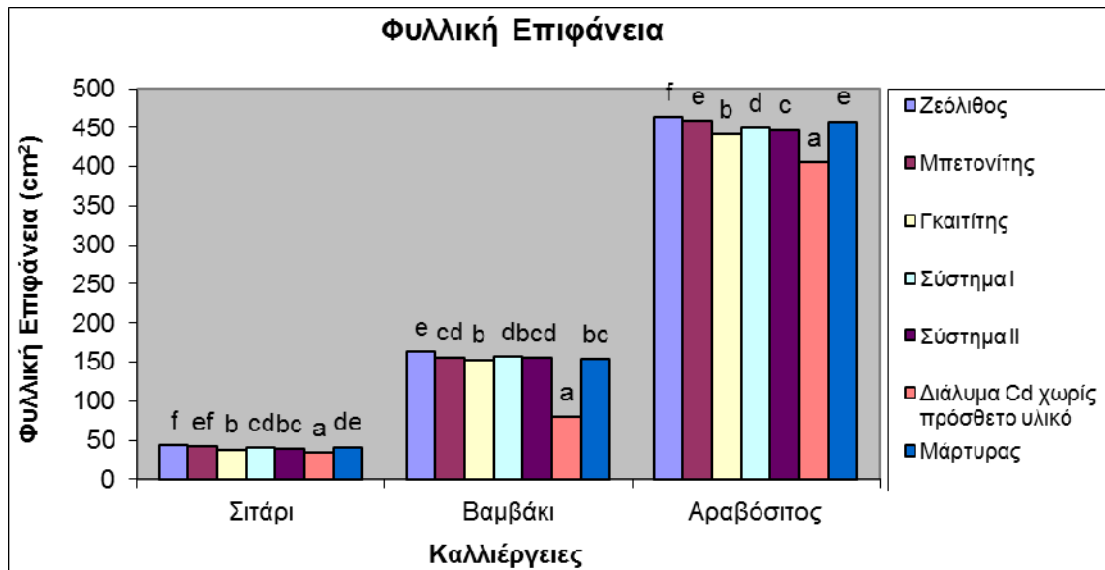
Θετική ήταν η επίδραση όλων των πρόσθετων υλικών στο ύψος των φυτών βαμβακιού και αραβοσίτου, χωρίς σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Μικρή διαφορά μεταξύ των πρόσθετων υλικών παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση καλλιέργειας σιταριού. Φυτά τα οποία δέχτηκαν την μεταχείριση $M_{\Sigma CdZ}$ και $M_{\Sigma CdB}$, είχαν το μεγαλύτερο ύψος (30cm), ενώ το μικρότερο ύψος παρουσίασαν τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος, με προσθήκη γκαϊτίτη.



Σχήμα 3.2.1.2.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Φυτά σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό, είχαν μικρότερο μήκος ριζικού συστήματος από τα αντίστοιχα φυτά μάρτυρες. Η ενσωμάτωση των πρόσθετων υλικών στο ρυπασμένο έδαφος επηρέασε θετικά την ανάπτυξη της ρίζας των φυτών, καταγράφοντας τιμές μήκους παρόμοιες με αυτές των φυτών δεικτών και σε κάποιες περιπτώσεις, υψηλότερες. Για παράδειγμα, η εφαρμογή μπετονίτη ή ζεόλιθου στην περίπτωση του σιταριού, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με μεγαλύτερο μήκος ρίζας, σε σχέση με τα φυτά δείκτες.

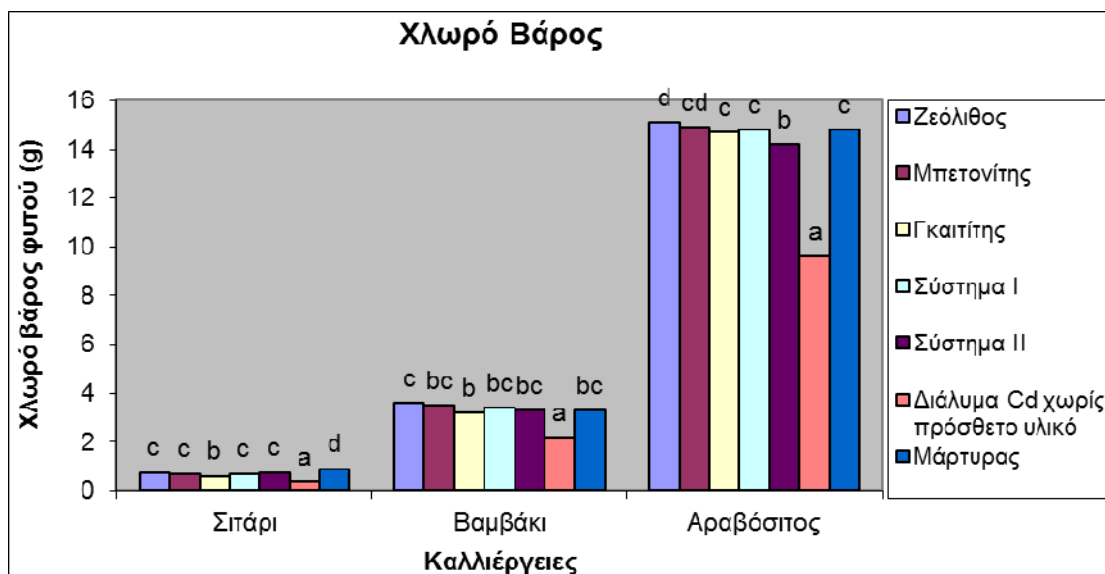
Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας των Castaldi et al., (2005), σύμφωνα με τα οποία, προσθήκη ζεόλιθου σε ρυπασμένο με Cd έδαφος, είχε θετική επίδραση στο ριζικό σύστημα φυτών λευκού λούπινου, αυξάνοντας την βιομάζα τους κατά ένα συντελεστή 1,4 σε σχέση με της ρίζες φυτών που αναπτύχθηκαν σε μη τροποποιημένο έδαφος.



Σχήμα 3.2.1.2.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Ζ, Β, Γ, Σ I και Σ II.

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και στην περίπτωση της φυλλικής επιφάνειας των φυτών του πειράματος. Συγκεκριμένα, η μικρότερη φυλλική επιφάνεια καταγράφηκε στην περίπτωση των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος χωρίς την εφαρμογή πρόσθετου υλικού. Αντίθετα, η ενσωμάτωση των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών στο έδαφος, επέτρεψε την φυσιολογική ανάπτυξη των φυτών, καθώς η φυλλική τους επιφάνεια, είχε τιμές παρόμοιες με αυτές που καταγράφηκαν στην περίπτωση των φυτών μαρτύρων.

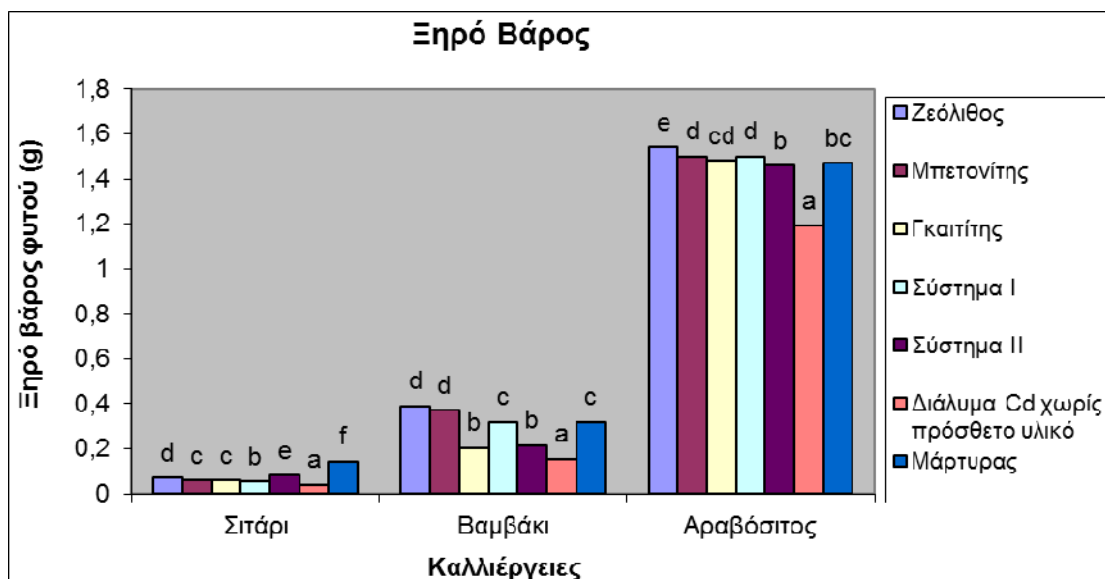
Το χλωρό βάρος των φυτών που δέχτηκαν τις διάφορες μεταχειρίσεις του πειράματος, καταγράφηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.1.2.4.



Σχήμα 3.2.1.2.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Φυτά βαμβακιού και αραβοσίτου, τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος που δέχτηκε την μεταχείριση κάδμιο και πρόσθετο υλικό (ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαϊτίτης, σύστημα II ή I), παρουσίασαν τιμές χλωρού βάρους παρόμοιες τόσο μεταξύ τους όσο και με το μάρτυρα. Εξαιρεση αποτελεί ο αραβόσιτος σε ρυπασμένο έδαφος με ενσωμάτωση συστήματος II. Αντίθετα, φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκε διάλυμα καδμίου χωρίς κάποιο πρόσθετο υλικό, είχαν χαμηλότερο χλωρό βάρος σε σχέση με τα προηγούμενα. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην περίπτωση του αραβοσίτου, όπου η μη ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού στο ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, είχε ως συνέπεια τη μειωμένη απόδοση των φυτών σε χλωρό βάρος. Συγκεκριμένα, φυτά αραβοσίτου που δέχτηκαν την προηγούμενη μεταχείριση, είχαν χλωρό βάρος που μόλις πλησίαζε τα 10 g (g/φυτό). Αντίθετα, τα φυτά δείκτες, τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος χωρίς προσθήκη καδμίου και χωρίς ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, είχαν μέσο όρο χλωρού βάρους 15 g περίπου.

Στην περίπτωση που στο ρυπασμένο έδαφος εφαρμόστηκαν τα υπό μελέτη πρόσθετα υλικά και αναπτύχθηκε σιτάρι, τα φυτά είχαν μεγαλύτερο χλωρό βάρος από τα φυτά σιταριού σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, αλλά δεν κατάφεραν να αυξήσουν το χλωρό τους βάρος στο επίπεδο των φυτών του μάρτυρα.



Σχήμα 3.2.1.2.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II και επιβαρυνμένα ή μη με κάδμιο.

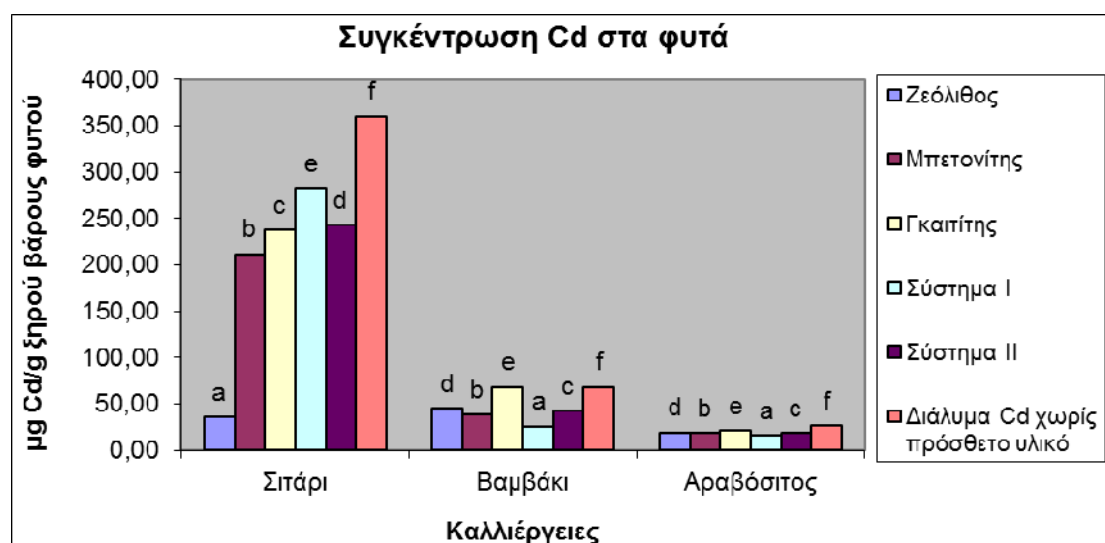
Το παραπάνω Σχήμα απεικονίζει το ξηρό βάρος των φυτών σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά. Όπως παρατηρείται, φυτά και των τριών καλλιεργειών, τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος όπου είχε ενσωματωθεί διάλυμα καδμίου αλλά χωρίς κάποιο πρόσθετο υλικό, παρουσίασαν το μικρότερο ξηρό βάρος, αποδεικνύοντας την τοξική επίδραση του καδμίου. Αντίθετα, όλα τα φυτά τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος με προσθήκη διαλύματος καδμίου και εδαφοβελτιωτικού, είχαν υψηλότερο ξηρό βάρος από τα προηγούμενα. Ειδικότερα, το υψηλότερο ξηρό βάρος φυτών σιταριού καταγράφηκε με την ενσωμάτωση του συστήματος II στο ρυπασμένο έδαφος. Φυτά βαμβακιού είχαν το μεγαλύτερο ξηρό βάρος με την εφαρμογή ζεόλιθου και μπετονίτη, ενώ στον αραβόσιτο η μεταχείριση που περιελάμβανε ενσωμάτωση ζεόλιθου στο ρυπασμένο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με το μεγαλύτερο ξηρό βάρος.

Από την σύγκριση των παραπάνω διαγραμμάτων μεταξύ τους, παρατηρείται ότι, η προσθήκη των υπό μελέτη υλικών στο ρυπασμένο με Cd έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα τα φυτά του σιταριού, βαμβακιού και αραβόσιτου να έχουν σχεδόν την ίδια ανάπτυξη με τα φυτά του μάρτυρα. Επίσης, όλα τα φυτά υπερεπέρχονταν σε ύψος, μήκος ρίζας, φυλλική επιφάνεια, χλωρό και ξηρό βάρος, των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με Cd έδαφος, χωρίς προσθήκη υλικού. Δηλαδή, η

παρουσία των υλικών ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαιτίτης, σύστημα I και II στο ρυπασμένο έδαφος, συνέβαλε στην φυσιολογική ανάπτυξη των φυτών. Η ίδια παρατήρηση καταγράφεται και σε αρκετές πηγές της βιβλιογραφίας, σύμφωνα με τις οποίες, η ενσωμάτωση πρόσθετων υλικών, όπως ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και οξειδία του σιδήρου σε έδαφος ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα, έχει ως αποτέλεσμα την υγιή βλάστηση και ανάπτυξη των φυτών (Garcia-Sanchez et al., 1999, Chlopecka and Adriano, 1997, Usman et al., 2006; Castaldi et al., 2009).

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη συγκέντρωση του Cd στους φυτικούς ιστούς

Στο Σχήμα 3.2.1.2.6 παρουσιάζεται το προσροφούμενο ποσό καδμίου ανά g ξηρού βάρους των φυτών, σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά.



Σχήμα 3.2.1.2.6: Ολική συγκέντρωση καδμίου στα φυτά σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτο, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Ζ, Β, Γ, Σ I και Σ II και επιβαρυνμένα με κάδμιο.

Ανάλυση των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος χωρίς προσθήκη υλικού βελτίωσης, έδειξε μεγαλύτερη συγκέντρωση Cd στους φυτικούς ιστούς, από την συγκέντρωση Cd στους

ιστούς των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση των πρόσθετων υλικών.

Από τη σύγκριση των διάφορων καλλιεργειών μεταξύ τους, προκύπτει ότι το μεγαλύτερο ποσό καδμίου προσροφήθηκε από την καλλιέργεια του σιταριού, εκτός από την περίπτωση που ζεόλιθος ενσωματώθηκε στο έδαφος, ως πρόσθετο υλικό. Πολύ μικρότερο ποσό καδμίου προσροφήθηκε από το βαμβάκι, ενώ το χαμηλότερο ποσό προσρόφησης καδμίου βρέθηκε στους ιστούς των φυτών αραβοσίτου.

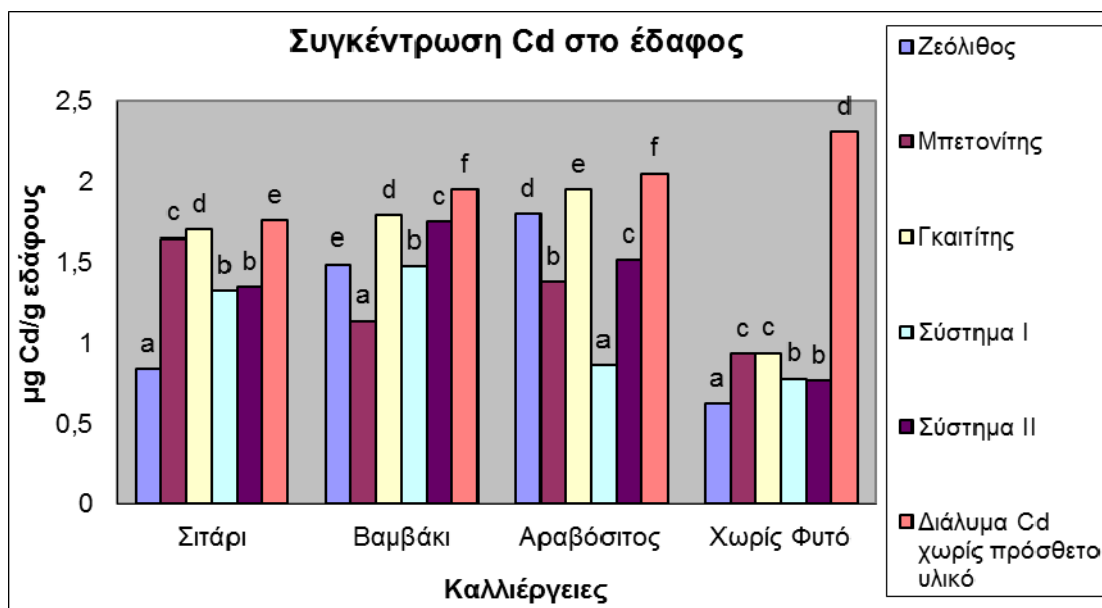
Ανάλυση των φυτών του σιταριού έδειξε ότι, η εφαρμογή του ζεόλιθου στο ρυπασμένο έδαφος, περιόρισε την προσρόφηση του Cd από το φυτό, κατά 90%. Ακολουθούν με μεγάλη διαφορά ο B, ο G, το σύστημα II και το σύστημα I. Σε παρόμοιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Keller et al. (2005), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η προσθήκη ζεόλιθου (1%) μείωσε σημαντικά το ποσό Cd που μεταφέρθηκε στα φύλλα φυτών καπνού. Σύμφωνα με τον Panuccio και τους συνεργάτες του (2009), το προσροφημένο στον ζεόλιθο Cd είναι κυρίως μη ανταλλάξιμο, ενώ η πλειονότητα των ιόντων Cd που απορροφώνται από τον μπεντονίτη είναι ανταλλάξιμα (Masakazu et al., 1999).

Ωστόσο, παρουσία των φυτών, ένα μέρος των προσροφημένων στα πρόσθετα υλικά μεταλλικών ιόντων, μπορεί να μεταφερθεί στο χώμα και από εκεί να προσληφθεί από τις ρίζες των φυτών (Usman, 2006).

Στο βαμβάκι, το σύστημα I, περιόρισε την προσρόφηση του μετάλλου από το φυτό, κατά 62%. Σε μικρότερο ποσοστό (43,44%) περιόρισε την προσρόφηση του Cd από το βαμβάκι η προσθήκη του B, και ακολούθησαν το σύστημα II (38% μείωση) και ο Z (33,35% μείωση). Στον αραβόσιτο, το σύστημα I περιόρισε περισσότερο την προσρόφηση Cd από το φυτό, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βελτιωτικά εδάφους.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη διαθεσιμότητα του Cd στο έδαφος

Το διαθέσιμο ποσό του Cd ανά g εδάφους σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά βελτίωσης του εδάφους, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.



Σχήμα 3.2.1.2.7: Συγκέντρωση διαθέσιμου καδμίου σε έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκαν τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II, και αναπτύχθηκε σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτος.

Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου καδμίου στο έδαφος, της μεταχείρισης έδαφος εμπλουτισμένο με διάλυμα καδμίου, χωρίς καλλιέργεια και χωρίς την προσθήκη υλικού βελτίωσης, είναι υψηλότερη από αυτή που προσδιορίστηκε σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς καλλιέργεια, με ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου υλικού. Συγκεκριμένα, η προσθήκη των υλικών ζεόλιθος, μπετονίτης, γκαιοίτης, συστήματος I ή II στο ρυπασμένο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Cd περισσότερο από 50%. Ειδικότερα, η εφαρμογή του ζεόλιθου σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς καλλιέργεια φυτών, προκάλεσε 73% μείωση του διαθέσιμου Cd στο έδαφος, γεγονός που σε συνεργασία με το μειωμένο κόστος αγοράς του, το καθιστά συμφέρουσα λύση για τη βελτίωση ρυπασμένων με Cd εδαφών. Σημαντική μείωση της βιο-διαθέσιμης συγκέντρωσης του Cd (II) στο έδαφος έχει αναφερθεί μετά την τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο σε δείγματα από το Ιράν (Mahabadi et al., 2007), την Ιορδανία (Shanableh και Kharabsheh, 1996), αλλά και σε άλλες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα (Moirou et al., 2001).

Η ανωτέρω εικόνα τροποποιείται στην περίπτωση καλλιέργειας των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβόσιτου. Η παρουσία των φυτών, φαίνεται να αυξάνει την συγκέντρωση του διαθέσιμου καδμίου στο έδαφος αρκετά, παραμένοντας

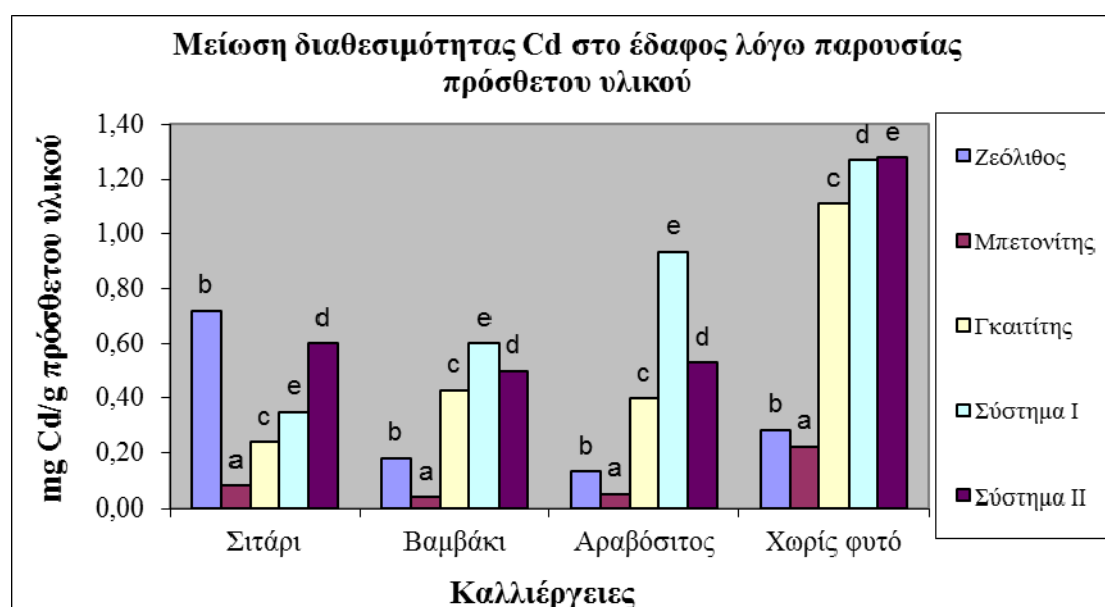
ωστόσο σε χαμηλότερα επίπεδα όταν στο έδαφος έχει ενσωματωθεί κάποιο πρόσθετο υλικό σε σύγκριση με το έδαφος που δεν δέχτηκε κάποιο υλικό βελτίωσης.

Εδάφη τα οποία καλλιεργήθηκαν με βαμβάκι, παρουσίασαν το χαμηλότερο ποσό διαθέσιμου καδμίου με την εφαρμογή του μπεντονίτη σαν υλικό βελτίωσης, ενώ το υψηλότερο ποσό διαθέσιμου καδμίου προσδιορίστηκε όταν στο έδαφος ενσωματώθηκε γκαϊτίτης.

Στην περίπτωση της καλλιέργειας του σιταριού, η εφαρμογή του ζεόλιθου, μείωσε την συγκέντρωση του διαθέσιμου Cd στο έδαφος κατά 52%, σε σύγκριση με την μεταχείριση της ανάπτυξης σιταριού σε έδαφος ρυπασμένο με Cd, χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης.

Η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Cd στο έδαφος όπου αναπτύχθηκε αραβόσιτος, επετεύχθη με την εφαρμογή του συστήματος I. Η μείωση ανήλθε στο 58%, σε σύγκριση με την μεταχείριση της ανάπτυξης του αραβόσιτου σε έδαφος ρυπασμένο με Cd, χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Τα υπόλοιπα πρόσθετα υλικά, μείωσαν την συγκέντρωση του διαθέσιμου Cd στο έδαφος, με την εξής σειρά αποτελεσματικότητας: μπεντονίτης > σύστημα II > ζεόλιθος > γκαϊτίτης.

Ο γκαϊτίτης αποδείχτηκε το υλικό βελτίωσης με την μικρότερη προσρόφηση του καδμίου για όλα τα είδη φυτών, γεγονός που επαληθεύτηκε και στην περίπτωση εφαρμογής του σε ρυπασμένο έδαφος, χωρίς καλλιέργεια φυτών.



Σχήμα 3.2.1.2.8: Ποσό Cd^{2+} προσροφημένο ανά g πρόσθετου υλικού βελτίωσης του εδάφους, σε διάφορες καλλιέργειες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.1.2.8, η εφαρμογή των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών εδάφους, είχε ως συνέπεια την μείωση της διαθεσιμότητας του καδμίου στο έδαφος. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του συστήματος II σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς φυτό, είχε ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη μείωση της διαθεσιμότητας του μετάλλου στο έδαφος, συγκρινόμενη με οποιαδήποτε άλλη μεταχείριση. Πολύ υψηλό ποσό προσρόφησης καδμίου ανά g υλικού, παρατηρήθηκε και στην περίπτωση εφαρμογής του συστήματος I. Επίσης, καταγράφηκε υψηλό ποσό προσρόφησης καδμίου ανά g γκαιτίτη, ενώ πολύ μικρότερο είναι το ποσό προσρόφησης του καδμίου ανά g ζεόλιθου και μπεντονίτη. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας των Chen et al., (2000), σύμφωνα με την οποία, η τροποποίηση του εδάφους με οξείδια του σιδήρου ή ζεόλιθο, προκαλεί αλλαγές στην εκχυλισιμότητα και στις διαδοχικές κλασματώσεις του Cd, αποδεικνύοντας ότι οι διαθέσιμες μορφές του μετάλλου στο έδαφος μπορεί να μετατραπούν σε μη διαθέσιμες.

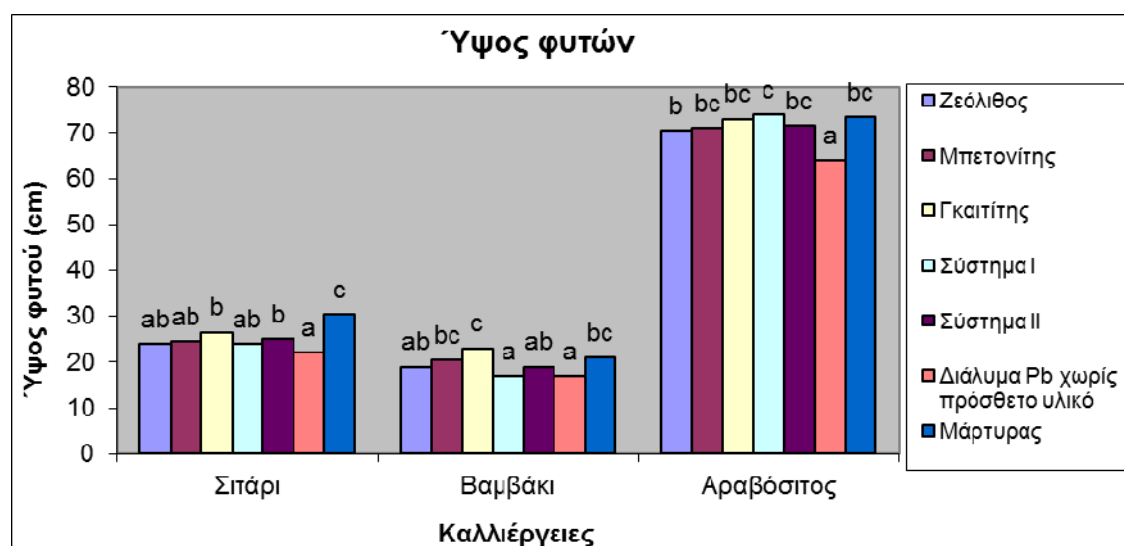
Παρουσία φυτού, το ποσό προσρόφησης του καδμίου ανά μονάδα μάζας πρόσθετου υλικού, ήταν σε κάθε περίπτωση μικρότερο από το αντίστοιχο της μεταχείρισης ρυπασμένο έδαφος χωρίς φυτό. Ωστόσο, την πρώτη θέση στη σειρά κατάταξης των πρόσθετων υλικών ως προς το προσροφημένο ποσό καδμίου ανά μονάδα μάζας, καταλαμβάνει πάλι το σύστημα I τόσο στην περίπτωση καλλιέργειας βαμβακιού, όσο και στην περίπτωση καλλιέργειας αραβοσίτου. Πολύ καλά ήταν τα αποτελέσματα της εφαρμογής του συστήματος II και του γκαιτίτη για το βαμβάκι και ικανοποιητικά για τον αραβόσιτο. Μικρό ποσό καδμίου προσροφήθηκε στο ζεόλιθο και το μικρότερο με την εφαρμογή του μπεντονίτη. Αντίθετα, στην περίπτωση καλλιέργειας σιταριού το υλικό με το μεγαλύτερο ποσό προσροφημένου καδμίου ήταν ο ζεόλιθος και έπονταν το σύστημα II.

3.2.1.3 Πείραμα Μολύβδου

Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν και περιελάμβαναν τροποποίηση του εδάφους με την προσθήκη ή μη διαλύματος Pb και ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, μπεντονίτη, γκαιτίτη, συστήματος I ή συστήματος II ως υλικά βελτίωσης, είχαν διαφορετικό αντίκτυπο τόσο στην ανάπτυξη των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, όσο και στην διαθεσιμότητα του μετάλλου στο έδαφος.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών

Η αξιολόγηση της επίδρασης των υπό μελέτη υλικών στην ανάπτυξη των φυτών, περιελάμβανε μέτρηση του ύψους των φυτών, του ριζικού τους συστήματος, της φυλλικής τους επιφάνειας, του χλωρού και ξηρού βάρους. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων, παρουσιάζονται υπό μορφή διαγραμμάτων παρακάτω.



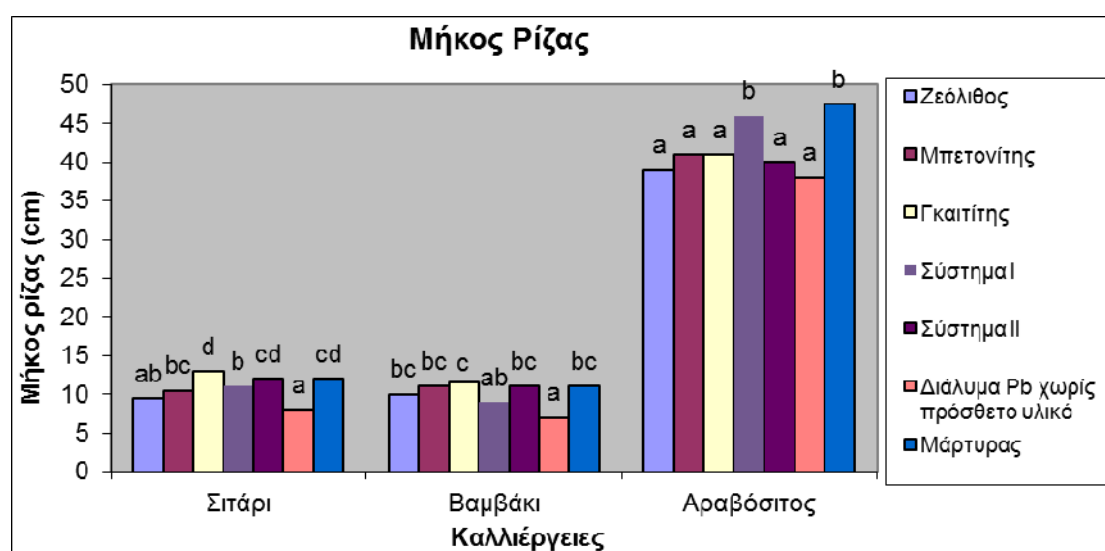
Σχήμα 3.2.1.3.1: Υψος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Το ανωτέρω Σχήμα αναπαριστά το τελικό ύψος των φυτών ανά καλλιέργεια, τα οποία αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο ή μη έδαφος, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ή όχι των υπό μελέτη υλικών βελτίωσης.

Από την παρατήρηση του διαγράμματος διαπιστώνεται η θετική επίδραση των πρόσθετων υλικών στο ύψος των φυτών. Φυτά και των τριών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με προσθήκη οποιoδήποτε υλικού, υπερτερούσαν σε ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό. Εξαίρεση αποτελεί μόνο η περίπτωση εφαρμογής του συστήματος I σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, όπου αναπτύχθηκαν φυτά βαμβακιού. Τα τελευταία είχαν το ίδιο ύψος με τα φυτά βαμβακιού που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την προσθήκη υλικού βελτίωσης.

Μεταξύ των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών εδάφους, ο γκαϊτίτης είχε την μεγαλύτερη θετική επίδραση στην αύξηση του ύψους των φυτών, στην περίπτωση του σιταριού και του βαμβακιού. Όταν ως καλλιέργεια χρησιμοποιήθηκε ο αραβόσιτος, το σύστημα I αποδείχτηκε το καλύτερο υλικό βελτίωσης του εδάφους, ως προς το τελικό ύψος των φυτών. Ακολουθούσαν τα υλικά μπεντονίτης, γκαϊτίτης και σύστημα II, χωρίς στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, και έπονταν ο ζεόλιθος με μικρή διαφορά.

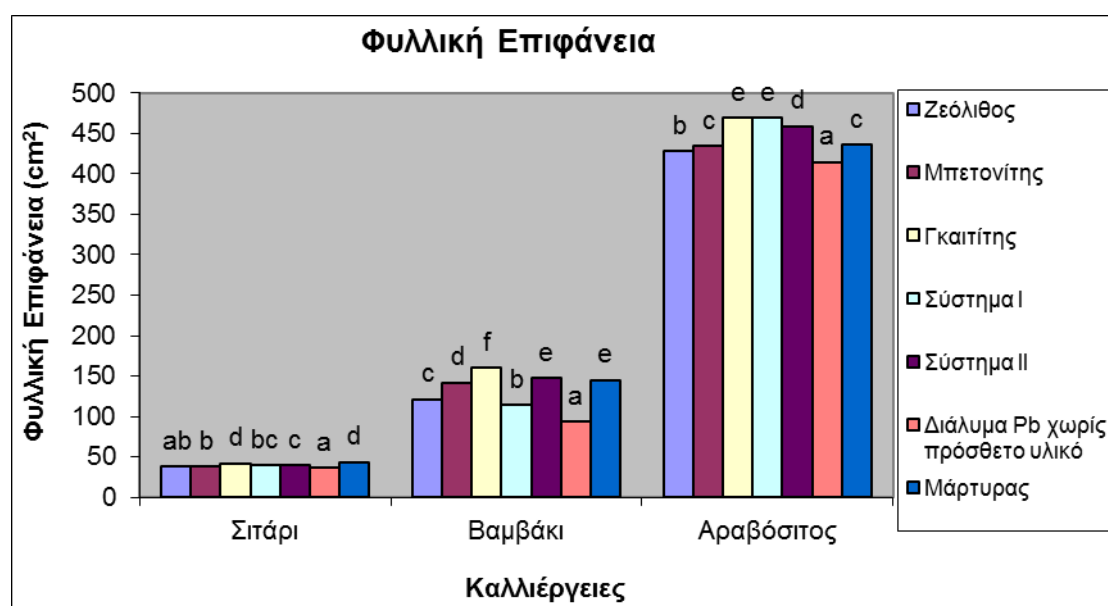
Τα αποτελέσματα μέτρησης του μήκους του ριζικού συστήματος των φυτών, ανά μεταχείριση, παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 3.2.1.3.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Το μήκος της ρίζας των φυτών κυμάνθηκε από 7 έως 47cm, ανάλογα με τον τύπο καλλιέργειας και την μεταχείριση που εφαρμόστηκε (Σχήμα 3.2.1.3.2). Ο αραβόσιτος είχε το μεγαλύτερο μήκος ρίζας σε σύγκριση τόσο με το σιτάρι όσο και το βαμβάκι, το οποία, είχαν παρόμοιες τιμές σε μήκος ρίζας. Φυτά σιταριού και βαμβακιού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος εμπλουτισμένο με διάλυμα Pb και χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού, είχαν το μικρότερο μήκος ρίζας, ως συνέπεια της τοξικής επίδρασης του μετάλλου (Sharma and Dubey, 2005).

Στατιστική ανάλυση των δεδομένων, κατέδειξε τον γκαϊτίτη ως το υλικό βελτίωσης του εδάφους με την μεγαλύτερη θετική επίδραση στο μήκος της ρίζας των φυτών σιταριού και βαμβακιού. Παρόμοια επίδραση είχε και το σύστημα I, στην περίπτωση που ως καλλιέργεια του ρυπασμένου εδάφους χρησιμοποιήθηκε ο αραβόσιτος. Η εφαρμογή των ανωτέρω υλικών στο ρυπασμένο με Pb έδαφος, είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτών με ριζικό σύστημα μήκους παρόμοιο με αυτό των φυτών δεικτών, τα οποία αναπτύχθηκαν σε μη ρυπασμένο και τροποποιημένο έδαφος. Τα υπόλοιπα υλικά βελτίωσης περιορίσαν σε μικρότερο βαθμό την τοξική επίδραση του μολύβδου στο σιτάρι και το βαμβάκι. Αντίθετα, στην περίπτωση καλλιέργειας αραβοσίτου, το μήκος της ρίζας των φυτών που δέχτηκαν την εφαρμογή ζεόλιθου, μπεντονίτη, γκαϊτίτη και συστήματος II, δεν διέφερε στατιστικώς σημαντικά από το μήκος του ριζικού συστήματος φυτών αραβοσίτου που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό.



Σχήμα 3.2.1.3.3: Φυλλική επιφάνεια φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

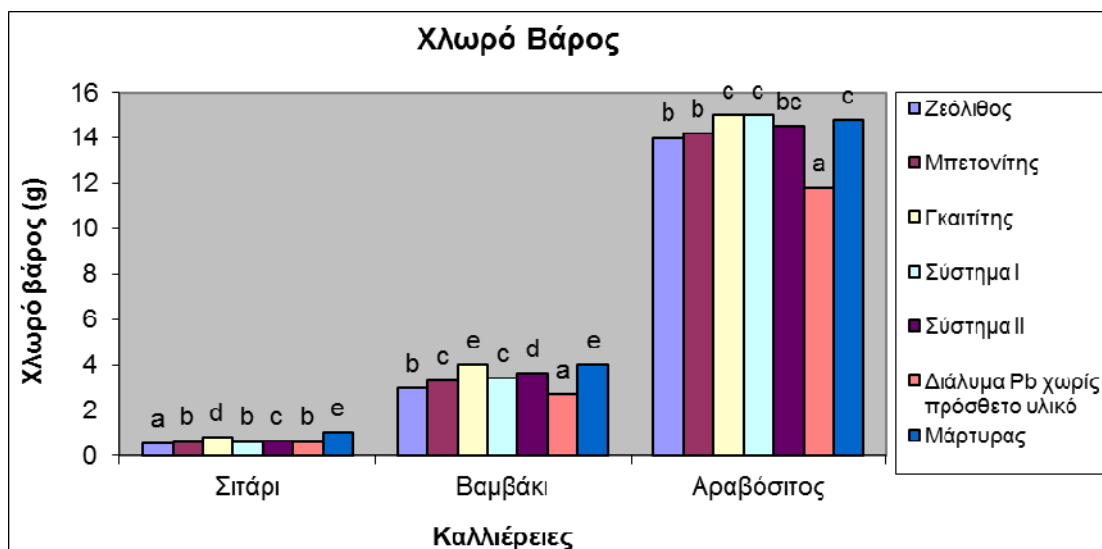
Οι υψηλότερες τιμές φυλλικής επιφάνειας καταγράφηκαν στην περίπτωση των φυτών αραβοσίτου. Ο αραβόσιτος συγκρινόμενος με το σιτάρι και το βαμβάκι,

είχε την μεγαλύτερη επιφάνεια φύλλων γεγονός απολύτως φυσιολογικό, σύμφωνα με την μορφολογία του φυτού. Οι μικρότερες τιμές φυλλικής επιφάνειας καταγράφηκαν στην περίπτωση του σιταριού, ενώ ενδιαμέσες ήταν οι τιμές της φυλλικής επιφάνειας του βαμβακιού (Σχήμα 3.2.1.3.3).

Φυτά και των τριών καλλιεργειών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με Pb έδαφος χωρίς τροποποίηση, είχαν τη μικρότερη φυλλική επιφάνεια, ως αποτέλεσμα της τοξικότητας του Pb. Σύμφωνα με το Σχήμα 3.2.1.3.3, ο γκαϊτίτης αποδείχτηκε ως το καλύτερο υλικό τροποποίησης του ρυπασμένου εδάφους για όλες τις κατηγορίες φυτών. Η χρήση του οδήγησε στην ανάπτυξη φυτών με την μεγαλύτερη φυλλική επιφάνεια σε σύγκριση με όλα τα άλλα χρησιμοποιηθέντα υλικά βελτίωσης του εδάφους. Αντίστοιχο ήταν και το αποτέλεσμα χρήσης του συστήματος I ως υλικό βελτίωσης του εδάφους, στην περίπτωση καλλιέργειας φυτών αραβοσίτου.

Γενικότερα, σε όλες τις περιπτώσεις, η ενσωμάτωση στο έδαφος κάποιου πρόσθετου υλικού, οδήγησε στην ανάπτυξη φυτών με φυλλική επιφάνεια μεγαλύτερη από αυτή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Ανάλογο ήταν το αποτέλεσμα έρευνας των Singh και Oste (2001), σύμφωνα με το οποίο, η παρουσία αργυλοπυριτικού ορυκτού σε ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα έδαφος, επιτρέπει την ανάπτυξη φυτών φασολιού (*Phaseolus vulgaris*) με μήκος φύλλων μεγαλύτερο από το αντίστοιχο φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς τροποποίηση.

Ωστόσο, σύμφωνα με το Σχήμα 3.2.1.3.3, μεταξύ των υπό μελέτη υλικών καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές ως προς την φυλλική επιφάνεια των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, σε επίπεδο σημαντικότητας 95%.

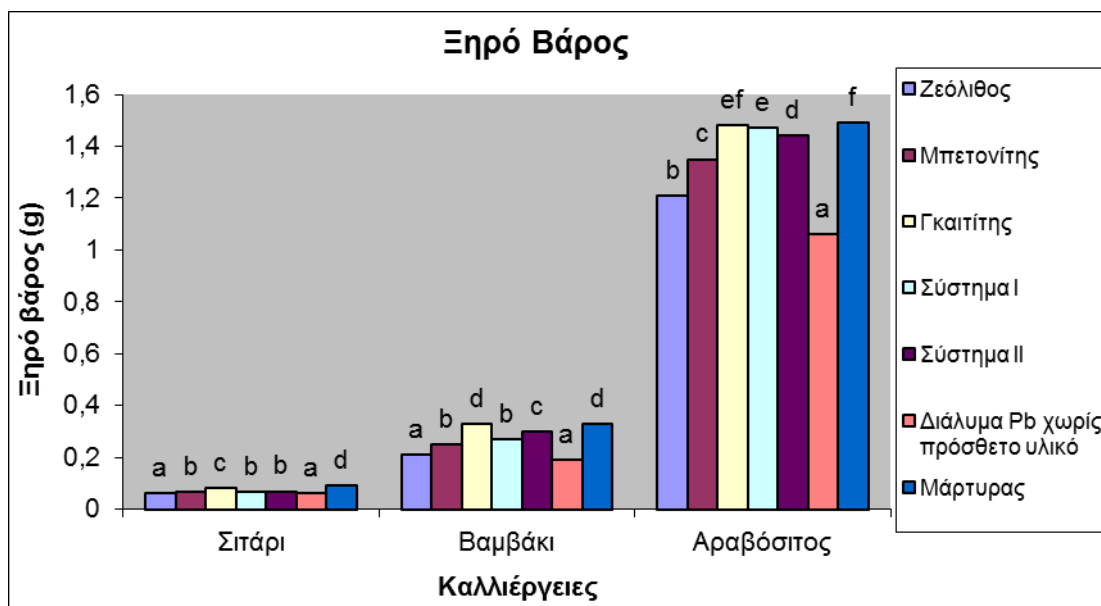


Σχήμα 3.2.1.3.4: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Z, B, G, Σ I και Σ II.

Φυτά βαμβακιού και αραβοσίτου, τα οποία αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου υλικού, είχαν χλωρό βάρος μεγαλύτερο από αυτό των αντίστοιχων φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς την προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Η παρουσία του μετάλλου στο έδαφος, περιόρισε την βιομάζα των φυτών σε σχέση με την βιομάζα των φυτών δεικτών. Αυτό ήταν ιδιαίτερα εμφανές στην περίπτωση καλλιέργειας του βαμβακιού. Φυτά βαμβακού που αναπτύχθηκαν στο ρυπασμένο με Pb έδαφος υπέστησαν μείωση στο χλωρό τους βάρος, τους τάξεως του 32.5%, σε σχέση με τον μάρτυρα.

Στην περίπτωση του σιταριού, μόνο η εφαρμογή γκαϊτίτη και συστήματος II κατάφεραν να περιορίσουν την τοξική επίδραση του μολύβδου, με την εφαρμογή του πρώτου υλικού να έχει καλύτερα αποτελέσματα από το δεύτερο.

Γενικότερα, στατιστική ανάλυση των δεδομένων, κατέδειξε τον γκαϊτίτη ως το πρόσθετο υλικό με την μεγαλύτερη θετική επίδραση στο χλωρό βάρος των φυτών και των τριών καλλιεργειών. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα της εφαρμογής του συστήματος I, στην περίπτωση καλλιέργειας του αραβοσίτου.



Σχήμα 3.2.1.3.5: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη επιβαρυνμένα ή μη με μόλυβδο και εφοδιασμένα ή μη, με τα υλικά Ζ, Β, Γ, Σ I και Σ II.

Φυτά που καλλιεργήθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς τροποποίηση, είχαν το χαμηλότερο ξηρό βάρος, πιθανώς ως αποτέλεσμα της τοξικότητας του Pb. Φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος χωρίς την ενσωμάτωση διαλύματος Pb και πρόσθετου υλικού, είχαν το υψηλότερο ξηρό βάρος.

Στατιστική ανάλυση των δεδομένων, ανάδειξε τον ζεόλιθο ως το πρόσθετο υλικό με την μεγαλύτερη επίδραση στη μείωση του ξηρού βάρους των φυτών, ανεξαρτήτου τύπου καλλιέργειας. Ιδιαίτερα, όταν στο ρυπασμένο έδαφος καλλιεργείθηκε σιτάρι ή βαμβάκι και εφαρμόστηκε ζεόλιθος, το ξηρό βάρος των φυτών δεν διέφερε στατιστικώς σημαντικά από το ξηρό βάρος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό. Αντιθέτως, όταν ο γκαϊτίτης χρησιμοποιήθηκε ως υλικό τροποποίησης του εδάφους, τα φυτά είχαν το υψηλότερο ξηρό βάρος.

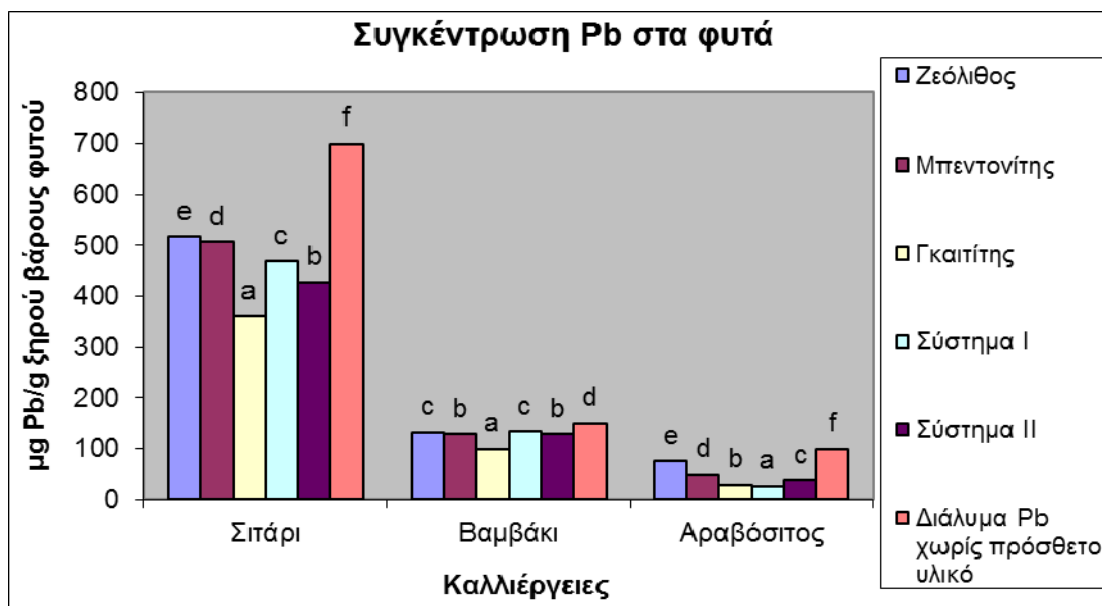
Στην περίπτωση καλλιέργειας του αραβοσίτου, παρόμοια συμπεριφορά με τον γκαϊτίτη ως προς την επίδραση στο ξηρό βάρος των φυτών, παρουσίασε και το σύστημα I. Ο μπετονίτης καθώς και τα συστήματα I και II παρουσίασαν παρόμοιες τιμές σχετικά με την επίδρασή τους στη μείωση του ξηρού βάρους των φυτών σιταριού. Την ίδια συμπεριφορά είχε ο μπετονίτης και το σύστημα I όταν στο

ρυπασμένο έδαφος καλλιεργήθηκε βαμβάκι, ενώ το σύστημα II ήταν πιο αποτελεσματικό στον περιορισμό της μείωσης του ξηρού βάρους των φυτών.

Γενικότερα, σύγκριση των ανωτέρω Σχημάτων μεταξύ τους, καταδεικνύει την θετική επίδραση των χρησιμοποιηθέντων πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών. Συγκεκριμένα, στην πλειοψηφία των εφαρμοσθέντων μεταχειρίσεων, το ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, το μήκος της ρίζας τους, η φυλλική τους επιφάνεια καθώς και το χλωρό και ξηρό βάρος τους, υπερεπερνούσαν των φυτών που είχαν αναπτυχθεί σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς προσθήκη υλικού βελτίωσης. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας των Lin και Zhou (2009), σύμφωνα με τα οποία, προσθήκη ζεόλιθου σε έδαφος ρυπασμένο με Pb, Cd ή Cu, προκάλεσε μείωση του ποσού πρόσληψης των μετάλλων από τα φυτά και κατά συνέπεια βελτίωση της ανάπτυξής τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα έρευνας του Mench και των συνεργατών του (1994), οι αυξημένες τιμές των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φυτών (ύψος, μήκος ρίζας, φυλλική επιφάνεια, χλωρό και ξηρό βάρος), θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης της επιτυχίας βελτίωσης του εδάφους και μείωσης της φυτοτοξικότητας από βαρέα μέταλλα.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη συγκέντρωση του Pb στους φυτικούς ιστούς

Τα αποτελέσματα της επίδρασης των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών στο ποσό του μολύβδου που προσλήφθηκε και συγκεντρώθηκε στους φυτικούς ιστούς των διάφορων καλλιεργειών, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.1.3.6.



Σχήμα 3.2.1.3.6: Ολική συγκέντρωση μολύβδου στα φυτά σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτο, που αναπτύχθηκαν σε εδάφη εφοδιασμένα με τα υλικά Z, B, G, Σ I, και Σ II και επιβαρυνμένα με μόλυβδο.

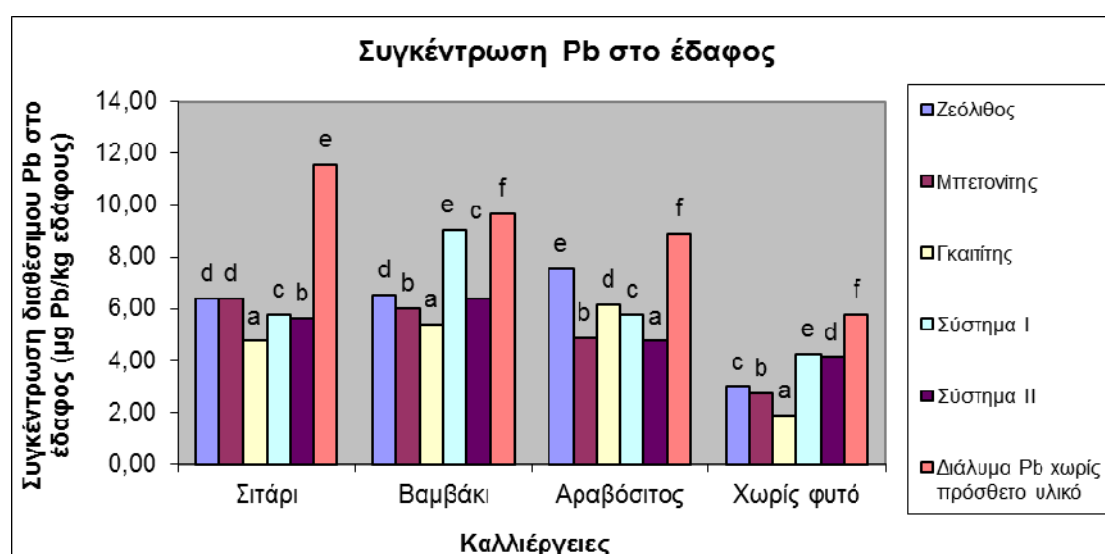
Ανάλυση των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου που αναπτύχθηκαν σε έδαφος το οποίο είχε ρυπανθεί με μόλυβδο με ταυτόχρονη ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, έδειξε μικρότερη συγκέντρωση Pb τους ιστούς, από την συγκέντρωση Pb τους ιστούς των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα μελέτης του Gworek (1992), ο οποίος απέδειξε ότι, η ενσωμάτωση συνθετικών ζεόλιθων σε ρυπασμένα με Pb εδάφη, οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας των φυτών μαρουλιού σε μόλυβδο και κατά συνέπεια, σε μείωση της εισόδου του Pb στο θρεπτικό κύκλο. Επίσης, ο Chlopecka και Adriano (1997), απέδειξαν ότι προσθήκη μόλις 4g ζεόλιθου ανά 1Kg εδάφους, μειώνει σημαντικά την πρόσληψη Cd και Pb από φυτά αραβοσίτου και κριθαριού.

Μεταξύ των υπό μελέτη πρόσθετων εδάφους, το σύστημα I είχε την ισχυρότερη επίδραση στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του Pb, για τον αραβόσιτο. Προσθήκη 1% (w/w) του συστήματος I στο έδαφος, μείωσε σημαντικά το ποσό του μετάλλου που προσλήφθηκε από τους ιστούς των φυτών αραβοσίτου, σε σύγκριση με τον έλεγχο. Η χαμηλότερη πρόσληψη του Pb από τους ιστούς των φυτών σιταριού και βαμβακιού, επετεύχθη με την εφαρμογή του γκαιοίτη. Σε έρευνα των Usman et al., το 2006, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του Pb στους ιστούς φυτών

σιταριού κατά 17% σε σχέση με τον μάρτυρα, μετά την προσθήκη του γκαϊτίτη στο έδαφος. Τα υπόλοιπα πρόσθετα υλικά εμφανίζονται με την εξής σειρά αποτελεσματικότητας: σύστημα II > σύστημα I > μπεντονίτης > ζεόλιθος για το σιτάρι και μπεντονίτης – σύστημα II > ζεόλιθος – σύστημα I για το βαμβάκι.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη διαθεσιμότητα του Pb στο έδαφος

Το διαθέσιμο ποσό του Pb ανά g εδάφους σε σχέση με τις διάφορες καλλιέργειες και τα πρόσθετα υλικά βελτίωσης του εδάφους, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.



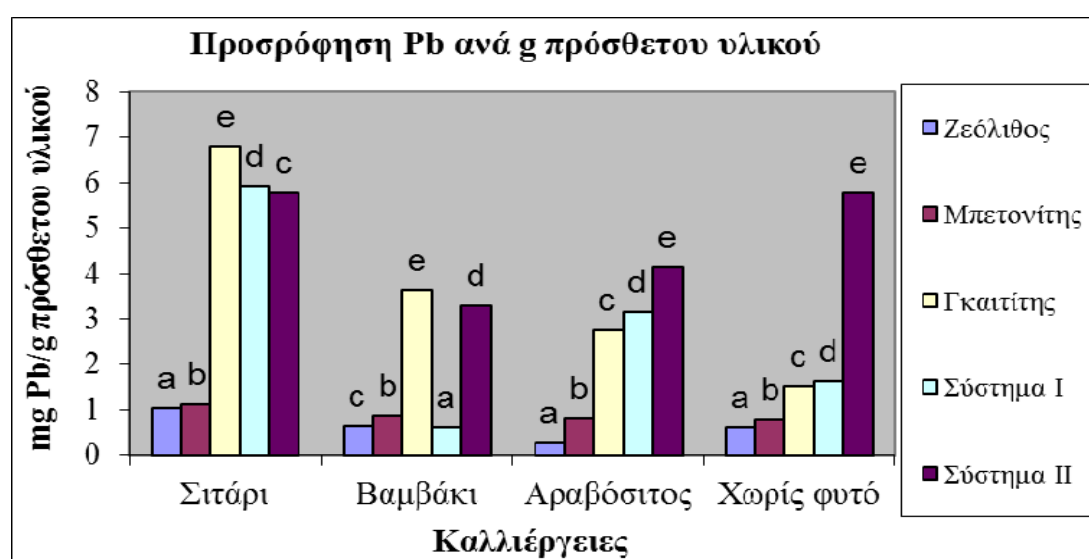
Σχήμα 3.2.1.3.7: Συγκέντρωση διαθέσιμου μολύβδου σε έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκαν τα υλικά Z, B, G, Σ I, και Σ II, και αναπτύχθηκε σιτάρι, βαμβάκι και αραβόσιτος.

Όλα τα πρόσθετα υλικά προκάλεσαν μείωση της συγκέντρωσης του διαθέσιμου μολύβδου στο έδαφος, που κυμαίνεται από 26% έως 67% σε σύγκριση με τον μάρτυρα (έδαφος ρυπασμένο με διάλυμα Pb χωρίς πρόσθετο υλικό). Η μεγαλύτερη μείωση επήλθε μετά την προσθήκη του γκαϊτίτη. Ακολουθούν τα υπόλοιπα υλικά με την εξής σειρά αποτελεσματικότητας B > Z > Σ II > Σ I. Σύμφωνα με τον Li και τους συνεργάτες του (2009), η εφαρμογή φυσικού ζεόλιθου προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης του διαθέσιμου μολύβδου στο έδαφος, μέσω της αύξησης του pH του εδάφους, περιορίζοντας έτσι την πρόσληψη του μετάλλου από τα φυτά.

Η παραπάνω σειρά αποτελεσματικότητας των πρόσθετων υλικών ως προς την ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Pb στο έδαφος, φαίνεται να τροποποιείται όταν στο ρυπασμένο έδαφος αναπτύσσονται φυτά. Παρουσία των φυτών, ένα μέρος των προσροφημένων στα πρόσθετα υλικά ιόντων Pb μεταφέρεται στο χώμα, αυξάνοντας την συγκέντρωση του διαθέσιμου μολύβδου στο έδαφος. Το προηγούμενο, συμφωνεί με τα αποτελέσματα έρευνας των Kabata-Pendias και Pendias (2000), σύμφωνα με την οποία η ανάπτυξη φυτών σε ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα έδαφος, συμβάλλει στην μεταφορά στο έδαφος μέρους των προσροφημένων σε ζεόλιθο ή μπεντονίτη ιόντων Pb, την μετέπειτα πρόσληψή τους από τις ρίζες των φυτών και την μεταφορά τους στο υπέργειο τμήμα αυτών.

Ωστόσο, στην περίπτωση ανάπτυξης φυτών, ανεξαρτήτου είδους, η συγκέντρωση του διαθέσιμου μολύβδου στο ρυπασμένο έδαφος, είναι σημαντικά μικρότερη με την εφαρμογή κάποιου πρόσθετου υλικού, σε σύγκριση με την μεταχείριση της ανάπτυξης φυτού σε ρυπασμένο με Pb έδαφος, χωρίς εφαρμογή πρόσθετου υλικού. Στην περίπτωση της καλλιέργειας σιταριού και βαμβακιού, στατιστικώς σημαντική μείωση του διαθέσιμου Pb παρατηρήθηκε με την προσθήκη του G. Αντίθετα, στην περίπτωση της καλλιέργειας του αραβόσιτου, το υλικό που μείωσε περισσότερο την διαθεσιμότητα του μετάλλου, ήταν το σύστημα II.

Το ποσό του Pb που προσροφήθηκε από κάθε υλικό βελτίωσης του εδάφους και μετρήθηκε μετά το πέρας του πειράματος, παρουσιάζεται παρακάτω.



Σχήμα 3.2.1.3.8: Ποσό προσρόφησης Pb^{2+} ανά g υλικού βελτίωσης του εδάφους, σε διάφορες καλλιέργειες.

Η κατάταξη των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών ως προς το προσροφούμενο ποσό του Pb ανά γραμμάριο αυτών, παρουσιάζεται κατά αύξουσα σειρά και έχει ως εξής: mg Pb/g ζεόλιθου < mg Pb/g μπεντονίτη < mg Pb/g συστήματος II < mg Pb/g συστήματος I < mg Pb/g γκαιτίτη, για την περίπτωση της καλλιέργειας του σιταριού. Όταν στο ρυπασμένο έδαφος αναπτύχθηκε βαμβάκι, η παραπάνω σειρά τροποποιήθηκε ως εξής: mg Pb/g συστήματος I < mg Pb/g ζεόλιθου < mg Pb/g μπεντονίτη < mg Pb/g συστήματος II < mg Pb/g γκαιτίτη. Στην περίπτωση του αραβόσιτου, η σειρά κατάταξης του προσροφούμενου μετάλλου ανά g υλικού βελτίωσης, έχει ως εξής: mg Pb/g ζεόλιθου < mg Pb/g μπεντονίτη < mg Pb/g γκαιτίτη < mg Pb/g συστήματος I < mg Pb/g συστήματος II (Σχήμα 3.2.1.3.8). Παρατήρηση των ανωτέρω αποτελεσμάτων, επιβεβαιώνει αναφορές της βιβλιογραφίας που κάνουν λόγο για σημαντική μείωση της διαλυτότητας των ιόντων Pb καθώς και των ιόντων Zn, και Cd στο έδαφος, με την προσθήκη του ζεόλιθου (Moirou et al., 2001; Cheng and Hseu, 2002).

Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, κατέδειξε τον γκαιτίτη ως το πρόσθετο υλικό του εδάφους με την μέγιστη απορρόφηση των ιόντων Pb, στην περίπτωση που στο ρυπασμένο έδαφος καλλιεργήθηκε σιτάρι ή/και βαμβάκι. Αντίθετα, όταν ως καλλιέργεια επιλέχθηκε ο αραβόσιτος, το σύστημα II ήταν το υλικό με το υψηλότερο ποσό προσροφούμενου Pb ανά μονάδα βάρους του.

Η μεγαλύτερη προσροφημένη ποσότητα του μολύβδου από τον γκαιτίτη σε έδαφος όπου το σιτάρι και το βαμβάκι είχαν αναπτυχθεί, σε σύγκριση με το έδαφος χωρίς φυτά, αποδεικνύει ότι, το ριζικό σύστημα της κάθε καλλιέργειας επηρεάζει θετικά την προσρόφηση του Pb από τα πρόσθετα υλικά του εδάφους (Σχήμα 3.2.1.3.8).

Σύγκριση του ανωτέρου Σχήματος (Σχήμα 3.2.1.3.8: ποσό προσρόφησης Pb/g πρόσθετου υλικού) με το Σχήμα 3.2.1.3.6 (συγκέντρωση Pb/g φυτού), αποδεικνύει ότι, το υψηλότερο ποσό προσροφούμενου Pb/g πρόσθετου υλικού του εδάφους, αντιστοιχεί στο χαμηλότερο ποσό Pb που λαμβάνεται από την καλλιέργεια και το αντίστροφο. Δηλαδή, συμπεραίνεται ότι, το ποσό του μολύβδου που προσλήφθηκε από φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη χωρίς πρόσθετο υλικό, ήταν υψηλότερο από τα αντίστοιχα που αναπτύχθηκαν σε εδάφη τα οποία δέχτηκαν τροποποίηση, με την ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου υλικού. Από την σύγκριση των καλλιεργειών μεταξύ τους διαπιστώνεται ότι, το σιτάρι προσλαμβάνει το υψηλότερο ποσό του Pb

(κυμαίνεται από 3,5 έως 5 $\mu\text{g Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ξηρού βάρους), ενώ ο αραβόσιτος το χαμηλότερο (λιγότερο από 1 $\mu\text{g Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ ξηρού βάρους).

Συγκριτική παρατήρηση των σχημάτων που απεικονίζουν το ποσό του Pb/g φυτού και το προσροφημένο ποσό του Pb/g πρόσθετου υλικού, οδηγεί στην κατηγοριοποίηση των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών σε τρεις διαφορετικές ομάδες, ανάλογα με την προσροφητική τους συμπεριφορά. Μία ομάδα απαρτίζεται από τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, στην επόμενη ανήκουν τα συστήματα I και II και στην τελευταία ο γκαιτίτης. Τα υλικά της πρώτης ομάδας παρουσίασαν μικρή ικανότητα απορρόφησης των ιόντων μολύβδου. Την υψηλότερη παρουσίασε ο γκαιτίτης, ενώ τα υλικά της δεύτερης ομάδας είχαν ενδιάμεση συμπεριφορά. Επιπλέον, στην περίπτωση του γκαιτίτη, το ποσό των ιόντων μολύβδου που προσροφήθηκε ανά g ξηρού βάρους φυτού, ήταν αντιστρόφως ανάλογο του ποσού Pb που προσροφήθηκε ανά g υλικού.

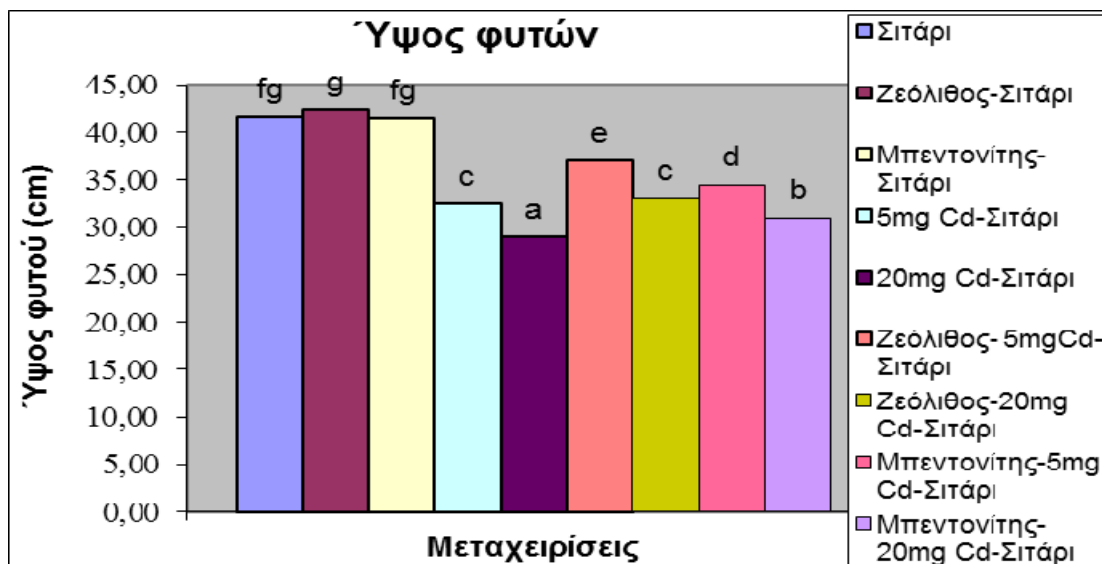
3.2.2 Επιπρόσθετα πειράματα στο θερμοκήπιο

3.2.2.1 Πείραμα Καδμίου

Τα αποτελέσματα των μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν σε πείραμα προσρόφησης του καδμίου σε ζεόλιθο ή μπεντονίτη, σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο, με ταυτόχρονη ανάπτυξη φυτών σιταριού καθώς και η στατιστική ανάλυση αυτών, παρουσιάζονται υπό μορφή γραφημάτων παρακάτω.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών

Η παρουσία ζεόλιθου ή μπεντονίτη σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, επηρέασε το τελικό ύψος των φυτών σιταριού, το μήκος του ριζικού τους συστήματος καθώς επίσης το χλωρό και ξηρό βάρος τους.



LSD: 0,737

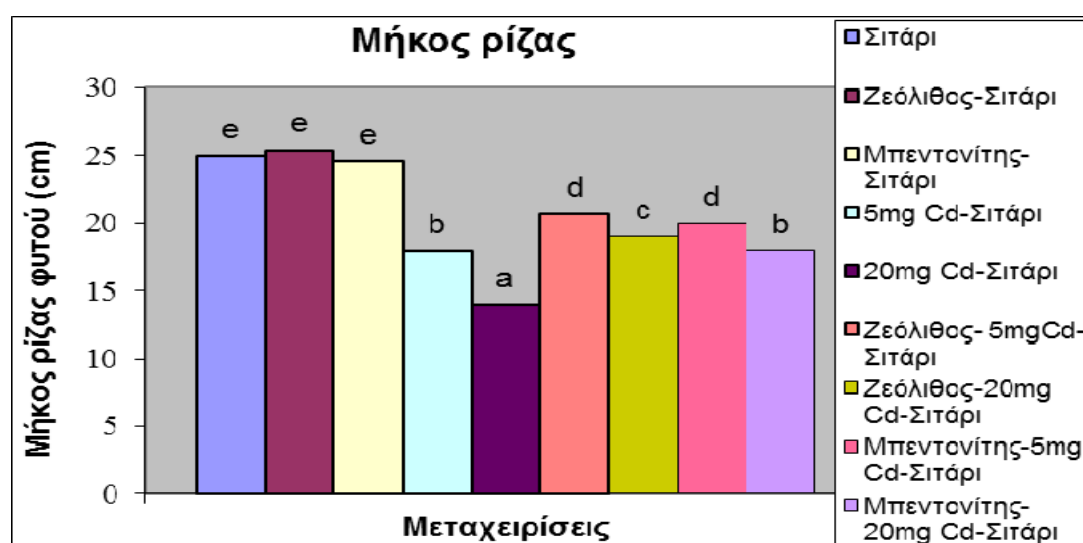
Σχήμα 3.2.2.1.1: Ύψος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.2.1.1, η παρουσία του ζεόλιθου στο έδαφος είχε θετική επίδραση στο ύψος των φυτών, το οποίο οριακά ήταν μεγαλύτερο από το ύψος των φυτών του μάρτυρα. Συνεπώς, η προσθήκη του ζεόλιθου, επηρεάζει θετικά τη χημεία του εδάφους. Το προηγούμενο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα έρευνας των Ahmed et al. (2010), σύμφωνα με την οποία, η παρουσία του ζεόλιθου, βελτιώνει την πρόσληψη του αζώτου (N), του φωσφόρου (P) και του καλίου (K), έχοντας θετική επίδραση στην καλλιέργεια του αραβοσίτου.

Αντιθέτως, η ανάπτυξη των φυτών σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος χωρίς την ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, είχε αρνητικές επιπτώσεις στο τελικό ύψος των φυτών, το οποίο ήταν πολύ μικρότερο από το ύψος των φυτών του μάρτυρα. Η μείωση που προκάλεσε η παρουσία του μετάλλου στο ύψος των φυτών, ήταν μεγαλύτερη στην υψηλότερη συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος, σε σχέση με την χαμηλότερη. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας των Yourtchi και Bayat (2013), σύμφωνα με τα οποία, ρύπανση του εδάφους με Cd προκάλεσε μείωση του μήκους του βλαστού φυτών σιταριού, με την μεγαλύτερη μείωση να καταγράφεται στο υψηλότερο επίπεδο ρύπανσης.

Τα φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με κάδμιο, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη, υπερεπέρσαν σε ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με κάδμιο χωρίς πρόσθετο υλικό. Μεταξύ των δύο ανωτέρω πρόσθετων υλικών, ο ζεόλιθος αποδείχθηκε καλύτερο προσροφητικό υλικό του καδμίου, καθώς φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, είχαν μεγαλύτερο ύψος από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος και ταυτόχρονη ενσωμάτωση μπεντονίτη. Επίσης, το ύψος των φυτών σιταριού ήταν μεγαλύτερο στη μικρότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος σε σύγκριση με την μεγαλύτερη, τόσο στην περίπτωση εφαρμογής ζεόλιθου όσο και στην περίπτωση εφαρμογής του μπεντονίτη.

Παρόμοια με τα ανωτέρω, ήταν και τα αποτελέσματα της επίδρασης των μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν, στο μήκος του ριζικού συστήματος των φυτών (Σχήμα 3.2.2.1.2).



LSD: 0,311

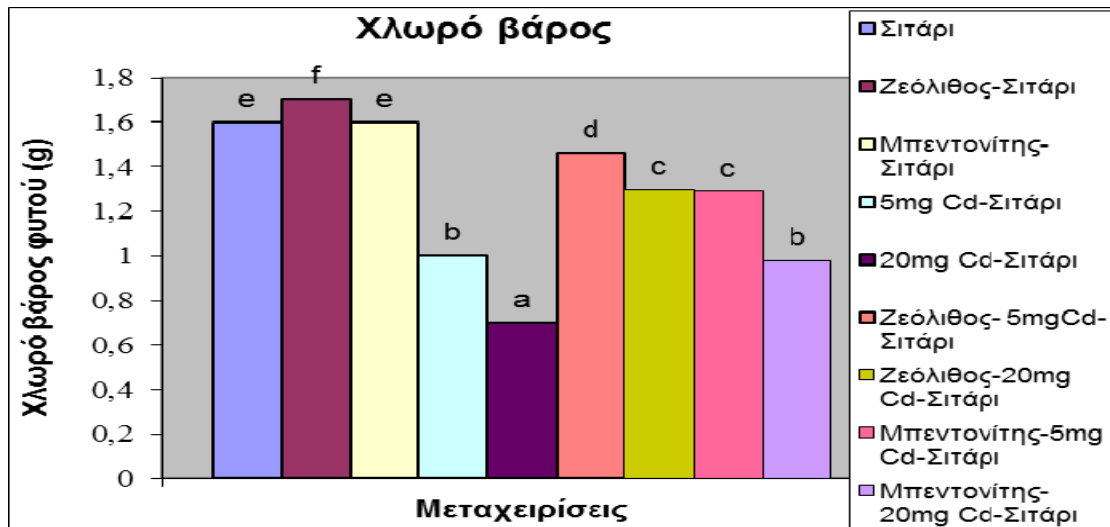
Σχήμα 3.2.2.1.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Συγκεκριμένα, φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με κάδμιο, είχαν σημαντικά μικρότερο μήκος ρίζας από τα φυτά μάρτυρες που αναπτύχθηκαν σε έδαφος χωρίς προσθήκη μετάλλου. Η τοξική επίδραση του καδμίου

στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών, ήταν περισσότερο σοβαρή στη μεταχείριση που περιελάμβανε προσθήκη 20 mg Cd/kg εδάφους, έναντι της προσθήκης των 5 mg Cd/kg εδάφους.

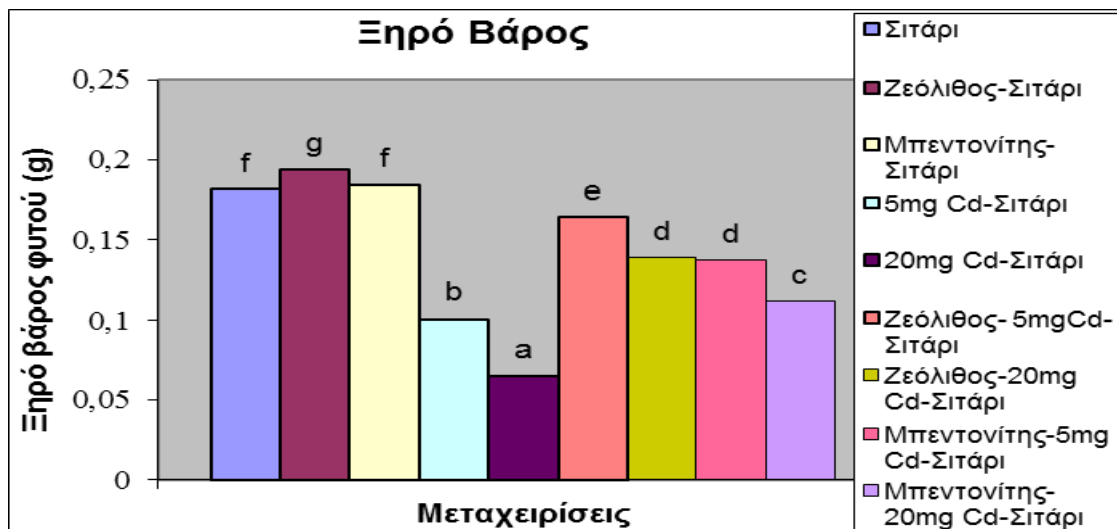
Η προσθήκη ζεόλιθου ή μπεντονίτη, περιόρισε σημαντικά την τοξική επίδραση του καδμίου στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών. Φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε έδαφος όπου προστέθηκε η μικρή συγκέντρωση καδμίου (5 mg Cd/kg εδάφους) και ενσωματώθηκε ζεόλιθος ή μπεντονίτης, είχαν μήκος ρίζας 10% τουλάχιστον, μεγαλύτερο από το μήκος ρίζας των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με την μικρή συγκέντρωση καδμίου και χωρίς ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού. Επίσης, φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος το οποίο δέχτηκε 20 mg Cd/kg εδάφους, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη, είχαν σημαντικά μεγαλύτερο μήκος ρίζας από τα αντίστοιχα που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με την ίδια ποσότητα καδμίου και χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου πρόσθετου υλικού. Στην περίπτωση εφαρμογής της μεγαλύτερης ποσότητας καδμίου στο έδαφος, μεγαλύτερο μήκος ριζικού συστήματος, είχαν τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου.

Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του πειράματος έδειξε ότι, οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν, είχαν επίσης σημαντική επίδραση ($P < 0,05$) στο χλωρό και ξηρό βάρος των φυτών σιταριού (Σχήμα 3.2.2.1.3 και 3.2.2.1.4).



LSD: 0,028

Σχήμα 3.2.2.1.3: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.



LSD: 0,004

Σχήμα 3.2.2.1.4: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Ειδικότερα, φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε επιβαρυνμένο με κάδμιο έδαφος, είχαν σημαντικά μικρότερο βάρος χλωρής και ξηρής βιομάζας, από τα

αντίστοιχα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος με μηδενική συγκέντρωση μετάλλου. Η μείωση στο χλωρό και ξηρό βάρος των φυτών ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση εφαρμογής της μεγαλύτερης ποσότητας καδμίου στο έδαφος. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας των Eshghi et al., (2010), σύμφωνα με τα οποία, ρύπανση του εδάφους με Cd μείωσε σημαντικά το ξηρό βάρος του υπέργειου και υπόγειου μέρους φυτών σόγιας.

Όταν στο έδαφος με μηδενική συγκέντρωση μετάλλου ενσωματώθηκε και μπεντονίτης, καμία στατιστικώς σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην αύξηση της βιομάζας των φυτών. Ωστόσο, στατιστικώς σημαντική επίδραση στο βάρος των φυτών είχε η εφαρμογή ζεόλιθου στο μη ρυπασμένο έδαφος. Συγκεκριμένα, φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε μη ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, είχαν μεγαλύτερο χλωρό και ξηρό βάρος από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος με μηδενική συγκέντρωση μετάλλου και χωρίς ενσωμάτωση ζεόλιθου.

Η θετική επίδραση του ζεόλιθου στο χλωρό και ξηρό βάρος των φυτών διατηρήθηκε και στην περίπτωση ρύπανσης του εδάφους με 5 mg Cd/kg εδάφους ή 20 mg Cd/kg εδάφους. Συγκεκριμένα, τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με την μικρή ποσότητα καδμίου έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, είχαν μεγαλύτερο ξηρό βάρος κατά 37%, από τα αντίστοιχα που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με την ίδια ποσότητα καδμίου έδαφος, αλλά χωρίς ενσωμάτωση ζεόλιθου. Επίσης, τα φυτά που δέχτηκαν την μεταχείριση ζεόλιθος και προσθήκη 20 mg Cd/kg εδάφους, είχαν διπλάσιο ξηρό βάρος, από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με την ίδια ποσότητα καδμίου έδαφος, χωρίς ενσωμάτωση ζεόλιθου.

Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα της επίδρασης του μπεντονίτη στο χλωρό και ξηρό βάρος των φυτών, που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος. Η παρουσία του μπεντονίτη περιόρισε την τοξική επίδραση του μετάλλου στην αύξηση της βιομάζας των φυτών. Έτσι, φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση μπεντονίτη, είχαν μεγαλύτερο χλωρό και ξηρό βάρος από τα αντίστοιχα που δέχτηκαν μόνο την επίδραση του καδμίου χωρίς πρόσθετο υλικό. Η επίδραση του μπεντονίτη στην αύξηση της βιομάζας φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος, ήταν μεγαλύτερη στην μικρότερη συγκέντρωση καδμίου στο έδαφος.

Μεταξύ ζεόλιθου και μπεντονίτη, ο ζεόλιθος αποδείχτηκε καλύτερο προσροφητικό υλικό του καδμίου, καθώς φυτά που δέχτηκαν την μεταχείριση

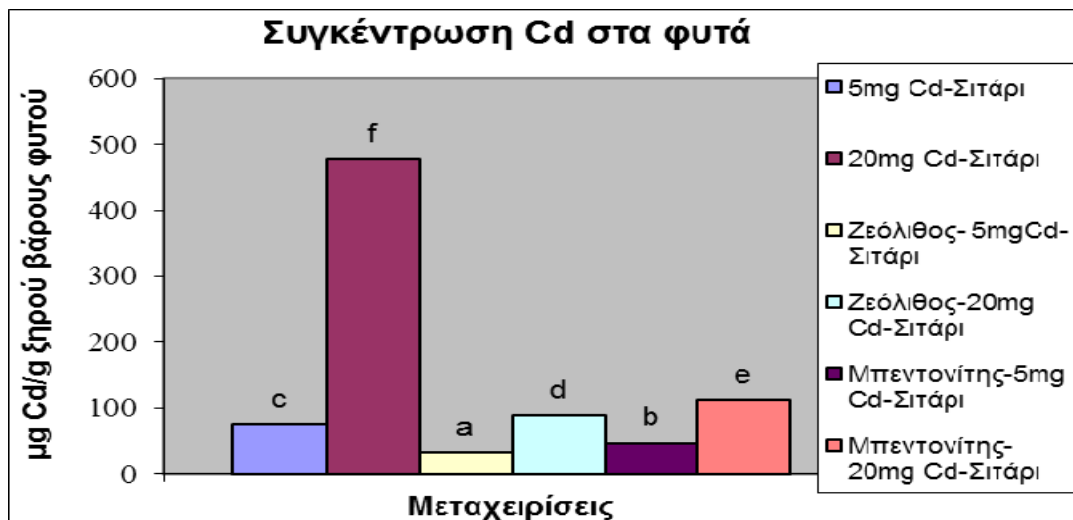
ζεόλιθος και Cd1 ή Cd2, είχαν μεγαλύτερη βιομάζα από τα φυτά που δέχτηκαν την μεταχείριση μπεντονίτης και Cd1 ή Cd2, αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας όλα τα ανωτέρω διαγράμματα που αφορούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του σιταριού, διαπιστώνεται ότι, η ανάπτυξη του φυτού σε ύψος βλαστών, μήκος ρίζας, χλωρής και ξηρής βιομάζας, επηρεάστηκε αρνητικά από την παρουσία του Cd στο έδαφος. Η αναστολή της ανάπτυξης ήταν μεγαλύτερη όταν τα φυτά δέχτηκαν την μεταχείριση της προσθήκης των 20mg Cd/kg εδάφους, σε σύγκριση με την προσθήκη 5mg Cd/kg εδάφους. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και η έρευνα της Ouzounidou και των συνεργατών της (1997), σύμφωνα με την οποία το μήκος της ρίζας, του βλαστού και των φύλλων φυτών σιταριού αλλά και το βάρος τους, μειώθηκε προοδευτικά με την αύξηση του Cd στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης των φυτών. Σύμφωνα με τον Akaya και Takenaka (2001), η μείωση της ανάπτυξης των φυτών που προκαλείται από τα βαρέα μέταλλα, είναι συνέπεια της αναστολής του φωτοσυνθετικού μηχανισμού και της κυτταρικής διαίρεσης, καθώς και της καταστροφής ορισμένων ενζύμων που σχετίζονται με την ανάπτυξη. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και έρευνες μετέπειτα ετών (Lidon and Barreiro, 2002; Dalla Vecchia et al., 2005). Επίσης, το κάδμιο μπορεί να δρα ανταγωνιστικά, ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις, με μικροθρεπτικά και μακροθρεπτικά στοιχεία όπως, Cu, N, Mg, Fe και P, απαραίτητων για την κανονική αύξηση και ανάπτυξη των φυτών (Trivedi and Erdei, 1992; Shamsi et al., 2007; Yourtchi and Bayat, 2013).

Ωστόσο, η τοξική δράση του μετάλλου στα φυτά περιορίστηκε παρουσία των πρόσθετων υλικών και ιδιαίτερα με την προσθήκη ζεόλιθου. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και η έρευνα του Eshghi και των συνεργατών του (2010). Συγκεκριμένα, η παρουσία ζεόλιθου σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, μείωσε τις αρνητικές επιπτώσεις του μετάλλου στην ανάπτυξη φυτών σόγιας. Σύμφωνα με τον Chen και τους συνεργάτες του (2000), αυτό αποδίδεται στην μετατροπή διαθέσιμης ποσότητας καδμίου σε μη διαθέσιμη για πρόσληψη από τα φυτά, μετά την τροποποίηση που υφίσταται το έδαφος με την ενσωμάτωση ζεόλιθου.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη συγκέντρωση του Cd στους φυτικούς ιστούς

Τα αποτελέσματα της επίδρασης των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών στο ποσό του καδμίου που προσλήφθηκε από τις ρίζες των φυτών και συγκεντρώθηκε στους ιστούς αυτών, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.2.1.5.



LSD: 0,826

Σχήμα 3.2.2.1.5: Ολική συγκέντρωση καδμίου στα φυτά σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με κάδμιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.2.1.5 διακρίνεται ότι, το ποσό καδμίου που προστέθηκε στο έδαφος είχε σημαντική επίδραση στο ποσό καδμίου που προσλήφθηκε από τα φυτά και τελικά προσδιορίστηκε στο υπόγειο και υπέργειο μέρος αυτών. Δηλαδή, φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε έδαφος το οποίο δέχτηκε το μεγαλύτερο επίπεδο καδμίου (20 mg Cd/kg εδάφους), παρουσίασαν και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καδμίου στους ιστούς τους, σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος που δέχτηκε την μεταχείριση της προσθήκης των 5 mg Cd/kg εδάφους. Συνεπώς, η συσσώρευση του καδμίου στους ιστούς των φυτών σιταριού αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο έδαφος. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και η έρευνα του Yourtchi και Bayat (2013), σύμφωνα με την οποία, φυτά σκληρού σιταριού που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με 0, 15 και 30 mg Cd kg⁻¹ εδάφους, παρουσίασαν και διαφορετική συγκέντρωση καδμίου στους ιστούς τους, με την μεγαλύτερη να καταγράφεται στο επίπεδο των 30 mg Cd kg⁻¹ εδάφους.

Αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό, αν ληφθεί υπόψη το φαινόμενο της όσμωσης - διάχυσης των ιόντων από το εξωτερικό περιβάλλον της ρίζας των φυτών, στο εσωτερικό, έως ότου επέλθει ισορροπία. Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται το προηγούμενο φαινόμενο, εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων στο εδαφικό

διάλυμα και τα εδαφικά σωματίδια. Δηλαδή, μεγάλη συγκέντρωση ιόντων καδμίου στη ριζόσφαιρα, έχει ως συνέπεια τη γρήγορη μεταφορά, διάχυση και απορρόφηση των ιόντων από την ρίζα, την μετέπειτα μεταφορά τους στο υπέργειο τμήμα των φυτών και κατά συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου στους ιστούς των φυτών (Lasat, 2000).

Μείωση της συγκέντρωσης Cd στους ιστούς των φυτών, συνέβη με την εφαρμογή ζεόλιθου ή μπεντονίτη, στο έδαφος. Συγκεκριμένα, τροποποίηση με ζεόλιθο του ρυπασμένου με το μικρότερο επίπεδο καδμίου εδάφους, προκάλεσε 57% μείωση της συγκέντρωσης καδμίου στο εσωτερικό των φυτών, σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα που αναπτύχθηκαν σε έδαφος ρυπασμένο με την ίδια συγκέντρωση καδμίου, αλλά χωρίς ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού. Φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος που δέχτηκε την μεταχείριση της προσθήκης των 20 mg Cd kg^{-1} με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου, είχαν 81% μικρότερη συγκέντρωση Cd από τα φυτά του μάρτυρα. Με την εφαρμογή του μπεντονίτη, η συγκέντρωση του μετάλλου στο εσωτερικό των φυτών ήταν 39% και 77% μικρότερη από τα φυτά του μάρτυρα, για το 1^ο και 2^ο επίπεδο εφαρμογής του καδμίου στο έδαφος, αντίστοιχα. Δηλαδή, η εφαρμογή του ζεόλιθου αποδείχτηκε καλύτερη λύση για τον περιορισμό πρόσληψης του καδμίου από τα φυτά σιταριού.

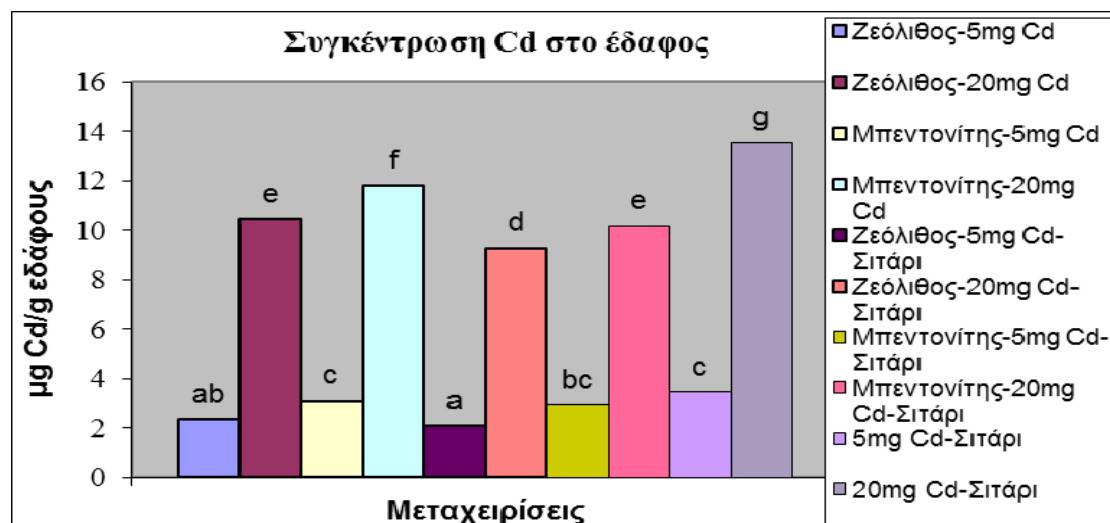
Ανάλογα ήταν και τα αποτελέσματα έρευνας του Hamidpour και των συνεργατών του (2010a), σύμφωνα με τα οποία, η συγκέντρωση του Cd στις ρίζες και τους βλαστούς φυτών αραβοσίτου που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος εμπλουτισμένο με ζεόλιθο, ήταν σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος εμπλουτισμένο με μπεντονίτη. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει μια ισχυρότερη ακινητοποίηση του Cd με τον ζεόλιθο. Επίσης, ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να προσροφά μεγάλο ποσό καδμίου με πολύ μικρή εκρόφηση (Ansari - Mahabadi et al., 2007). Αντίθετα, η εκρόφηση του προσροφούμενου καδμίου στον μπεντονίτη είναι πολύ μεγαλύτερη (Hamidpour et al., 2010a). Συνεπώς, η προσθήκη ζεόλιθου στο ρυπασμένο έδαφος οδηγεί σε ισχυρή ακινητοποίηση του καδμίου και μειωμένη πρόσληψη από τα φυτά. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνετε και από αναφορά στη βιβλιογραφία που κάνει λόγο για σημαντική μείωση της συγκέντρωσης Cd στους ιστούς του φυτού *Thlaspi caerulescens* (το οποίο θεωρείτε υπερσυσσωρευτής Cd), με την προσθήκη ζεόλιθου σε χαλαζιακή άμμο (Karimzadeh et al., 2012).

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη διαθεσιμότητα του Cd στο έδαφος

Η εφαρμογή των πρόσθετων υλικών στο ρυπασμένο έδαφος, είχε σημαντική επίδραση στο διαθέσιμο ποσό καδμίου στο εδαφικό διάλυμα (Σχήμα 3.2.2.1.6).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη στο ρυπασμένο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του μετάλλου. Μεταξύ των δύο υπό μελέτη υλικών, καλύτερα αποτελέσματα καταγράφηκαν με την εφαρμογή του ζεόλιθου, τόσο στην περίπτωση ρύπανσης με το 1^ο επίπεδο καδμίου, όσο και στην περίπτωση ρύπανσης με το 2^ο και μεγαλύτερο επίπεδο μετάλλου. Η ίδια σειρά αποτελεσματικότητας των πρόσθετων υλικών, διατηρήθηκε και στην περίπτωση ανάπτυξης φυτών σιταριού. Δηλαδή, με την εφαρμογή του ζεόλιθου ανιχνεύτηκε η μικρότερη συγκέντρωση καδμίου στο διάλυμα έκπλυσης, η οποία θα μπορούσε να εξηγήσει και τη μειωμένη πρόσληψη του μετάλλου από τα φυτά (Σχήμα 3.2.2.1.6).

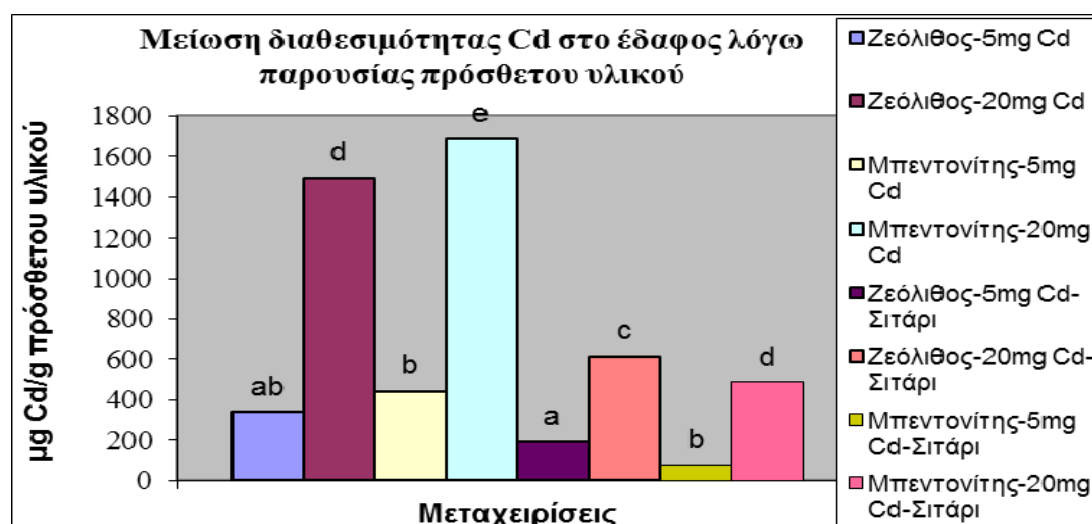
Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα μελετών άλλων ερευνητών (Oste et al., 2002; Mahabadi et al., 2007), που κάνουν λόγο για μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων καδμίου στο έδαφος, μετά την προσθήκη του ζεόλιθου.



LSD: 0,732

Σχήμα 3.2.2.1.6: Συγκέντρωση διαθέσιμου καδμίου σε έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκαν τα υλικά Z και B, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.

Το ποσό του καδμίου που προσροφήθηκε ανά γραμμάριο πρόσθετου υλικού περιορίζοντας έτσι την διαθεσιμότητά του στο έδαφος, παρουσιάζεται υπό μορφή γραφήματος στο Σχήμα 3.2.2.1.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.2.1.7, το ποσό προσρόφησης του Cd στα πρόσθετα υλικά, αυξήθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 5 σε 20 mg Cd/kg εδάφους. Το αποτέλεσμα αυτό, σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των ιόντων Cd και του μέσου προσρόφησης. Όταν η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου είναι σταθερή (7g/kg), υπάρχει συγκεκριμένος αριθμός ενεργών θέσεων προσρόφησης στο ορυκτό. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cd στο έδαφος, η αναλογία ιόντων Cd προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης επίσης αυξάνεται και περισσότερα ιόντα Cd είναι δυνατό να προσροφηθούν πάνω στο ορυκτό οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης, έως ότου επέλθει ο κορεσμός (Inglezakis et al., 2010). Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και η έρευνα της Καλαϊτζάκη (2010), σύμφωνα με την οποία, η διεργασία της προσρόφησης σε φυσικά ορυκτά βρέθηκε πιο ευνοϊκή στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις του Cd σε σχέση με τις χαμηλότερες.



LSD: 109,221

Σχήμα 3.2.2.1.7: Ποσό προσρόφησης Cd^{2+} ανά g Z και B, σε έδαφος που εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.

Η ίδια τάση καταγράφηκε και στην περίπτωση που το ρυπασμένο έδαφος καλλιεργήθηκε με φυτά σιταριού (Σχήμα 3.2.2.1.7). Η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε ήταν ότι, μικρότερο ποσό μετάλλου απομακρύνθηκε από το

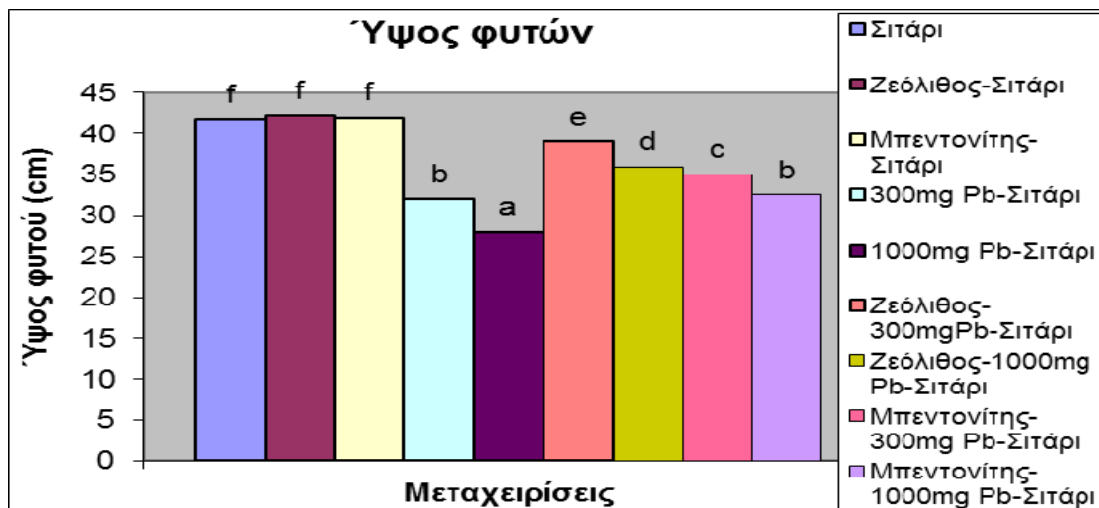
ρυπασμένο με το δεύτερο επίπεδο καδμίου έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκε πρόσθετο υλικό και καλλιεργήθηκαν φυτά, σε σύγκριση με την μεταχείριση της ρύπανσης του εδάφους με το αντίστοιχο επίπεδο καδμίου και ενσωμάτωσης πρόσθετου υλικού αλλά χωρίς καλλιέργεια φυτών. Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias και Pendias (2000), παρουσία των φυτών, ένα μέρος των προσροφημένων σε μπεντονίτη ή ζεόλιθο μεταλλικών ιόντων, μπορεί να μεταφέρεται στο έδαφος και εν συνεχεία, μέρος αυτού να μεταφέρεται στις ρίζες των φυτών και από εκεί στο υπέργειο τμήμα αυτών. Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις, το ποσό του καδμίου που προσροφήθηκε στον μπεντονίτη ήταν μεγαλύτερο από αυτό που προσροφήθηκε στο ζεόλιθο.

3.2.2.2 Πείραμα Μολύβδου

Σε πείραμα προσρόφησης του μολύβδου, το οποίο προστέθηκε στο έδαφος φυτοδοχείων στο θερμοκήπιο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, αξιολογήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και του μπεντονίτη και η δυνατότητα ανάπτυξης φυτών σιταριού. Τα αποτελέσματα του πειράματος καθώς και η στατιστική ανάλυση αυτών, παρουσιάζονται υπό μορφή γραφημάτων παρακάτω.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών

Η ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, επηρέασε την ανάπτυξη του υπέργειου και υπόγειου μέρους των φυτών σιταριού, καθώς και την αύξηση της βιομάζας τους.



LSD: 0,588

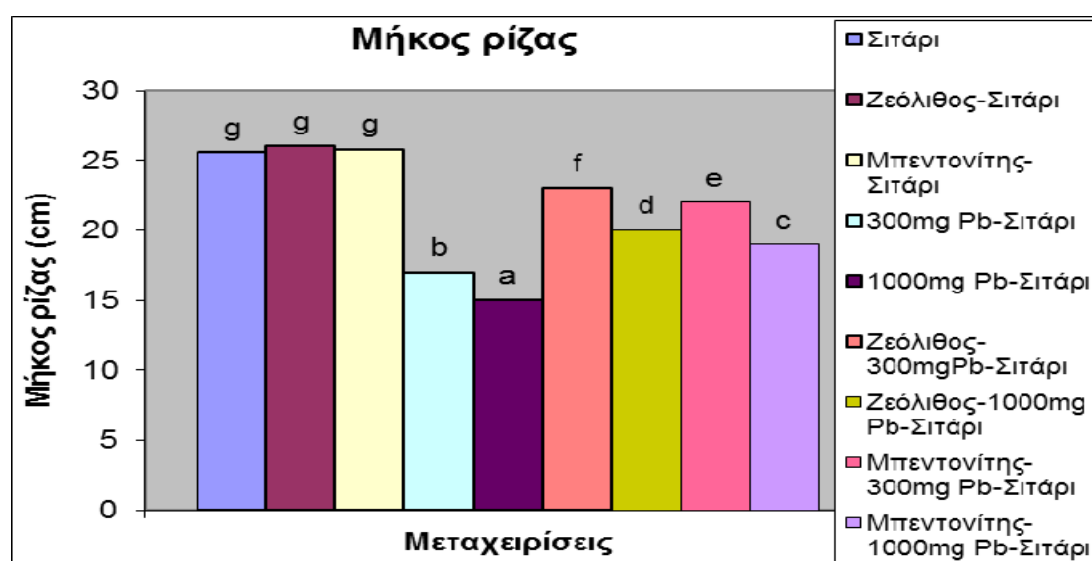
Σχήμα 3.2.2.2.1: *Υψος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.*

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.2.2.1, το ύψος των φυτών σιταριού που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, ήταν πολύ μικρότερο από το ύψος των φυτών του μάρτυρα που αναπτύχθηκαν σε μη ρυπασμένο έδαφος. Η μείωση στο ύψος των φυτών ήταν μεγαλύτερη στο μεγαλύτερο επίπεδο του μολύβδου που ενσωματώθηκε στο έδαφος. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με αναφορά της βιβλιογραφίας που κάνει λόγο για γραμμική συσχέτιση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος και της τοξικής επίδρασής τους στα φυτά (Guala et al., 2010).

Δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων που περιελάμβαναν ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη στο έδαφος, και ανάπτυξη φυτών σιταριού. Δηλαδή, το ύψος των φυτών του μάρτυρα δεν διέφερε από το ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε έδαφος όπου είχε προστεθεί ζεόλιθος ή μπεντονίτης. Αντίθετα, η παρουσία των πρόσθετων υλικών στο ρυπασμένο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της τοξικής επίδρασης του μετάλλου, στο ύψος των φυτών. Συνεπώς, φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη, υπερέφεραν σε ύψος των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό. Επίσης, μεταξύ των δύο υπό μελέτη πρόσθετων υλικών, καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με το ύψος των φυτών, καταγράφηκαν με την εφαρμογή ζεόλιθου στο έδαφος, τόσο στην

περίπτωση ρύπανσης με το 1^ο επίπεδο μολύβδου, όσο και στην περίπτωση ρύπανσης με το 2^ο επίπεδο. Η θετική επίδραση της ενσωμάτωσης αργιλικών ορυκτών σε έδαφος ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα, καταγράφηκε και στο μήκος βλαστών φασολιάς, στα πλαίσια έρευνας των Singh και Oste (2001).

Παρόμοια με τα ανωτέρω, ήταν και τα αποτελέσματα της επίδρασης της εφαρμογής των πρόσθετων υλικών, στο μήκος του ριζικού συστήματος των φυτών (Σχήμα 3.2.2.2.2).



LSD: 0,566

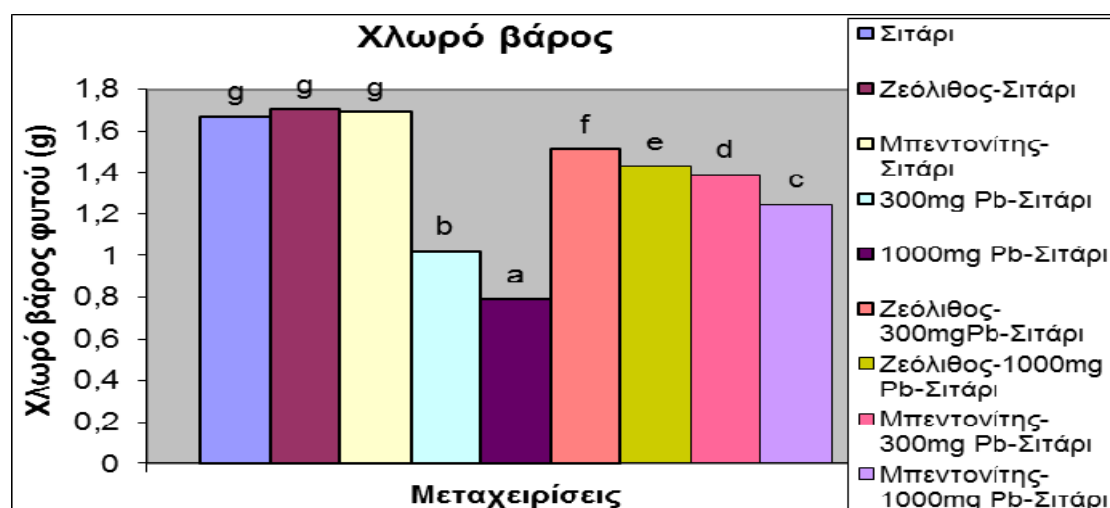
Σχήμα 3.2.2.2.2: Μήκος ρίζας φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Πράγματι, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.2.2.2, διαπιστώνεται ότι, ρύπανση με 300 ή 1000 mg Pb/kg εδάφους, είχε ως συνέπεια μείωση του μήκους της ρίζας των φυτών κατά 8cm και 10cm αντίστοιχα, από το μήκος ρίζας των φυτών του μάρτυρα. Μειωμένος ρυθμός επιμήκυνσης της ρίζας φυτών σιταριού και αγγουριού, με αυξανόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος, καταγράφηκε και σε έρευνα των Munzuroglu και Geckil (2002).

Περιορισμός στο ποσοστό μείωσης του μήκους ρίζας των φυτών, επετεύχθη με την ενσωμάτωση στο έδαφος των πρόσθετων υλικών ζεόλιθος ή μπεντονίτης. Ειδικότερα, η τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο, αποδείχτηκε η καλύτερη

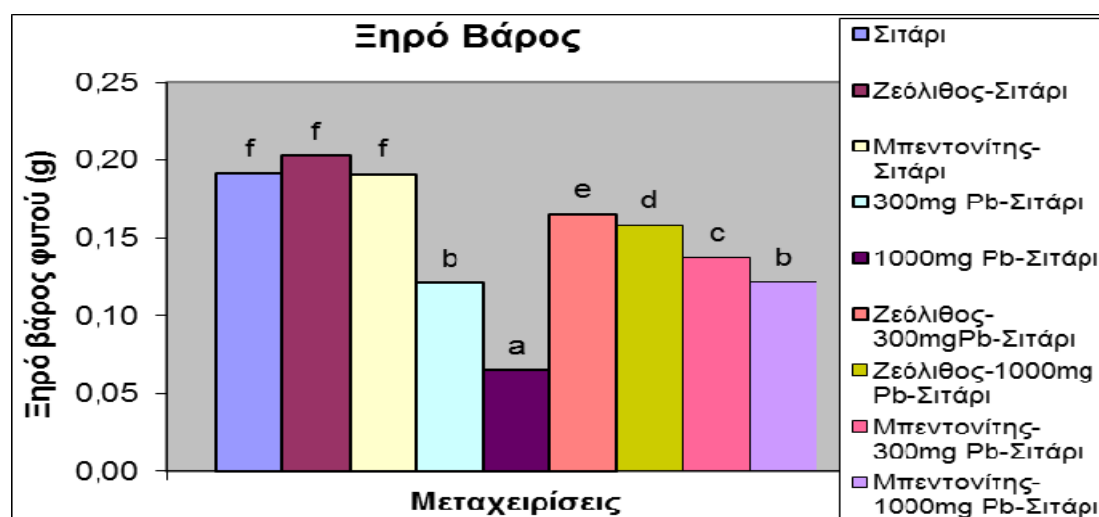
μεταχείριση αναφορικά με τον περιορισμό της τοξικής δράσης του μολύβδου, στο ριζικό σύστημα των φυτών.

Στατιστικώς σημαντική επίδραση μεταξύ των μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν, καταγράφηκαν και στη περίπτωση του χλωρού και ξηρού βάρους των φυτών (Σχήμα 3.2.2.2.3 και 3.2.2.2.4).



LSD: 0,038

Σχήμα 3.2.2.2.3: Χλωρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.



LSD: 0,013

Σχήμα 3.2.2.2.4: Ξηρό βάρος φυτών σιταριού, που αναπτύχθηκαν σε έδαφος επιβαρυνμένο ή μη με μόλυβδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφοδιασμένο ή μη, με τα υλικά Z και B.

Φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος, είχαν σημαντικά μικρότερο χλωρό και ξηρό βάρος από τα φυτά του μάρτυρα. Συγκεκριμένα, ρύπανση του εδάφους με το μεγαλύτερο επίπεδο μολύβδου, προκάλεσε περισσότερο από 50% μείωση του βάρους των φυτών. Ωστόσο, τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο ή μπεντονίτη, περιόρισε την αρνητική επίδραση του μετάλλου στην αύξηση της βιομάζας των φυτών. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας της Castaldi και των συνεργατών της (2005), σύμφωνα με τα οποία τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο, βελτίωσε σημαντικά την ανάπτυξη φυτών λευκού λούπινου (*Lupinus albus L.*), σε ρυπασμένο με Cd, Pb και Zn έδαφος. Η υπέργεια και υπόγεια βιομάζα τους, αυξήθηκε με συντελεστή 1.8, σε σχέση με το μη τροποποιημένο έδαφος.

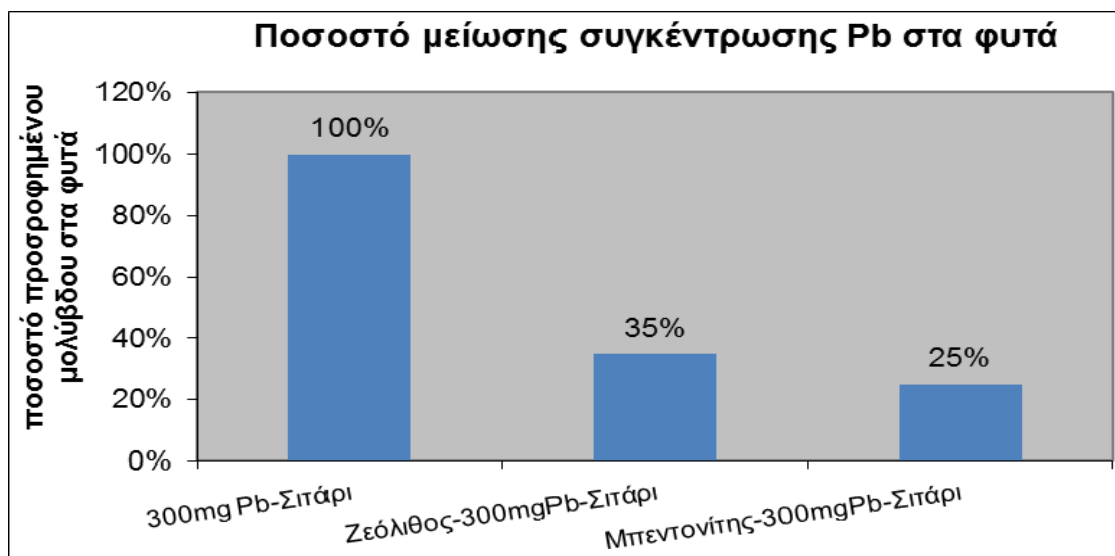
Μεταξύ των δύο υπό μελέτη πρόσθετων υλικών, ο ζεόλιθος αποδείχτηκε καλύτερο υλικό βελτίωσης του ρυπασμένου εδάφους, καθώς περιόρισε τις αρνητικές επιδράσεις του μολύβδου στην αύξηση του βάρους των φυτών σε μεγαλύτερο ποσοστό από τον μπεντονίτη, τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο επίπεδο ρύπανσης με μόλυβδο.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη συγκέντρωση του Pb στους φυτικούς ιστούς

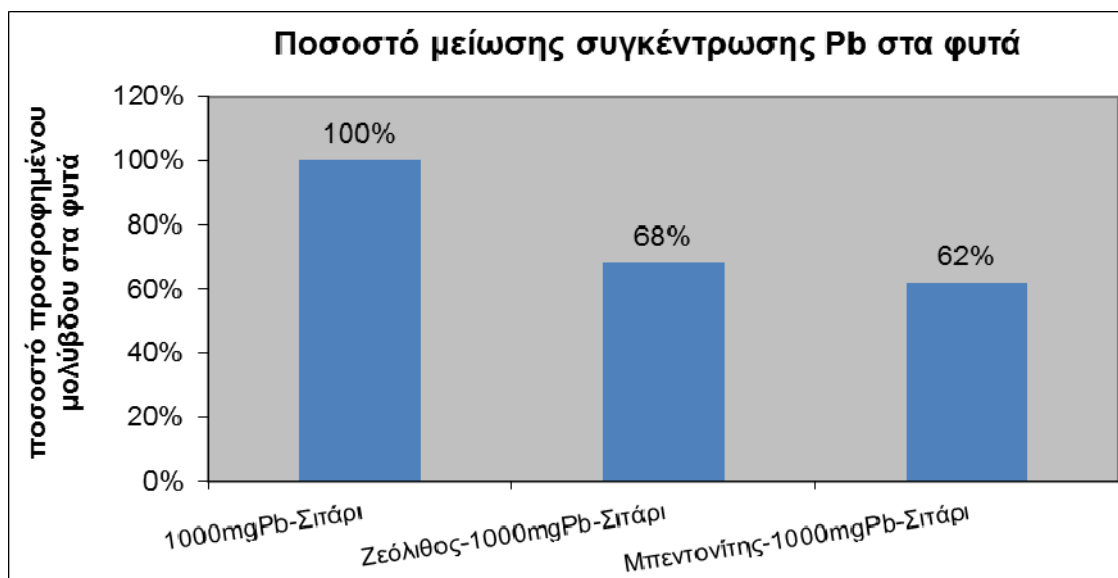
Η συγκέντρωση του μετάλλου στους ιστούς των φυτών αυξήθηκε από 850μg Pb/g ξηρού βάρους φυτού στα 1200 μg Pb/g ξηρού βάρους φυτού, με την αύξηση του ποσού ρύπανσης του εδάφους από 300 σε 1000mg Pb/kg εδάφους, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα έρευνας του Chlopecka και Adriano (1997), αύξηση των ιόντων καδμίου στο έδαφος, αυξάνει την συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια της ρίζας των φυτών και το ρυθμό απορρόφησής τους από αυτή. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας του Cui και των συνεργατών του (2004), σχετικά με το ποσό μολύβδου που βρέθηκε στους ιστούς φυτών σιταριού που αναπτύχθηκαν σε φυτοδοχεία ρυπασμένα με μόλυβδο.

Ωστόσο, τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο, προκάλεσε 35% και 68% μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου στους ιστούς των φυτών, στην περίπτωση της ρύπανσης του εδάφους με το πρώτο και δεύτερο επίπεδο μολύβδου, αντίστοιχα. Επίσης, η ενσωμάτωση του μπεντονίτη στο ρυπασμένο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου στα φυτά κατά 25% και 62%, στο πρώτο και δεύτερο επίπεδο ρύπανσης, αντίστοιχα (Σχήμα 3.2.2.2.5). Ο ζεόλιθος και ο

μπεντονίτης έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά υλικά για την εγκατάσταση φυτών υγιούς βλάστησης σε ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη, σύμφωνα με τα αποτελέσματα έρευνας του Chlopecka και Adriano (1997). Επίσης, σύμφωνα με τον Usman και τους συνεργάτες του (2006), η ενσωμάτωση ζεόλιθου σε ρυπασμένο έδαφος στις περισσότερες περιπτώσεις προκαλεί σημαντική μείωση στο ποσό πρόσληψης του Cd και του Pb από διάφορες καλλιέργειες.



α)

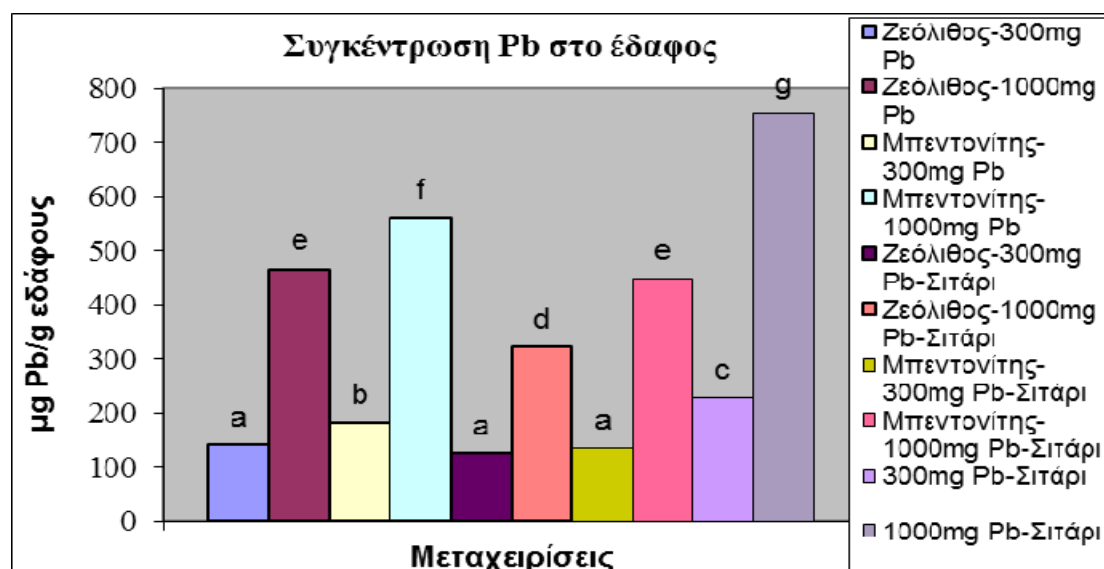


β)

Σχήμα 3.2.2.2.5: Η επί τοις εκατό προσρόφηση μολύβδου σε φυτά σιταριού τα οποία αναπτύχθηκαν σε έδαφος εφοδιασμένο με τα υλικά Z και B και επιβαρυνμένο α) με 300mg Pb/kg εδάφους και β) με 1000mg Pb/kg εδάφους, σε σχέση με το μάρτυρα.

Επίδραση των πρόσθετων υλικών στη διαθεσιμότητα του Pb στο έδαφος

Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων του Σχήματος 3.2.2.2.6, η ενσωμάτωση των πρόσθετων υλικών στο ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, είχε σημαντική επίδραση στη διαθεσιμότητα του μετάλλου.



LSD: 18,400

Σχήμα 3.2.2.2.6: Συγκέντρωση διαθέσιμου μολύβδου σε έδαφος στο οποίο ενσωματώθηκαν τα υλικά Z και B, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.

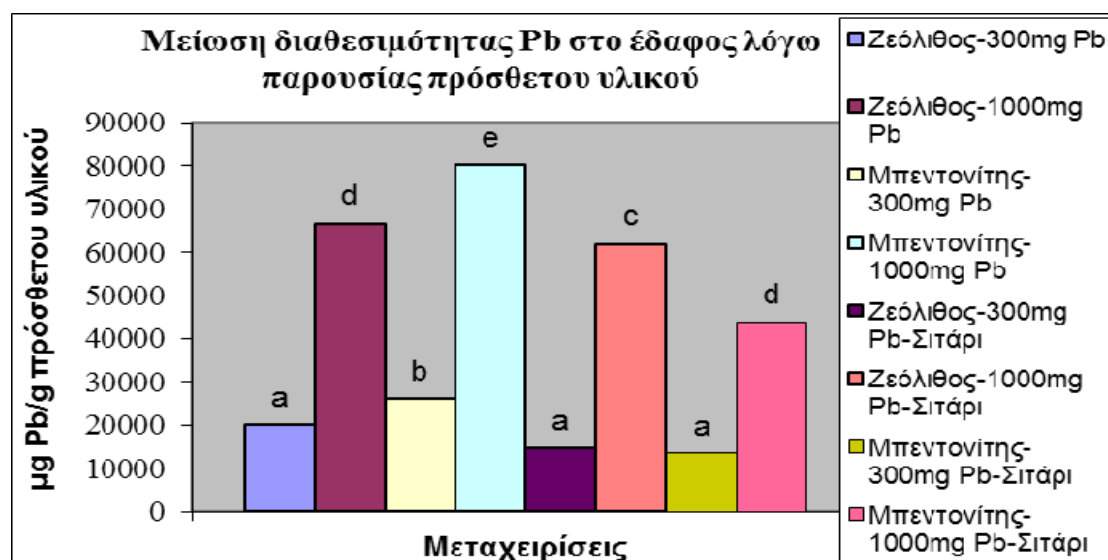
Ενσωμάτωση ζεόλιθου στο ρυπασμένο έδαφος (με 300 ή 1000 mg Pb/kg εδάφους), είχε ως αποτέλεσμα 53% μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος, επιβεβαιώνοντας αναφορές τις βιβλιογραφίας που κάνουν λόγο για ισχυρή συγγένεια του κλινοπτιλόλιθου με το Pb (Zamzow et al, 1990; Malliou et al, 1994; Curkovic et al, 1997). Επίσης, όταν ενσωματώθηκε μπεντονίτης, η συγκέντρωση του μετάλλου βρέθηκε 39% και 44% μικρότερη, από την αρχική των 300 και 1000 mg Pb που είχε εφαρμοστεί ανά kg εδάφους, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση ανάπτυξης φυτών σιταριού στο ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη, η συγκέντρωση του διαθέσιμου μολύβδου που προσδιορίστηκε στο έδαφος μετά την καλλιέργεια, ήταν σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που βρέθηκε στο ρυπασμένο έδαφος όπου

αναπτύχθηκε σιτάρι χωρίς ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού. Το αποτέλεσμα αυτό, καταγράφηκε τόσο στην περίπτωση ρύπανσης του εδάφους με την μικρότερη, όσο και με την μεγαλύτερη δόση του μολύβδου. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα έρευνας του Chen και των συνεργατών του (2000), σύμφωνα με τα οποία, τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο, προκάλεσε μετατροπή της διαθέσιμης μορφής του μολύβδου και του καδμίου σε μη διαθέσιμη, μειώνοντας έτσι τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος και περιορίζοντας την πρόσληψή τους από τα φυτά σιταριού.

Μεταξύ των υπό μελέτη πρόσθετων υλικών, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές ως προς την ικανότητα προσρόφησης της μικρότερης δόσης του μολύβδου, στην περίπτωση ανάπτυξης φυτών. Αντίθετα, όταν η μεγαλύτερη δόση του μετάλλου εφαρμόστηκε στο έδαφος όπου αναπτύχθηκε σιτάρι, ο ζεόλιθος αποδείχτηκε καλύτερο υλικό προσρόφησης του μολύβδου, καθώς η συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος ήταν μικρότερη από αυτή που προσδιορίστηκε στο έδαφος όπου αναπτύχθηκε σιτάρι και ενσωματώθηκε μπεντονίτης.

Το ποσό του μολύβδου που προσροφήθηκε ανά γραμμάριο πρόσθετου υλικού περιορίζοντας έτσι την διαθεσιμότητά του στο έδαφος, παρουσιάζεται υπό μορφή γραφήματος παρακάτω (Σχήμα 3.2.2.2.7).



LSD: 2871,35

Σχήμα 3.2.2.2.7: Ποσό προσρόφησης Pb^{2+} ανά g Z και B, σε έδαφος που εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και αναπτύχθηκαν φυτά σιταριού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2.2.2.7, το ποσό προσρόφησης του μολύβδου στα πρόσθετα υλικά, αυξήθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 300 σε 1000 mg Pb/kg εδάφους. Ανάλογα ήταν και τα αποτελέσματα έρευνας της Καλαϊτζάκη (2010), σύμφωνα με τα οποία, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cd αύξησε το ποσό προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά ζεόλιθος, μπεντονίτης και βερμικουλίτης, εξαιτίας αυξημένων κινητήριων δυνάμεων των μεταλλικών ιόντων προς τις ενεργές θέσεις όλων των εξεταζομένων ορυκτών.

Η ίδια τάση καταγράφηκε και στην περίπτωση καλλιέργειας του ρυπασμένου εδάφους με φυτά. Ωστόσο, μικρότερο ποσό μολύβδου απομακρύνθηκε με τα πρόσθετα υλικά όταν το έδαφος καλλιεργήθηκε με σιτάρι, σε σύγκριση με το ακαλλιεργητό. Το αποτέλεσμα αυτό, πιθανόν να οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος όπου αναπτύχθηκαν φυτά, εξαιτίας πρόσληψης μέρους του μολύβδου από αυτά.

Όταν στο έδαφος εφαρμόστηκε το πρώτο επίπεδο του μολύβδου και αναπτύχθηκαν φυτά, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ του ζεόλιθου και του μπεντονίτη, ως προς το ποσό προσρόφησης του μετάλλου ανά μονάδα βάρους υλικού. Ωστόσο, στην περίπτωση εφαρμογής του δεύτερου και μεγαλύτερου επιπέδου μολύβδου στο έδαφος, ο μπεντονίτης αποδείχτηκε καλύτερο προσροφητικό υλικό. Μεγαλύτερο ποσό μολύβδου απομακρύνθηκε με την εφαρμογή του μπεντονίτη και στην περίπτωση ρύπανσης ακαλλιεργητού εδάφους, με το πρώτο και δεύτερο επίπεδο μολύβδου.

Γενικότερα, εφαρμογή ζεόλιθου ή μπεντονίτη, περιόρισε σημαντικά τη ρύπανση του εδάφους με κάδμιο ή μόλυβδο (Σχήμα 3.2.2.1.6 και 3.2.2.2.6). Η συγκέντρωση των μετάλλων στους ιστούς των φυτών σιταριού βρέθηκε κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (Σχήμα 3.2.2.1.5 και 3.2.2.2.5), (Capata and Pedias, 2000; Scheffer and Schachtschabel, 2002), καθιστώντας δυνατή την καλλιέργεια εδαφών με αυτού του είδους ρύπανση.

Συνεπώς, λόγω της μεγάλης προσροφητικής τους ικανότητας, της ευρείας διαθεσιμότητας και του χαμηλού κόστους αγοράς τους, ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης, είναι πιθανώς τα πλέον υποσχόμενα υλικά για την ακινητοποίηση των ιόντων καδμίου και μολύβδου σε ρυπασμένα εδάφη (Garcia-Sanchez et al., 1999; Inglezakis et al., 2007). Ταυτόχρονα, καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη φυτών υγιούς βλάστησης,

περιορίζοντας τον κίνδυνο μόλυνσης της τροφικής αλυσίδας με βαρέα μέταλλα (Igwe et al., 2005).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο, διεξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα.

Η διεργασία της προσρόφησης του φωσφόρου στα υπό μελέτη υλικά ήταν πιο ευνοϊκή στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων στα υδατικά διαλύματα, σε σχέση με τις χαμηλότερες. Η υψηλότερη προσρόφηση φωσφόρου καθώς και ο μεγαλύτερος ρυθμός προσρόφησης παρατηρήθηκε με την εφαρμογή του γκαιτίτη (3333.33 mg/kg), ενώ η διαδικασία της προσρόφησης βρέθηκε ότι περιγράφεται καλύτερα με την χρήση της ισόθερμης Freundlich.

Ο ζεόλιθος και μπεντονίτης παρουσίασαν την καλύτερη προσροφητική ικανότητα ιόντων καδμίου σε υδατικά διαλύματα (14.7 mg Cd/g Z ή B), ενώ το μεγαλύτερο ποσό μολύβδου απομακρύνθηκε από τα υδατικά διαλύματα, με την εφαρμογή των υλικών ζεόλιθος, γκαιτίτης και σύστημα I (4.99 mg Pb/g Z ή G ή ΣΙ).

Η εφαρμογή των υλικών ζεόλιθος, μπεντονίτης, σύστημα I και II, δεν περιόρισε τη διαθέσιμη ποσότητα φωσφόρου στο έδαφος. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση φωσφόρου στους ιστούς των φυτών σιταριού, βαμβακιού και αραβοσίτου, δεν είχε αρνητικές επιπτώσεις στα φυτά, αν και η μεγαλύτερη θετική επίδραση στο ύψος, το μήκος της ρίζας, το χλωρό και ξηρό βάρος των φυτών και των τριών καλλιεργειών, καταγράφηκε όταν γκαιτίτης ενσωματώθηκε στο εμπλουτισμένο με φώσφορο έδαφος. Επίσης, παρατηρήθηκε μια εκτεταμένη ποικιλία στην ικανότητα απορρόφησης του φωσφόρου από τα διάφορα είδη των καλλιεργειών, με το σιτάρι να απορροφά τρεις φορές περισσότερα ιόντα φωσφορικού άλατος από το βαμβάκι και οκτώ φορές περισσότερο από τον αραβόσιτο.

Προσθήκη των υλικών ζεόλιθος, μπεντονίτης, γκαιτίτης, συστήματος I ή II στο ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του διαθέσιμου Cd περισσότερο από 50% της αρχικής συγκέντρωσης. Ειδικότερα, η εφαρμογή του ζεόλιθου σε ρυπασμένο έδαφος χωρίς καλλιέργεια φυτών, προκάλεσε 90% μείωση του διαθέσιμου Cd στο έδαφος. Φυτά σιταριού, βαμβακιού και αραβόσιτου που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με Cd έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, παρουσίασαν μικρότερη συγκέντρωση Cd στους ιστούς τους και υπερτερούσαν σε ύψος, μήκος ρίζας, φυλλική επιφάνεια, χλωρό και

ξηρό βάρος, από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με Cd έδαφος χωρίς πρόσθετο υλικό.

Όλα τα πρόσθετα υλικά προκάλεσαν μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου στο έδαφος, που κυμαινόταν από 27% έως 68% σε σύγκριση με τον μάρτυρα (έδαφος ρυπασμένο με διάλυμα Pb χωρίς πρόσθετο υλικό). Η μεγαλύτερη μείωση επήλθε μετά την προσθήκη του γκαιτίτη και ακολούθησαν τα υπόλοιπα υλικά με την εξής σειρά αποτελεσματικότητας $B > Z > \Sigma II > \Sigma I$. Η συγκέντρωση του Pb στους ιστούς των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με ταυτόχρονη εφαρμογή πρόσθετου υλικού ήταν μικρότερη, από την συγκέντρωση Pb στους ιστούς των φυτών που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με μόλυβδο έδαφος, χωρίς προσθήκη κάποιου υλικού βελτίωσης. Μεταξύ των υπό μελέτη πρόσθετων εδάφους, το σύστημα I είχε την ισχυρότερη επίδραση στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του Pb, για τον αραβόσιτο. Αντιθέτως, η χαμηλότερη πρόσληψη του Pb από τους ιστούς των φυτών σιταριού και βαμβακιού, επετεύχθη με την εφαρμογή του γκαιτίτη.

Το ποσό προσρόφησης των ιόντων καδμίου ή μολύβδου στο ζεόλιθο ή το μπεντονίτη, βρέθηκε ότι εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος. Αύξηση της συγκέντρωσης του καδμίου ή του μολύβδου στο έδαφος, οδηγεί σε μεγαλύτερη προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα μάζας πρόσθετου υλικού και μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα για τα φυτά. Φυτά σιταριού που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο με κάδμιο ή μόλυβδο έδαφος με ταυτόχρονη ενσωμάτωση πρόσθετου υλικού, είχαν μεγαλύτερη βλαστική ανάπτυξη και βάρος, από τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος, χωρίς ενσωμάτωση ζεόλιθου ή μπεντονίτη. Δηλαδή, τροποποίηση του εδάφους με ζεόλιθο ή μπεντονίτη, περιόρισε την τοξική επίδραση των μετάλλων στο σιτάρι, η οποία ήταν μεγαλύτερη στην υψηλότερη δόση των μετάλλων στο έδαφος. Επίσης, ο ζεόλιθος παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης των ιόντων καδμίου και μολύβδου στο έδαφος, σε σχέση με τον μπεντονίτη, αποδεικνύοντας για μία ακόμη φορά την καταλληλότητά του ως μέσο απορρύπανσης εδαφών με ταυτόχρονη δυνατότητα καλλιέργειας φυτών.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abate G. and Masini C. J., 2002, Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models, *Organic Geochemistry*, 33(10): 1171–1182.

Abdul R., Usman A., Kuzyakov Y., Lorenz K. and Stahr K., 2006, Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169: 205–212.

Abollino O., Giacomino A., Malandrino M. and Mentasti E., 2008, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science*, 38: 227-236.

Acevedo E., Silva P., Silva H., 2002, Wheat growth and physiology, FAO Plant Production and Protection Series, Available online at:

<http://www.fao.org/docrep/006/y4011e/y4011e06.htm>

Acheampong M. A., Meulepas R. J. W. and Lens, P. N. L., 2010, Removal of heavymetals and cyanide from gold mine wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85: 590-613.

Adelekan B. A. and Abegunde K. D., 2011, Heavy metals contamination of soil and groundwater at automobile mechanic villages in Ibadan, Nigeria, *International Journal of the Physical Sciences*, 6(5): 1045-1058.

Adie G. U. and Osibanjo O., 2009, Assessment of soil pollution by slag from an automobile battery manufacturing plant in Nigeria, *Environmental Science Technology*, 3(9): 239-250, September, Available online at: www.academicjournals.org/ajest.

Adriano D. C., 2001, Trace elements in terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals, second edition, *Springer Verlag*, New York, p. 349, available on line at: [DC Adriano - 2001 - books.google.com](http://books.google.com)

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005, Toxicological Profile for Lead, Draft for public comment, US Department of Health and Human Services, Atlanta, US.

Ahmed O. H., Sumalatha G. and Muhamad A. M. N., 2010, Use of zeolite in maize (*Zea mays*) cultivation on nitrogen, potassium and phosphorus uptake and use efficiency, *International Journal of the Physical Sciences*, 5(15): 2393-2401.

- Akaya M. and Takenaka C., 2001**, Effects of aluminum stress on photosynthesis of *Quercus glauca* Thumb, *Plant and Soil*, 237(1):137–146.
- Åkesson A., Lundh T., Vahter M., Bjellerup P., Lidfeldt J., Nerbrand C., Samsioe G., Strömberg U. and Skerfving S., 2005**, Tubular and glomerular kidney effects in Swedish women with low environmental cadmium exposure, *Environmental Health Perspectives*, 113(11): 1627-1631.
- Allen S. J., McKay G. and Porter J. F., 2004**, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 322-333.
- Alloway B. J., 1995**, Cadmium. In: Heavy Metals in Soils, Second Edition (BJ Alloway, ed.), Blackie, New York, pp. 122-151.
- Alloway B. J. and Steinnes E., 1999**, Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils, Cadmium in Soils and Plants, *Developments in Plant and Soil Sciences*, 85: 97-123.
- Amari D., Cuesta J. M. L., Nguyen N. P., Jerrentrup R., Ginoux J. L., 1992**, Chemisorption and physisorption of CO₂ on cation exchanged zeolites A, X and mor, *Journal of thermal analysis*, 38(4): 1005-1015.
- Angelo T. R., Cringan M. S., Chamberlain L. D., Stahl J. A., Haslouer G. S. and Goodrich A. C., 2007**, Residual effects of lead and zinc mining on freshwater mussels in the Spring River Basin (Kansas, Missouri, and Oklahoma, USA), *Science of The Total Environment*, 384 (1–3): 467–496.
- Ansari - Mahabadi A., Hajabbasi M. A., Khademi H., Kazemian H., 2007**, Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite, *Geoderma*, 137(3-4): 388-393.
- Appel C. and Ma L., 2002**, Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils, *Journal of Environmental Quality*, 31: 581–589.
- Appelo C. A. J. and Postma D., 2005**, Geochemistry, Groundwater and Pollution, Balkema, Second Edition, Amsterdam, p. 248, 320.
- Available on line at: <http://www.google.gr/books?0Balkema%2C%20Rotterdam>
- Arai Y. and Sparks D.L., 2007**, Phosphate reaction dynamics in soils and soil Minerals: A Multiscale Approach, *Advances in Agronomy, Elsevier*, 94:135-179.
- Arias F. and Sen T. K., 2009**, Removal of zinc metal ion (Zn²⁺) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: a kinetic and equilibrium study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348: 100 – 108.

- Arief V. O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N. and Ismadji S., 2008**, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean Soil, Air, Water*, 36: 937-962.
- Aston S. R. and Thornton I., 1977**, Regional geochemical data in relation to seasonal variations in water quality, *Science of the Total Environment*, 7: 247-260.
- Autier V. and White D., 2004**, Examination of cadmium sorption characteristics for a boreal soil near Fairbanks, Alaska, *Journal of Hazardous Materials*, 106: 2–3: 149–155.
- Babel S., Kurniawan T. A., 2003**, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97: 219-243.
- Babich H., Stotzky G. and Ehrlich H. L., 1980**, Environmental Factors that Influence the Toxicity of Heavy Metal and Gaseous Pollutants to Microorganisms, *Critical Reviews in Microbiology*, 8(2): 99-145.
- Baerlocher C., Meier W. M. and Olson D. H., 2007**, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, pp. 301. Available online at: <http://www.google.gr/books?>
- Baker H. M., Massadeh A. M. and Younes H. A., 2009**, Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods, *Environmental Monitoring and Assessment*, 157: 319-330.
- Balsberg - Pålsson A. M., 1989**, Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants, *Water, Air, and Soil Pollution*, 47(3-4): 287-319.
- Barančíková G. and Makovníková J., 2003**, The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals, *Plant Soil Environment*, 49: 565–571.
- Baryla A., Carrier P., Franck F., Coulomb C., Sahut C. and Havaux M., 2001**, Leaf chlorosis in oilseed rape plants (*Brassica napus*) grown on cadmium-polluted soil: causes and consequences for photosynthesis and growth, *Planta*, 212, (5-6): 696-709.
- Basra A. J. and Malik C. P., 1984**, Development of the cotton fiber, *International Review of Cytology*, 89:65-113.
- Beasley C. A. 1975**, Developmental morphology of cotton flowers and seed as seen with the scanning electron microscope, *American Journal of Botany*, 62:584-592.
- Begonia M.T., Begonia G.B., Miller G., Gilliard D. and Young C., 2004**, Phosphatase Activity and Populations of Microorganisms from Cadmium and Lead

Contaminated soils, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73: 1025-1032.

Bellinger D., Leviton A., Sloman J., 1990, Antecedents and correlates of improved cognitive performance in children exposed in utero to low levels of lead, *Environmental Health Perspectives*, 89:5-11.

Bellinger D. C., Stiles K. M., Needleman H. L., 1992, Low-level lead exposure, intelligence and academic achievement: A long-term follow-up study, *Pediatrics*, 90: 855-561.

Benavides M. P., Gallego S. M. and Tomaro M. L., 2005, Cadmium toxicity in plants, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17 (1): 1671-1677.

Berber-Mendoza M. S., Leyva-Ramos R., Alonso-Davila P., Mendosa-Barron J. and Diaz-Flores P. E., 2006, Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 966–973.

Bereket G., Aroğuz A. Z. and Özel M. Z., 1997, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187: 338-343.

Bergström S. M., Huff W. D., Kolata D. R. and Bauert H., 1995, Nomenclature, stratigraphy, chemical fingerprinting, and areal distribution of some Middle Ordovician K-bentonites in Baltoscandia, *GFF*, 117(1): 1–13.

Beyazit N., Peker I. and Ergun O. N., 2003, Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey, *International Journal of Environment and Pollution*, 19: 160-170.

Bhattacharyya K. G. and Gupta S. S., 2008, Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Applied Clay Science*, 4(1): 1-9.

Bhatti A. S. and Loneragan J. F., 1970, Phosphorus Concentrations in Wheat Leaves in Relation to Phosphorus Toxicity, *Agronomy Journal*, 62(2): 288-290.

Bhatti H. N., Khalid R. and Hanif M. A., 2009, Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge, *Chemical Engineering Journal*, 148: 434-443.

Bish, D. L. and Ming D. W., 2001, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, *Mineralogical Society of America*, Washington, pp.654.

- Bleiholder H., Weber F. E., Feller C., Hess M., Wicke H., Meier U., Boom T., 2001**, Growth stages of mono-and dicotyledonous plants, Edited by Uwe Meier, Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry, p. 8, 14, available online at: <http://www.bba.de/veroeff/bbch/bbcheng.pdf>
- Bollero G. A., Bullock D. G. and Hollinger S. E., 1994**, Soil Temperature and Planting Date Effects on Corn Yield, Leaf Area and Plant Development, *Agronomy Journal*, 88(3): 385-390.
- Bolton K. A. and Evans L. J., 1996**, Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils, *Canadian Journal of Soil Science*, 76(2): 183-189.
- Bolton K. A., Sjöberg S. and Evans L. J., 1996**, Proton Binding and Cadmium Complexation Constants for a Soil Humic Acid Using a Quasi-particle Model, *Alliance of Crop, Soil and Environmental Science Societies*, 60(4): 1064-1072.
- Bosso S. T. and Enzweiler J., 2002**, Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite, *Water Research*, 36: 4795-4800.
- Boyle A. E., Bergquist A. B., Kayser A. R. and Mahowald N., 2005**, Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 933-952.
- Bradl H. B., 2004**, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1-18.
- Brantley S. L. and Mellott N. P., 2000**, Surface area and porosity of primary silicate minerals, *American Mineralogist*, 85(11-12): 1767-1783.
- Brewer R. and Belzer W., 2001**, Assessment of metal concentrations in atmospheric particles from Burnaby Lake, British Columbia, Canada, *Atmospheric Environment*, 35: 5223-5233.
- Brubaker C. L., Bourland F. M. and Wendel J. F., 1999**, The origin and domestication of cotton, In: Smith C. W. and Cothren J. T., (eds), *Cotton: origin, history, technology and production*, New York: John Wiley and Sons, p. 3-31.
- Brumbaugh G. W., Schmitt J. C. and May W. T., 2005**, Concentrations of Cadmium, Lead, and Zinc in Fish from Mining-Influenced Waters of Northeastern Oklahoma: Sampling of Blood, Carcass, and Liver for Aquatic Biomonitoring, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49 (1): 76-88.

- Brümmer G. W., Gerth J., Herms U., 1986,** Heavy metal species, mobility and availability in soils, *The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes*, 33: 169-192.
- Brumsack J. H., 2006,** The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation, 232 (2–4): 344–361.
- Brzóska M.M. and Moniuszko-Jakoniuk J., 2005,** Disorders in bone metabolism of female rats chronic ally exposed to cadmium, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 202: 68-83.
- Bubba M. J., Ruddb T. and Lestera N. J., 1991,** Distribution of heavy metals in the river yare and its associated broads III. Lead and zinc, *Science of The Total Environment*, 102: 189-208.
- Bueno B. Y. M., Torem M. L., Molina F. and de Mesquita L. M. S., 2008,** Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies, *Minerals Engineering*, 21: 65–75.
- Buriro, M., Oad F. C., Keerio M. I., Tunio S., Gandahi A. W., Hassan S. W. U. and Oad S. M., 2011,** Wheat seed germination under the influence of temperature regimes, *Sarhad Journal of Agricultural*, 27(4): 539-543.
- Calvo M. S. and Park Y. K., 1996,** Changing phosphorus content of the U.S. diet : Potential for adverse effects of bone: Nutritional advances in human bone metabolism, *The Journal of nutrition*, 126(4): 1168-1180.
- Campana L., Selloni A., Weber J. and Goursot A., 1995,** Structure and Stability of Zeolite Offretite under $\text{Si}^{4+}/(\text{Al}^{3+}, \text{M}^{+})$ Substitution ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$): A First Principles Molecular Dynamics Study, *The Journal of Physical Chemistry*, 99(44): 16351–16356.
- Caputo D. and Pepe F., 2007,** Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous and Mesoporous Mater*, 105, 222-231.
- Carvalho C. S. and Fernandes M. N., 2006,** Effect of temperature on copper toxicity and hematological responses in the neotropical fish *Prochilodus scrofa* at low and high pH, *Aquaculture*, 251(1): 109-117.
- Carver B. E., and Ownby J. D., 1995,** Acid soil tolerance in wheat, *Advances in Agronomy*, 54:118-173.

- Castaldi P., Melis P., Silvetti M., Deiana P., Garau G., 2009**, Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil, *Geoderma*, 151(3–4): 241–248.
- Castaldi P., Santona L., Enzo S., Melis P., 2008**, Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations, *Journal of Hazardous Materials*, 156, (1–3): 428–434.
- Castaldi P., Santona L., Melis P., 2005**, Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth, *Chemosphere*, 60(3): 365–371.
- Cheng S.-F., Hseu Z.-Y., 2002**, In-Situ Immobilization of Cadmium and Lead by Different Amendments in Two Contaminated Soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 140(1-4): 73-84.
- Chen Z. S., Lee G. J., Liu J. C., 2000**, The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils, *Chemosphere*, 41(1–2): 235–242.
- Chirenje T. Ma L., Reeves M., Szulczewski M., 2004**, Lead Distribution in Near-Surface Soils of Two Florida Cities: Gainesville and Miami, *Geoderma*, 119: 113–120.
- Chlopecka A. and Adriano D.C., 1997**, Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops, *The Science of the Total Environment*, 207(2-3): 195–206.
- Cho D. H., Kim E. Y. and Hung Y.T., 2010**, Heavy Metal Removal by Microbial Biosorbents, *Environmental Bioengineering*, 11: 375-402.
- Choudhury H., Harvey T., Thayer W.C., Lockwood T.F., Stiteler W.M., Goodrum P.E., Hassett J.M., Diamond G.L., 2001**, Urinary cadmium elimination as a biomarker of exposure for evaluating a cadmium dietary exposure--biokinetics model, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part A. 63 (5): 321-350.
- Christensen T. H. and Haung P. M., 1999**, Solid Phase Cadmium and the Reactions of Aqueous Cadmium with Soil Surfaces, Cadmium in Soils and Plants, Developments in *Plant and Soil Sciences*, 85: 65-96.
- Codex Alimentarius, 2005**, Maximum Levels for Cadmium, CODEX STAN 248. Available at:
http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10243/CXS_248e.pdf

- Cornell R. M. and Schwertmann U., 1996**, The iron oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH Publications, p. 14, 38, 59, 95, 118, 291, 401, 489.
- Çoruh S. and Ergun O. N., 2009**, Ni²⁺ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies, *Environmental progress & sustainable Energy*, 28: 162-172.
- Cui Y., Wang Q., Dong Y., Li H. and Christie P., 2004**, Enhanced uptake of soil Pb and Zn by Indian mustard and winter wheat following combined soil application of elemental sulphur and EDTA, *Plant and Soil*, 261: 181–188.
- Cui Z. L., Chen X. P., Li J. L., Xu J. F., Shi L. W. and Zhang F. S., 2006**, Effect of N Fertilization on Grain Yield of Winter Wheat and Apparent N Losses, *Pedosphere an International Journal*, 16(6): 806-812.
- Cundy S. C. and Cox A. P., 2003**, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, *Chemical Reviews*, 103 (3): 663–702.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S. and Filipan T., 1997**, Metal ions exchange by natural and modified zeolites, *Water research*, 31: 1379-1382.
- Curtis L. R. and Smith B. W., 2002**, Heavy Metal in Fertilizers: Considerations in Setting Regulations in Oregon, Oregon Department of Agriculture, Salem, Oregon, p. 10. Available on line at: LR Curtis, BW Smith - 2002 - staging.apps.oregon.gov
- Dale H., 2003**, Corn Planting Depth, Root Growth and Yield, Minnesota Crop eNews, Univcity of Minnesota, Available online at:
<http://www.extension.umn.edu/cropenews/2003/03MNCN14.htm>
- Dalla Vecchia F., La Rocca N., Moro I., de Faveri S., Andreoli C., Rascio N., 2005**, Morphogenetic, ultrastructural and physiological damages suffered by submerged leaves of *Elodea canadensis* exposed to cadmium, *Plant Science*, 168(2): 329–338.
- Davies B. E., 1995**, Lead. In, Heavy Metals in Soils, Second Edition (BJ Alloway, ed.). Blackie, New York, pp. 206-223.
- Davies B. E. and Bailing C. R., 2000**, Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips, *Environmental Geochemistry and Health*, 12(4): 291-300.

De Moor B. A., Reyniers M. F. and Marin G. B., 2009, Physisorption and chemisorption of alkanes and alkenes in H-FAU: a combined ab initio–statistical thermodynamics study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11: 2939-2958.

Delorme T. A., Angle J. S., Coale F. J. and Chaney R. L., 2000, Phytoremediation of phosphorus-enriched soils, *International Journal of Phytoremediation*, 2(2): 173-181.

Department for Environment Food and Rural Affairs (DEFRA) and Environment Agency (EA), 2002, Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans. Lead. R&D Publications. TOX 6.

Diamond G., Thayer T. W. and Choudhury H., 2003, Pharmacokinetics/Pharmacodynamics (PK/PD) modeling of risks of kidney toxicity from exposure to cadmium: Estimates of dietary risks in the U.S. population, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 66: 2141-2164.

Dimirkou A., 2007, Uptake of Zn^{2+} ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, *Water Research*, 41: 2763–2773.

Dinakar N., Nagajyothi PC., Suresh S., Udaykiran Y., Damodharam T., 2008, Phytotoxicity of cadmium on protein, proline and antioxidant enzyme activities in growing *Arachis hypogaea* L. seedlings, *Journal of Environmental Sciences*, 20(2): 199–206.

Djodjic F., Börling K. and Bergström L., 2004, Phosphorus Leaching in Relation to Soil Type and Soil Phosphorus Content, *Journal of Environmental Quality*, 33(2): 678-684.

Do D. D., 1998, Adsorption analysis, equilibria and kinetics, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Co, London, p. 432, 433.

Available on line at: <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p111>

Donat R., Akdogan A., Erdem E. and Cetisli H., 2005, Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 43-52.

Doula M. K. and Dimirkou A., 2008, Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples, *Journal of hazardous materials*, 151: 738-745.

- Doula M. K. and Ioannou A., 2003**, The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Materials*, 58: 115-130.
- Ehle A. L. and McKee D. C., 1990**, Neuropsychological effect of lead in occupationally exposed workers: a critical review, *Critical Reviews in Toxicology*, 20:237-255.
- Erdem B., Özcan A., Gök O. and Özcan A. S., 2009**, Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *Journal of hazardous materials*, 163: 418-426.
- Eren E., Afsin B. and Onal Y., 2009**, Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *Journal of hazardous materials*, 161: 677-685.
- Escrig I. and Morell I., 1998**, Effect of Calcium on the Soil Adsorption of Cadmium and Zinc in Some Spanish Sandy Soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 105 (3-4): 507-520.
- Eshghi S., Mahmoodabadi M. R., Abdi G. R., Jamali B., 2010**, Zeolite Ameliorates the Adverse Effect of Cadmium Contamination on Growth and Nodulation of Soybean Plant (*Glycine max* L.), *Journal of Environmental Biology*, 4(10): 43-50.
- Esposito A., Panganelli F., Lodi A., Solisio C. and Vegliò F., 2001**, Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy*, 60: 129–41.
- Evans J. R., Davids W. G., MacRae J. D. and Amirbahman A., 2002**, Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells, *Water Research*, 36: 3219–3226.
- Evers J. B., Vos J., Fournier C., Andrieu B., Chelle M. and Struik P. C., 2005**, Towards a generic architectural model of tillering in Gramineae, as exemplified by spring wheat (*Triticum aestivum*), *New Phytologist*, 166(3): 801–812.
- European Food Safety Authority, 2009**, Cadmium in food, Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain, *EFSA Journal*, 980, 1-139.
- European Food Safety Authority, 2012**, Cadmium dietary exposure in the European population, *EFSA Journal*, 10(1):2551, Available online: www.efsa.europa.eu/efsajournal
- Faghihian H., Ghannadi M. and Kazemian M. H., 1999**, The use of clinoptilolite and its sodium from the removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied Radiation and Isotopes*, 50: 655-660.

- Farooq U., Kozinski J. A., Khan M. A. and Athar M., 2010**, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bio resource technology*, 101: 5043-5053.
- Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N. and Ismadji S., 2009**, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162: 616-645.
- Fernandez N. R. and Schulze D. G., 1992**, Munsell Colors of Soils Simulated by Mixtures of Goethite and Hematite with Kaolinite, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 155(5): 473-478.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. and Tzamos E., 2007**, The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40: 723-735.
- Foreman D. E. and Daniel D.E., 1986**, Permeation of compacted clay with organic chemicals, *Journal of geotechnical engineering*, 112(7): 669-681.
- Fortucci P., 2002**, The contributions of cotton to economy and food security in developing countries, available online at:
https://www.icac.org/Meetings/cgtn_conf/documents/11_fortucci.pdf
- Francek A. M., 1997**, Soil lead levels in orchards and roadsides of mission peninsula, Michigan, *Water, Air & Soil Pollution*, 94(3-4): 373-384.
- Freundlich H. M. F., 1906**, Uber die adsorption in losungen, *Journal of chemical physics*, 57: 385-470.
- Fu G., Allen H. E., Cowan C. E., 1991**, Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide, *Soil Science*, 152: 72-81.
- Fu F. and Wang Q., 2011**, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92: 407-418.
- Gadepalle V., Ouki S., Herwijnen R. and Hutchings T., 2007**, Immobilization of Heavy Metals in Soil Using Natural and Waste Materials for Vegetation Establishment on Contaminated Sites, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 16: 233-251.
- Garcia-Sanchez A., Alastuey A. and Querol X., 1999**, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *The Science of the Total Environment*, 242: 179-188.

Gardner J. S., Hess W. M. and Trione E. J., 1985, Development of the young wheat spike: a SEM study of Chinese spring wheat, *American Journal of Botany*, 72: 548-559.

Gaur V. K., Gupta S. K., Pandey S. D., Gopal K. and Misra V., 2005, Distribution of heavy metals in sediments and water of river Gomti, *Environmental Monitoring and Assessment*, 102(1-3): 419-433.

Geelhoed J. S., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H., 1998, Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12): 2389–2396.

Genkai-Kato M. and Carpenter S. R., 2005, Eutrophication due to phosphorus recycling in relation to lake morphometry, temperature and macrophytes, *Ecology* 86:210–219.

Ghose S. K., Waychunas G. A., Trainor T. P., Eng P. J., 2010, Hydrated goethite (a-FeOOH) (1 0 0) interface structure: Ordered water and surface functional groups, ELSEVIER, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1943–1953.

Gibson L. and Benson G., 2002, Origin, History, and Uses of Oat (*Avena sativa*) and Wheat (*Triticum aestivum*), Iowa State University, Department of Agronomy, Available online at:

http://agronwww.agron.iastate.edu/Courses/agron212/readings/oat_wheat_history.htm

Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P.-M. and Crini G., 2008, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 157: 34–46.

Gimmler H., Carandang J., Boots A., Reisberg E., Voitke M., 2002, Heavy Meta Content and Distribution within a Woody Plant during and after Seven Years continuous Growth on Municipal Solid Waste (MSW) Bottom slag Rich in Heavy Metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76: 203–217.

Glasgow H. B., Burkholder J. M., Schmechel D. E., Tester P. A. and Rublee P. A., 1995, Insidious effects of a toxic estuarine dinoflagellate on fish survival and human health, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 46(4): 501-522.

Godt J., Scheidig S., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A. and Groneberg D.A., 2006, The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1: 22, 2006.

- Golia E. E., Dimirkou A. and Mitsios I. K., 2008**, Levels of Heavy Metals Pollution in Different Types of Soil of Central Greece, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80: 206–210.
- Golia E. E., Dimirkou A. and Mitsios I. K., 2007**, Accumulation of heavy metals on Burley, Virginia and Oriental tobacco leaves grown in an agricultural area in relation to soil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79:158–162.
- Gooding M. J., Pinyosinwat A. and Ellis R. H., 2002**, Responses of wheat grain yield and quality to seed rate, *the Journal of Agricultural Science*, 138(3): 317 – 331.
- Gou J. Y., Wang L. J., Chen S. P., Hu W. L. and Chen X. Y., 2007**, Gene expression and metabolite profiles of cotton fiber during cell elongation and secondary cell wall synthesis, *Cell Research*, 17:422–434.
- Gouia H., Ghorbal M.H., Meyer C., 2000**, Effects of cadmium on activity of nitrate reductase and on other enzymes of the nitrate assimilation pathway in bean, *Plant Physiology and Biochemistry*, 38 (7–8), 8: 629–638.
- Goyal N., Jain S. C. and Banerjee U. C., 2003**, Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals, *Advances in Environmental Research*, 7: 311-319.
- Goyer R. A., 1988**, Lead. In: Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds. H.G. Seiler and H. Sigel, eds. Marcel Dekker, Inc.: New York, pp. 359-382.
- Gratão P. L., Prasad M. N. V., Cardoso P. F., Lea P. J. and Azevedo R. A., 2005**, Phytoremediation: green technology for the cleanup of toxic metals in the environment, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1): 1653- 1677.
- Gregory S. R. and Hernadez E., 1999**, Cottonseed Processing In: Smith C. W., Cothren J. T., (eds). Cotton: Origin, History, Technology and Production. New York: John Wiley and Sons, p. 793-823.
- Guala S. D., Vega F. A., Covelo E. F., 2010**, The dynamics of heavy metals in plant–soil interactions, *Ecological Modelling*, 221(8): 1148-1152.
- Gupta S. C., Swan J. B. and Scheider E. C., 1987**, Planting Depth and Tillage Interactions on Corn Emergence, *Soil Science Society of America Journal*, 52(4): 1122-1127.
- Gupta S. S. and Bhattacharyya K. G., 2006**, Adsorption of Ni(II) on clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295: 21-32.

- Gupta S. S. and Bhattacharyya K. G., 2008**, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *Journal of environmental management*, 87: 46-58.
- Gworek B., 1992**, Lead inactivation in soils by zeolites, *Plant and Soil*, 143:71-74.
- Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A. and Vermeulen T., 1966**, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5: 212-223.
- Hamidpour M., Afyuni M., Kalbasi M., Khoshgoftarmenes H. A., Inglezakis J. V., 2010a**, Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite, *Applied Clay Science*, 48: 342-348.
- Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P. E. and Hansen H. C. B., 2010b**, Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, *Journal of Hazard Materials*, 181: 686-691.
- Hanan J. S. and Hearn A. B., 2003**, Linking physiological and architectural models of cotton, *Agricultural Systems*, 75(1): 47-77.
- Harrison M., 2001**, POLLUTION Causes, Effects and Control, Fourth edition by Royal Society of Chemistry, pp. 354, 374, available at: <http://www.google.gr/books>
- Havens K. E. and Walker W. W., 2002**, Development of a Total Phosphorus Concentration Goal in the TMDL Process for Lake Okeechobee, Florida (USA), *Lake and Reservoir Management*, 18(3): 227-238.
- Haustein G. K., Daniel T. C., Miller D. M., Moore P. A. and McNew R. W., 2000**, Aluminum-Containing Residuals Influence High-Phosphorus Soils and Runoff Water Quality, *Journal of Environmental Quality*, 29(6): 1954-1959.
- Helfferich F., 1995**, Ion Exchange, General Publishing Company, New York, p. 29, 47, 59, 250, 252, 340. Available online at: <http://www.google.gr/books?Helfferich+F.,+1962,+Ion+Exchange>
- Hem J. D., 1992**, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S., Geological Survey Water-Supply, Paper 2254.
- Hesterberg D. and Beauchemin S., 2000**, Changes in phosphate bonding as affected by level of adsorption on oxide minerals, NSLS Activity report 2000, 2: 32-34.
- Hinsinger P., 2001**, Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review, *Plant and Soil*, 237(2): 173-195.
- Hints R., Kirsimäe K., Somelar P., Kallaste T., Küpli T., 2008**, Multiphase Silurian bentonites in the Baltic Palaeobasin, *Sedimentary Geology*, 209(1-4): 69-79.

Ho Y. S., Porter J. F. and McKay G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 14: 1–33.

Hochholdinger F, Woll K, Sauer M, Dembinsky D., 2004, Genetic dissection of root formation in maize (*Zea mays*) reveals root-type specific developmental programmes, *Annals of Botany*, 93: 359–368.

Hofmann U., 'Endell K. and Wilm D., 1933, Kristallstruktur und quellung von montmorillonit: Z. Krist., vol. 86A, pp. 340-347.

Holm P. E., Anderson B. B. H., Christensen T. H., 1996, Cadmium solubility in aerobic soils, *Soil Science Society of America Journal*, 60: 775–780.

Holtan-Hartwig L., Bechmann M., Høyås T. R., Linjordet R. and Bakken L. R., 2002, Heavy Metals tolerance of Soil denitrifying Communities: N₂O Dynamics, *Soil Biology & Biochemistry*, 34: 1181-1190.

Hoodaa P. S. and Allowaya B. J., 1996, The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils, *The Journal of Agricultural Science*, 127(3): 289-294.

Horvat D., Loncaric Z., Vukadinovic V., Drezner G., Bertic B. and Dvojkovic K., 2005, The influence of mineral fertilization on winter wheat yield and quality, On line, Available online at:

http://bib.irb.hr/datoteka/238904.D_Horvat_The_influence_of_mineral_fertilization_on_winter_wheat_yield_and_quality.doc.

Hradil D., Grygar T., Hradilová J. and Bezdička P., 2003, Clay and iron oxide pigments in the history of painting, *Applied Clay Science*, 22(5): 223-236.

Hsieh C.T. and Teng H., 2000, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon*, 38(6): 863–869.

Hui K. S., Chao C. Y. H. and Kot S. C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 127: 89-101.

Hussein K., Perret C. and Hitimana L., 2005, Economic and social importance of cotton production and trade in West Africa: Role of cotton in livelihoods, national & regional development and trade, Sahel and West Africa Club (SWAC) Secretariat / OECD. Draft for discussion and comment, available online at:

http://www.livelihoods.org/hot_topics/docs/AG_Cotton.doc

Igwe J. C., Nnorom I. C. and Gbaruko B.C. , 2005, Kinetics of radionuclides and heavy metals behaviour in soils: Implications for plant growth, *African Journal of Biotechnology*, 4 (13): 1541-1547.

Ijagbemi C. O., Baek M. H. and Kim D. S., 2009, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 166: 538-546.

Ijagbemi C. O., Baek M. H. and Kim D. S., 2010, Adsorptive performance of uncalcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni^{2+} removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies, *Journal of hazardous materials*, 174: 746-755.

Ikeda M., Shimbo S., Watanabe T., Yamagami T., 2006, Correlation among cadmium levels in river sediment, in rice, in daily foods and in urine of residents in 11 prefectures in Japan, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 79(5): 365-370.

Inglezakis V. J. and Pouloupoulos S. G., 2006, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Amsterdam, p. 31, 37, 46. Available online at: <http://www.google.gr/books>

Inglezakis V. J., Stylianou M. A., Gkantzou D., Loizidou M. D., 2007, Removal of Pd(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, *Desalination*, 210: 248-256.

Inglezakis V. J., Stylianou M., Loizidou M., 2010, Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 71: 279-284.

Inglezakis V. J., Zorpas A. A., Loizidou M. D. and Grigoropoulou H. P., 2003, Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61: 167-171.

Inglezakis V. J., Zorpas, A. A., Loizidou M. D. and Grigoropoulou H. P., 2005, The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Separation and Purification Technology*, 46: 202-207.

Ioannou Z., Dimirkou A., Golia E. and Ioannou A., 2009, Sorption of zinc by clinoptilolite-Fe $(\text{NO}_3)_3$ systems, *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 40(1): 240-258.

- Iqbal M. and Saeed A., 2007**, Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, *Process Biochemistry*, 42: 148–157.
- Jones J. B. Jr., 1998**, Phosphorus toxicity in tomato plants: when and how does it occur?, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14): 1779-1784.
- Jones J. B. Jr. and Case V. W., 1990**, Sampling, handling, and analyzing plant tissue samples, In: R.L. Westerman (ed), *Soil testing and plant analysis*, 3rd ed. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI. p. 384–447.
- Juarez M. T., Twigg R. W., Timmermans M. C. P., 2004**, Specification of adaxial cell fate during maize leaf development, *Development*, 131:4533-4544.
- Juhna T., Birzniece D. and Rubulis J., 2007**, Effect of Phosphorus on Survival of *Escherichia coli* in Drinking Water Biofilms, *Applied and Environmental Microbiology*, 73(11): 3755-3758.
- Kabata-Pendias A., 2001**, Trace elements in soils and plants, Third Edition, CRC Press, N.W., p. 10-31, 143, 149, 389.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 2000**, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 143–157.
- Kabata-Pendias A. and Pendias A. K., 1992**, Trace elements in soils and plants, 2nd edn. CRC, Ann Arbor, MI, USA, p. 112-128.
- Kakani V. G., Reddy DDY K. R., Koti S., Wallace T. P., Prasad P. V. V., Reddy V. R. and Zhao D., 2005**, Differences in *in vitro* Pollen Germination and Pollen Tube Growth of Cotton Cultivars in Response to High Temperature, *Annals of Botany*, 96 (1): 59-67.
- Kaminsky R. D. and Monson P. A., 1991**, The influence of adsorbent microstructure upon adsorption equilibria: Investigations of a model system, *Journal of Chemical Physics*, 95, 2936.
- Kapoor A. and Viraraghavan T., 1997**, Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 61: 221–227.
- Karcz W. and Kurtyka R., 2007**, Effect of cadmium on growth, proton extrusion and membrane potential in maize coleoptile segments, *Biologia Plantarum*, 51(4):713-719.
- Karimzadeh L., Heilmeier H., Merkel B. J., 2012**, Effect of microbial siderophore DFO-B on Cd accumulation by *Thlaspi caerulescens* hyperaccumulator in the presence of zeolite, *Chemosphere*, 88(6): 683-687.

- Katsoyiannis A. and Samara C., 2007** The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants, *Environmental Science and Pollution Research - International*, 14: 284–292.
- Kazantzis G., 2004**, Cadmium, osteoporosis and calcium metabolism, *Biometals*, 17: 493–498.
- Keller C., Marchetti M., Rossi L., Lugon-Moulin N., 2005**, Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmiumcontaminated agricultural soils: a pot experiment, *Plant and Soil*, 276: 69–84.
- Klepper B., Belford R. K. and Rickman R. W., 1984**, Root and shoot development in winter wheat, *Agronomy Journal*, 76: 117-122.
- Kling J. G. and Edmeades G., 1997**, Morphology and growth of maize, IITA/CIMMYT Research Guide 9, Int'l Institute of Tropical Agriculture, Available online at: http://www.old.iita.org/cms/details/trn_mat/irg9/irg9.htm
- Klinowski J., Ramdas S., Thomas J. M., Fyfe C. A. and Hartman J. S., 1982**, A re-examination of Si, Al ordering in zeolites NaX and NaY, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 78: 1025-1050.
- Kloke A., Sauerbeck D.R., and Vetter H. 1984**, The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains, *Changing metal cycles and human health*, 28: 113–141.
- Kocaoba S., Orhan Y. and Akyüz T., 2007**, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination*, 214: 1-10.
- Koch D., 2002**, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls, *Applied Clay Science*, 21(1-2): 1–11.
- Kohler A. and Labus B. C., 1983**, Eutrophication processes and pollution of freshwater ecosystems including waste heat, **Citation:** In O. L. Lange, P.S. Nobel, C. B. Osmond and H. Ziegler (eds.), *Physiological plant ecology IV, Ecosystem processes: Mineral cycling, productivity and man's influence*. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 413-464.
<http://books.google.gr/books?id=oDhSjvjJg0EC&pg=PA331&lpg=PA331&dq=Kohler+A.+and+Labus+B.+C.,+1983e>

- Kowalezyk P., Sprynskyy M., Terzyk A. P., Lebedynets M., Namieśnik J. and Buszewski B., 2006**, Porous structure of natural and modified clinoptilolites, *Journal of Colloid Interface Science*, 297: 77-85.
- Kronvang B., Bechmann M., Lundekvam H., Behrendt H., Rubæk G. H., Schoumans O. F., Syversen N., Andersen H. E. and Hoffmann C. C., 2004**, Phosphorus Losses from Agricultural Areas in River Basins, *Journal of Environmental Quality*, 34(6): 2129-2144.
- Kul A. R. and Caliskan N., 2009**, Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Zn(II) ions onto natural and activated kaolinites, *Adsorption Science & Technology*, 27: 85-105.
- Kulprathipanja S., 2010**, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, *Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, p. 89. Available online at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527629565.fmatter/summary>
- Lagriffoul A., Mocquot B., Mench M., Vangronsveld J., 1998**, Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (*Zea mays* L.), *Plant and Soil*, 200(2): 241-250.
- Lambert R., Grant C. and Sauvé S., 2007**, Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers, *Science of The Total Environment*, 378 (3): 293–305.
- Lamm F. R. and Kheira A. A., 2009**, Corn irrigation macromanagement at the seasonal boundaries - initiating and terminating the irrigation season, Proceedings of the 21st Annual Central Plains Irrigation Conference, February 24-25, Colby, Kansas, pp 40-60, (www.ksre.ksu.edu/sdi/Reports/2009/Lamm09SB.pdf).
- Lang N. D. and Williams A. R., 1978**, Theory of atomic chemisorption on simple metals, *Physical Review B*, 18: 616.
- Langmuir I., 1916**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38: 2221–2295.
- Langston W. J., 1990**, Toxic Effects of Metals and the Incidence of Metal Pollution in Marine Systems, in: *Heavy Metals in the Marine Environment*, R.W. Furness and P.S. Rainbow (eds.), CRCPress, Boca Raton, FL, pp. 101-123.
- Lasat M.M. 2000**, The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soil, American Association for the Advancement of science,

- Environmental Science and Engineering Fellow. Available on line at: http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_m/phytoremed.pdf
- Lefcourt A. M. and Meisinger J. J., 2001**, Effect of Adding Alum or Zeolite to Dairy Slurry on Ammonia Volatilization and Chemical Composition, *Journal of Dairy Science*, 84(8): 1814-1821.
- Leggo P. J., 2000**, An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance, *Plant and Soil*, 219: 135–146.
- Lemunyon J. L. and Daniel T. C., 2002**, Quantifying phosphorus losses from the agricultural system, *Journal of Soil and Water Conservation*, 57(6): 399-401.
- Li H., Shi W., Shao H., Shao M., 2009**, The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3): 1106–1111.
- Lidon F. C. and Barreiro M. G., 2002**, An overview into aluminum toxicity in maize, *Bulgarian Journal of Plant Physiology*, 28(3-4):96–112.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V. and Krimissa, M., 2007**, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.
- Lin C. Y. and Yang D. H., 2002**, Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash, *Journal of Environmental Science and Health*, 37: 1509–1522.
- Lin D. and Zhou Q., 2009**, Effects of Soil Amendments on the Extractability and Speciation of Cadmium, Lead and Copper in a Contaminated Soil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83(1): 136-140.
- Lindsay W. L. and Norvell W. A., 1978**, Development of a DTPA test for Fe, Mn, and Cu, *Soil Science Society of America Journal*, 42:421–428.
- Liu Y., Villalba G., Ayres R. U. and Schroder H., 2008**, Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective, *Journal of Industrial Ecology*, 12(2): 229–247.
- Liu Z. R. and Zhou S. Q., 2010**, Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, *Process safety and environmental protection*, 88: 62-66.
- Logan T.J., 1992**, Reclamation of chemical degraded soils, *Soil Restoration*, 17: 13-35.
- Loneragan J. F., Grove T. S., Robson A. D. and Snowball K., 1979**, Phosphorus Toxicity as a Factor in Zinc-Phosphorus Interactions in Plants, *Soil Science Society of America Journal*, 43(5): 966-972.

- Luckham P. F. and Rossi S., 1999**, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1–3): 43–92.
- Lumb A., Halliwell D. and Sharma T., 2006**, Application of CCME water quality index to monitor water quality: a case of the Mackenzie river basin, Canada, *Environmental Monitoring and Assessment*, 113: 411 – 429.
- Lumsdon D. G., Evans L. J. and Bolton K. A., 1995**, The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils, *Journal of Soil Contamination*, 4 (2): 1995.
- Machicol R. D. and Beckett P. H. T., 1985**, Critical Tissue Concentrations of Potentially Toxic Elements, *Plant Soil*, 85: 107.
- Maguire E. A., Gadian D. G., Johnsrude I. S., Good C. D., Ashburner J., Frackowiak R. S. J., Frith C. D., 2000**, Navigation-related structural change in the hippocampi of taxi drivers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97:4398–4403.
- Mahabadi A.A., Hajabbasi M.A., Khademi H. and Kazemian H., 2007**, Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite, *Geoderma*, 137: 388–393.
- Mahaffey J. S., Howard K. D., Kerby T. A., Burgess J. C., Casavechia M. and Coskrey A., 2000**, The agronomic performance of one Bollgard II donor variety. Proceedings of the Beltwide CottonConference, San Antonio, USA, 1: 495-496, available online at: <http://www.cabdirect.org/abstracts/20000711195.html>
- Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M. and Mentasti E., 2006**, Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 537-546.
- Malliou, E., Loizidou, M. and Spyrellis, N., 1994**, Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *Science of the Total Environment*, 149: 139-144.
- Marcus B. K. and Cornier W. E., 1999**, Going green with zeolites, *Chemical Engineering Progress*, available online at: <http://www.aiche.org>.
- Martin J. A. R., Arias M. L. and Corbi´ J. M. G., 2006**, Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain), Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations, *Environmental Pollution*, 144(3): 1001–1012.
- Martin T. A. and Ruby M. V., 2004**, Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil, *Remediation Journal*, 14(3): 35–53.

- Masakazu N., Hiroaki O., Tsuyoshi S. and Kenji A., 1999**, Removal of Pb and Cd from artificially contaminated clay soils with chelating agents, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, 115: 825–829.
- Matos A.T., Fontes M. P. F., Costa L. M. and Neves J. C. L., 2000**, Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31 (17-18): 2939-2958.
- McBride M. B., 1980**, Chemisorption of Cd^{2+} on Calcite Surfaces, *Soil Science Society of America Journal*, 44(1): 26-28.
- McKay G., 1980**, Kinetics of colour removal from effluent using activated carbon, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 96: 576–579.
- McKay G., 1996**, Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, CRC Press, Tokyo, p. 39, 175, Available online at: <http://www.google.gr/books>
- McLaughlin M. J., Maier N. A., Freeman K., Tiller K. G., Williams C. M. J. and Smart M. K., 1995**, Effect of potassic and phosphatic fertilizer type, fertilizer Cd concentration and zinc rate on cadmium uptake by potatoes, *Fertilizer research*, 40 (1): 63-70.
- Meier W. M., and Olson D. H., 1987**, Atlas of zeolite structure types, 2nd revised edition, Butterworth's, London, p. 48, 49.
- Mellah A. and Chegrouche S., 1997**, The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, *Water Research*, 31: 621-629.
- Mench M. J., Didier V. L., Loffler M., Gomez A. and Masson P., 1994**, A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead, *Journal of Environmental Quality*, 23: 58-63.
- Mench M., Vangroensveld J., Lepp N. M. and Edwards R., 1998**, Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments, edited by Vangroensveld J. and Cunningham S. D., Berlin, p. 151–182.
- Meyer L., Mac Donald S. and Skinner R., 2005**, Cotton and Wool Outlook, Economic Research Service, USDA, Report CWS-05d, available online at: <http://www.cottonusa.org/files/economicData/cwo-May-2005.pdf>
- Mier M. V., Callejas R. L., Gehr R., Cisneros B. E. J., Pedro J. and Alvarez J., 2000**, Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange, Elsevier Science Ltd., 35(2): 373-378.

- Miettinen I. T., Vartiainen T. and Martikainen P. J., 1997**, Phosphorus and bacterial growth in drinking water, *Applied and Environmental Microbiology*, 63(8): 3242-3245.
- Minceva M., Markovska L. and Meshko V., 2007**, Removal of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26: 125–134.
- Minceva M., Fajgar R., Markovska L. and Meshko V., 2008**, Comparative study of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, Equilibrium of adsorption, *Separation Science and Technology*, 43: 2117-2143.
- Misaelides P., Godelitsas A. and Filipidis A., 1995**, The use of zeoliferous rocus from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of cesium from aqueous solutions, *Fresenius Environmental Bulletin*, 4: 227-231.
- Mishra P. C. and Patel R. K., 2009**, Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of hazardous materials*, 168: 319-325.
- Mockovčiaková A., Orolínová Z. and Škvarla J., 2010**, Enhancement of the bentonite sorption properties, *Journal of hazardous materials*, 180: 274-281.
- Mohan D., Pittman C. U. and Steele P. H., 2006**, Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin - a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297: 489–504.
- Moirou A., Xenidis A. and Paspaliaris I., 2001**, Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 10: 251–267.
- Morrow H., 2001**, Cadmium and Cadmium Alloys, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Copyright by John Wiley & Sons, New York, Vol. 4. pp. 471–507, Available on line at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/>.
- Morton-Bermea O., Hernandez Alvarez E., Gaso I. and Segovia N., 2002**, Heavy metal concentrations in surface soils from Mexico city, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68:383–388.
- Motulsky H. and Christopoulos A., 2003**, Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression, A practical guide to curve fitting, Oxford University press, Copyright by GraphPad Software, New York, p. 47, 49. Available online at: <http://www.google.gr/books?>

- Mozgawa W., Król M., Bajda T., 2009**, Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents, *Journal of Molecular Structure*, 924: 427–433.
- Muhammad A., Xu J., Li Z., Wang H., Yao H., 2005**, Effects of lead and cadmium nitrate on biomass and substrate utilization pattern of soil microbial communities, *Chemosphere*, 60(4): 508-514.
- Mumpton F. A., 1999**, *La roca magica*: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proceedings of National Academy of Science of the United States of America*, 96(7): 3463–3470.
- Munzuroglu O. and Geckil H., 2002**, Effects of Metals on Seed Germination, Root Elongation, and Coleoptile and Hypocotyl Growth in *Triticum aestivum* and *Cucumis sativus*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(2): 203-213.
- Nadeem R., Hanif M. A., Shaheen F., Perveen S., Zafar M. N. and Iqbal T., 2008**, Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *Journal of hazardous materials*, 150: 335-342.
- Nagajyoti P. C., Lee K. D. and Sreekanth T. V. M., 2010**, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 8(3): 199-216.
- Nagy N. M. and Kónya J., 2009**, Interfacial chemistry of rocks and soils, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, p. 40, 44, 94, 100, 108, 114. Available online at: <http://www.google.gr/books>.
- Naja G. and Volesky B., 2006**, Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 281: 194–201.
- Namiesnika J. and Rabajczyk A., 2010**, Review: The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 22(1): 1-70.
- Nielsen R. L. (Bob), 2007**, Determining Corn Leaf Stages, Corny News Network, Purdue Univ., Available online at: <http://www.kingcorn.org/news/timeless/VStageMethods.html>.
- Nielsen R. L. (Bob), 2010**, Requirements for Uniform Germination and Emergence of Corn, *Agronomy news*, 1(3):1-2.

- Noda K., Kawabata C. and Kanzati K., 1994**, Re-classification of developmental stage of wheat grain, *Breeding Science*, 44: 115-120.
- Noori M., Zendehdel M. and Ahmadi A., 2006**, Using natural zeolite for the improvement of soil salinity and crop yield, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 88: 77-84.
- Nordberg G. F., 2009**, Historical perspectives on cadmium toxicology, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238 (3): 192–200.
- Nordberg G. F., Goyer R. A. and Clarkson T. W., 1985**, Impact of effects of acid precipitation on toxicity of metals, *Environmental Health Perspectives*, 63: 169-180.
- Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder K. R., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová E. and Hovorka J., 2003**, Origin of Lead in Eight Central European Peat Bogs Determined from Isotope Ratios, Strengths, and Operation Times of Regional Pollution Sources, *Environmental Science Technology*, 37 (3): 437–445.
- Nouri L., Ghodbane I., Hamdaoui O. and Chiha M., 2007**, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, *Journal of hazardous materials*, 149: 115-125.
- Nriagu J. O., 1980**, Production, uses, and Properties of Cadmium, in: Cadmium in the Environment, Part 1 Ecological Cycling, J.O Nriagu (ed.), Wiley and Sons, Toronto, Ont. pp. 71-114.
- Nyachiro J. M., Clarke F. R., DePauw R. M., Knox R. E., Armstrong K. C., 2002**, Temperature effects on seed germination and expression of seed dormancy in wheat, *Euphytica*, 126(1): 123-127.
- Nziguheba G. and Smolders E., 2008**, Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries, *Science of The Total Environment*, 390 (1): 53–57.
- O'Connell D. W., Birkinshaw C. and O'Dwyer T. F., 2008**, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology*, 99: 6709-6724.
- Oelkers EH, Valsami-Jones E., 2008**, Phosphate mineral reactivity and global sustainability, *Elements* 4: 83–87.
- OGTR, 2002**, The Biology and Ecology of Cotton (*Gossypium hirsutum*) in Australia, Office of the Gene Technology Regulator (OGTR), Canberra, Australia, available on line at:

<http://www.ogtr.gov.au/pdf/ir/biologycotton.pdf>

Oguz E, Gurses A. and Yalcin M., 2003, Removal of phosphate from waste waters by adsorption, *Water, air and soil pollution*, 148: 279-287.

Oldham J.L., 2007, Understanding the different phosphorus indices in nutrient management planning, *Journal of Extension*, Volume 45(1), Article 1TOT6. Available on line at <http://www.joe.org/joe/2007february/tt6.shtml>

Olsen S. R. and Sommers L. E., 1982, Phosphorous, p. 403 – 430, In A. L. Page, R. H. Miller and D. R. Kenney (ed) *Methods of soil analysis*, Part 2, 2th ed. Agronomy Monograph 9, ASA and SSSA, Madison, WI.

Olsson P. E. and Hogstrand C., 1987, Subcellular distribution and binding of cadmium to metallothionein in tissues of rainbow trout after exposure to Cd-109 in water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6: 867-874.

Olu-Owolabi B. I., Popoola D. B. and Unuabonah E. I., 2010, Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid, *Water, Air, & Soil Pollution*, 211: 459-474.

Oosterhuis D. M. and Jernstedt J. 1., 1999, Morphology and anatomy of the cotton plant, In: Smith, W.C., Cothren, J.T. (Eds.), *Cotton: Origin, History, Technology and Production*, John Wiley and Sons, Inc, New York, USA, p. 175-206.

Ören A. H. and Kaya A., 2006, Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites, *Journal of hazardous materials*, 131: 59-65.

Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 1994, Risk reduction monograph No. 5: Cadmium, Background and National Experience with Reducing Risk, Environment Monograph Series No 104, Paris, 195pp.

Oste L. A., Lexmond T. M. and Van Riemsdijk W. H., 2002, Metal Immobilization in Soils Using Synthetic Zeolites, *Journal of Environmental Quality*, 31(3): 813-821.

Oter O. and Akcay H., 2007, Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II), *Water environment research*, 79: 329–335.

Otero M., Rozada F., Morán A., Calvo L. F. and García A. I., 2009, Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination*, 238: 46-57.

- Ouzounidou G., Moustakas M., Eleftheriou E. P., 1997**, Physiological and Ultrastructural Effects of Cadmium on Wheat (*Triticum aestivum* L.) Leaves, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32(2): 154-160.
- Pacyna J. M. and Pacyna E. G., 2001**, An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide, *Environmental Reviews*, 9 (4): 269-298.
- Pagnanelli F., Esposito A. and Vegliò F., 2002**, Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Research*, 36: 4095–4105.
- Pagnanelli F., Mainelli S. and Toro L., 2005**, Optimisation and validation of mechanistic models for heavy metal bio-sorption onto a natural biomass, *Hydrometallurgy*, 80: 107–125.
- Pan J., Plant J. A., Voulvoulis N., Oates C. J. and Ihlenfeld C., 2010**, Cadmium levels in Europe: implications for human health, *Environmental Geochemistry and Health*, 32 (1): 1-12.
- Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M. and Cacco G., 2009**, Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies, *Journal of Environmental Management*, 90: 364–374.
- Papadopoulos P. and Rowell D. L., 1988**, The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces, *Journal of Soil Science*, 39 (1): 23–36.
- Park D., Yun Y. S. and Park J. M., 2010**, The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15: 86-102.
- Payero J. O., Melvin S. R., Irmak S. and Tarkelson D., 2006**, Yield response of corn to deficit irrigation in a semiarid climate, *Agricultural Water Management*, 84: 101-112.
- Pelino M., Cantalini C, Rincon J. M., 1997**, Preparation and properties of glass ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste, *Journal of materials science*, 32: 4655-4660.
- Peltonen J., 1995**, Grain Yield and Quality of Wheat as Affected by Nitrogen Fertilizer Application Timed According to Apical Development, *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B, Soil & Plant Science*, 45(1): 2-14.
- Penn C.J., Mullins G.L. and Zelazny L.W., 2005**, Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff, *Soil Science Society of America Journal*, 69:1532-1540.

- Perić J., Trgo M., Medvidović N. V., 2004**, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, 38(7):1893–1899.
- Peris M., Mico´ C., Recatala` L., Sa`nchez R. and Sa`nchez J., 2007**, Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region, *Science of the Total Environment*, 378:42–48.
- Pomiès M. P., Menu M. and Vignaud, 1999**, Tem observations of goethite dehydration: application to archaeological samples, *Journal of the European Ceramic Society*, 19(8): 1605 – 1614.
- Ponizovsky A. and Mironenko E., 2001a**, Speciation and sorption of lead (II) in soils, In: Iskandar, I.K., Kirkham, M. B. (Eds), *Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux and Transfer*, CRC Press, p. 257-275.
- Ponizovsky A. and Mironenko E., 2001b**, Lead (II) retention by soils at pH 4 to 6, *Pochvovyedeniye*, 25-34 (Ru).
- Prasad M. N. V., 2003**, Phytoremediation of Metal-Polluted Ecosystems: Hype for Commercialization, *Russian Journal of Plant Physiology*, 50(5): 686-701.
- Prost R. and Yaron B., 2001**, Use of modified clays for controlling soil environmental quality, *Soil Science*, 166, 880–894.
- Pullman D., 2003**, Apparatus and method for recycling drilling slurry, available online at: <http://www.google.com/patents/US6533946>
- Puranik P. R. and Paknikar K. M., 1999**, Biosorption of lead, cadmium and zinc by *Citrobacter* strain MCM B-181: characterization studies, *Biotechnology Progress*, 15: 228–237.
- Rafiee G. and Saad C. R., 2006**, The Effect of natural zeolite (clinoptilolite) on aquaponic production of Red Tilapia (*Oreochromis* sp.) and lettuce (*Lactuca sativa* var. *longifolia*), and improvement of water quality, *Journal of Agricultural Science and Technology*, 8: 313-322.
- Rajec P., Macasek F., Feder M., Misaelides P. and Samajova E., 1998**, Sorption of caesium and strontium on clinoptilolite and mordenite containing sedimentary rocks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 229 (1-2): 49-55.
- Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M., Logar N. Z., Mazaj M. and Kaucic V., 2010**, Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Applied Surface Science*, 257: 1524-1532.

- Ramachandran V. and Souza T. J. D., 1999**, Adsorption of Cadmium by Indian Soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 111 (1-4): 225-234.
- Reddy D. H. K., Sessaiah K., Reddy A. V. R., Rao M. M. and Wang M. C., 2010**, Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 831-838.
- Reddy K. R., Hodges H. F., McKinion J. M. and Wall G. W., 1992**, Temperature Effects on Pima Cotton Growth and Development, *Agronomy Journal*, 84(2): 237-243.
- Reháková M., Čuvanová S., Dzivák M., Rimár J., Gaval'ová Z., 2004**, Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6): 397-404.
- Ren Y., He X., Liu D., Li J., Zhao X., Li B., Tong Y., Zhang A. and Li Z., 2012**, Major quantitative trait loci for seminal root morphology of wheat seedlings, *Molecular Breeding*, 30(1): 139-148.
- Renberg I., Brännvall M. – L., Bindler R. and Emteryd O., 2000**, Atmospheric Lead Pollution History during Four Millennia (2000 BC to 2000 AD) in Sweden, *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 29(3): 150-156.
- Reynolds C. S. and Davies P. S., 2001**, Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective, *Biological Reviews*, 76(1): 27.
- Richards R. A. and Passioura J. B., 1981**, Seminal Root Morphology and Water Use of Wheat I. Environmental Effects, *Alliance of Crop, Soil, and Environmental Science Societies*, 21(2): 249-252.
- Richardson G.M., Garrett R., Mitchell I., Mah-Poulson M. and Hackbarth T., 2001**, Critical review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere, Prepared for the International Lead Zinc Research Organisation, the International Copper Association and the Nickel Producer, Environmental Research Association, Risklogic Scientific Services, Inc, available online at: http://www.chem.unep.ch/pb_and_cd/SR/Files/Submission%20NGO/ICdA/Richard.2001-Report_and_Tables.pdf
- Rodríguez-Iznaga I., Rodríguez-Fuentes G. and Benítez-Aguilar A., 2000**, Role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 41: 129-136.

- Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., 2013**, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, USA, p. 490. Available online at: <http://www.google.gr/books>
- Rühling Å. and Tyler G., 2001**, Changes in Atmospheric Deposition Rates of Heavy Metals in Sweden, A Summary of Nationwide Swedish Surveys in 1968/70 – 1995, *Water, Air and Soil Pollution*, 1(3-4): 311-323.
- Ryan P. B., Huet N. and MacIntosh, 2000**, Longitudinal investigation of exposure to arsenic, cadmium, and lead in drinking water, *Environmental Health Perspectives*, 108(8): 731–735.
- Sakadevan K. and Bavor J., 1998**, Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems, *Water Research*, 32(2): 393–399.
- Salami' N. and Adekola F. A., 2002**, A study of cadmium by goethite in aqueous solution, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 16 (1): 1-7.
- Sauvé S., Hendershot W. and Allen H. E., 2000**, Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter, *Environmental Science and Technology*, 34 (7): 1125–1131.
- Scanlon M., Chen K. D., McKnight IV C. C., 2000**, The narrow sheath duplicate genes: Sectors of dual aneuploidy reveal ancestrally conserved gene functions during maize leaf development, *Genetics*, 155: 1379–1389.
- Scheffer F., Schachtschabel P., 2002**, Lehrbuch der Bodenkunde. 15th edn., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Springer.
- Schindler P. W., Fürst B., Dick R. and Wolf P. U., 1976**, Ligand properties of surface silanol groups I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , *Journal of Colloid and Interface Science*, 55: 469–475.
- Schneider B., Ceburnis D., Marks R., Munthe J., Petersen G. and Sofiev M., 2000**, Atmospheric Pb and Cd input into the Baltic Sea: a new estimate based on measurements, *Marine Chemistry*, 71: 297-307.
- Schwertmann U. and Cornell R. M., 2000**, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, WILEY-VCH, Second Edition, Weinheim, Germany, p. 67, 83. Available on line at: <http://www.google.gr/books?>
- Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M. Z., Chergui A. and Kerchich Y., 2004**, Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Engineering*, 19: 127–135.

- Sen T. K. and Gomez D., 2011**, Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination*, 267: 286-294.
- Shamsi I. H., Wei K., Jilani G. and Zhang G., 2007**, Interactions of cadmium and aluminum toxicity in their effect on growth and physiological parameters in soybean, *Journal of Zhejiang University Science B*, 8(3): 181–188.
- Shanableh A. and Kharabsheh A., 1996**, Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 45: 207–217.
- Sharma P. and Dubey R. S., 2005**, Lead toxicity in plants, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1), available online at:
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1677-04202005000100004&script=sci_arttext
- Sharma S. S. and Dietz K. J., 2009**, The relationship between metal toxicity and cellular redox imbalance, *Trends in Plant Science*, 14(1): 43-50.
- Sharpley A., and Moyer B., 2000**, Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall, *Journal of Environmental Quality*, 29:1462-1469.
- Sharpley A. N., McDowell R. W. and Kleinman P. J. A., 2003**, Amounts, Forms, and Solubility of Phosphorus in Soils Receiving Manure, *Soil Science Society of America Journal*, 68(6): 2048-2057.
- Shen J. and Duvnjak Z., 2005**, Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochemistry*, 40: 3446-3454.
- Sherry H. S., 2003**, Ion Exchange, Marcel Dekker, New York, available online at:
http://ignitions0.free.fr/Zeolithe/HandbookofZeoliteScienceandTechnology/DK2772_ch21.166185140.pdf
- Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A. and Stein R., 2003**, Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic, *Science of The Total Environment*, 306 (1–3): 11–25.
- Shewry P. R., 2009**, Wheat, *Journal of Experimental Botany*, 60(6): 1537-1553.
- Shukla, U.C., Singh, J., Joshi, P.C., Kakkar, P., 2003**, Effect of Bioaccumulation of Cadmium on Biomass Productivity, Essential Trace Elements, Chlorophyll Biosynthesis, and Macromolecules of Wheat Seedlings, *Biological Trace Element Research*, 92 (3): 257-274.
- Shumaker II, Paul D., 2008**, Inorganic and organic phosphorus interactions with hydroxyl interlayered soil minerals, *University of Kentucky Master's Theses*, Paper 532, p.1-170. Available on line at: http://uknowledge.uky.edu/gradschool_theses/532.

- Sims J. T., and Pierzynski G. M., 2005**, Chemistry of phosphorus in soils, p.151-192, *In* Al-Amoodi L., Dick W. A., Tabatabai M.A., and Sparks D.L., (ed.), Chemical processes in soils, SSSA Book Series, no. 8, Madison, Wisconsin.
- Singh B. R. and Oste L., 2001**, In situ immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils, *Environmental Reviews*, 9(2): 81-97.
- Singh P., 1998**, Utilization of cotton by products *In*: Cotton Breeding, New Delhi: Kalyani Publishers, p. 324-330.
- Smil V., 2000**, Phosphorus in the environment: Natural Flows and Human Interferences, *Annual Review of Energy and the Environment*, 25: 53-88.
- Smith V. H. and Schindler D. W., 2009**, Eutrophication science: where do we go from here, *Trends in Ecology & Evolution*, 24(4): 201-207.
- Sobolev D. and Begonia M. F. T., 2008**, Effects of Heavy Metal Contamination upon Soil Microbes: Lead-induced Changes in General and Denitrifying Microbial Communities as Evidenced by Molecular Markers, *Environmental Research and Public Health*, 5(5): 451.
- Søndergaard M., Jensen J. P., Jeppesen E., 2003**, Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes, *Hydrobiologia*, 506-509, (1-3): 135-145.
- Sparks D. L., 2003**, Environmental Soil Chemistry, Second Edition, Academic Press, Copyright by Elsevier Science, San Diego, USA, p. 187, 188, 190. Available online at: <http://www.google.gr/books?>
- Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A. P. and Namieśnik J., 2006**, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304: 21-28.
- Stockmeyer M. and Kruse K., 1991**, Adsorption of Zn and Ni ions and phenol and diethylketones by bentonites of different organophilicities, *Clay Minerals*, 26: 431-434.
- Szefer P. and Szefer K., 1986**, Some metals and their possible sources in rain water of the south-ern Baltic coast, 1976 and 1978-1980, *Environmental Research*, 57: 79-89.
- Szili-Kovács T., Anton A. and Gulyás F., 1999**, Effect of Cd, Ni and Cu on Some Microbial Properties of a Calcareous Chernozem soil, ed., Kubát J, *In* Proc. 2nd Symposium on the "Pathways and Consequences of the Dissemination of Pollutants in the Biosphere." Prague, pp. 88-102.

- Tan X. L., Wang X. K., Geckeis H. and Rabung T., 2008**, Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques, *Environmental Science and Technology*, 42: 6532–6537.
- Tangaromsuk J., Pokethitiyook P., Kruatrachue M. and Upatham E. S., 2002**, Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass, *Bioresource Technology*, 85: 103–105.
- Temkin M. J. and Pyzhev V., 1940**, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochim*, URSS, 12: 217-256.
- Thommes M., 2010**, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7): 1059–1073.
- Tiller K. G., Gerth J., Brummer G., 1984**, The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil clay fractions and goethite, *Geoderma*, 34: 17-35.
- Torrent J., Barberis E. and Gil-Sotres F., 2007**, Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe, *Soil Use and Management*, 23(1): 25–35.
- Trinchera A., Rivera C. M., Rinaldi S., Salerno A., Rea E. and Sequi P., 2010**, Granular size effect of clinoptilolite on maize seedlings growth, *The Open Agriculture Journal*, 4: 23-30.
- Trivedi S. and Erdei L., 1992**, Effects of cadmium and lead on the accumulation of Ca^{2+} and K^{+} and on the influx and translocation of K^{+} in wheat of low and high K status, *Physiologia Plantarum*, 84(1):94–100.
- Tsadilas C. D., 2000a**, Soil pH influence on cadmium uptake by tobacco in high cadmium exposure, *Journal of Plant Nutrition*, 23(8): 1167-1178.
- Tsadilas C. D., 2000b**, Effect of soil pH on the distribution of heavy metals among soil fractions, In: Iskandar, I. (Ed.), *Environment Restoration of Metals Contaminated Soils*, Lewis Publishers, p. 107– 119.
- Turner B. L. and Haygarth P. M., 2000**, Phosphorus Forms and Concentrations in Leachate under Four Grassland Soil Types, *Soil Science Society of America Journal*, 64(3): 1090-1099.
- Turner A., Millward G.E., 2002**, Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55 (6): 857–883.
- Turner B.L., Condron L.M., Richardson S.J., Peltzer D.A. and Alison V.J., 2007**, Soil Organic Phosphorus Transformations During Pedogenesis, *Ecosystems* 10: 1166-1181.

- Vaz R. M. D., Edwards A. C., Shand C. A., Cresser M. S., 1993**, Phosphorus fractions in soil solution: Influence of soil acidity and fertiliser additions, *Plant and Soil*, 148(2): 175-183.
- Vicente-Martorell J.J., Galindo-Rian˜o M.D., Garcı́a-Vargas M. and Granado-Castro M.D., 2009**, Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 823 – 836.
- Vieira dos Santos A. C., and Masini J. C., 2007**, Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, 37: 167-174.
- Vieira M. G. A., Neto A. F. A., Gimenes M. L. and da Silva M. G. C., 2010**, Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *Journal of hazardous materials*, 177: 362-371.
- Vijayaraghavan K., Padmesh T. V. N., Palanivelu K. and Velan M., 2006**, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of hazardous materials*, 133: 304-308.
- Vijayaraghavan K. and Yun Y. S., 2008**, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology advances*, 26: 266-291.
- Vinocur M. G. and Ritchie J. T., 2001**, Maize Leaf Development Biases Caused by Air-Apex Temperature Differences, *Agronomy Journal*, 93(4): 767-772.
- Volesky B., 2003**, Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy* 71: 179-190.
- Volesky B. and Holan Z. R., 1995**, Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 11 (3): 235–250.
- Vollbrecht E., Springer P. S., Goh L., Buckler E. S. and Martienssen R., 2005**, Architecture of floral branch systems in maize and related grasses, *Nature*, 436, 1119-1126.
- Udom B. E., Mbagwu J. S. C., Adesodun J. K., Agbim N. N., 2003**, Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge, *Environment International*, 30(4): 467-470.
- Ulén B., Bechmann M., Fölster J., Jarvie H. P. and Tunney H., 2007**, Agriculture as a phosphorus source for eutrophication in the north-west European countries, Norway, Sweden, United Kingdom and Ireland: a review, *Soil Use and Management*, 23(1):5–15.

- Undabeytia T., Nir S., Rytwo G., Serban C., Morillo E. and Maqueda C., 2002**, Modeling adsorption–desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite, *Environmental Science and Technology*, 36: 2677-2683.
- U. S. Environmental Protection Agency (U. S. EPA), 1991**, Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; final rule, *Environmental Research, Elsevier*, 40 (141–142): 26460–26564.
- U.S. Environmental Protection Agency (U. S. EPA), 1986**, Lead effects on cardiovascular function, early development, and stature: an addendum to EPA Air Quality Criteria for Lead. In: Air Quality Criteria for Lead, Vol. I. Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC, EPA-600/8-83/028aF. Available from NTIS, Springfield, VA; PB87-142378, pp. A1-67.
- Usman A.R.A., Kuzyakov Y., Lorenz K. and Stahr K., 2006**, Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169: 205–212.
- Waalkes M.P., 2000**, Cadmium carcinogenesis in review, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79: 240-244.
- Wambu E. W., Muthakia G. K., Shiundu P. M., Thiongo K. J., 2009**, Kinetics of cooper desorption from regenerated spent bleaching earth, *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, 4: 317-323.
- Wang G., Su M. Y., Chen Y. H., Lin F. F., Luo D., Gao S. F., 2006**, Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in south eastern China, *Environmental Pollution*, 144: 127–135.
- Wang J. and Chen C., 2006**, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology advances*, 24: 427–451.
- Wang J. and Chen C., 2009**, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology advances*, 27: 195-226.
- Wang Y., 2006**, Adsorption Characteristics of Bentonite to Phosphorus in the Eutrophic Water, *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 24: 524-529.
- Wang X. and Tian J., 2004**, Health risk related to residential exposure to cadmium in Zhenhe county, China, *Archives of Environmental Health*, 59(6): 324-330.
- Weng L., Temminghoff E. J. M. and Riemsdijk W. H. V., 2001**, Contribution of Individual Sorbents to the Control of Heavy Metal Activity in Sandy Soil, *Environmental Science & Technology*, 35 (22): 4436–4443.

- Wenzel W. W., 2009**, Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils, *Plant and Soil*, 321(1-2): 385-408.
- Wheeler A. W., 1972**, Changes in growth-substance contents during growth of wheat grains, *Annals of Applied Biology*, 72(3): 327–334.
- Williams J. D. H., Mayer T. and Nriagu J. O., 1980**, Extractability of Phosphorus from Phosphate Minerals Common in Soils and Sediments, *Alliance of Crop, Soil and Environmental Science Societies*, 44(3): 462-465.
- Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G. and Schulin R., 2005**, Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, *Environmental Science and Technology*, 39: 4606–4613.
- Wise R. R., Sassenrath-Cole F. G. and Percy R. G., 2000**, A comparison of leaf anatomy in field-grown *Gossypium hirsutum* and *Gossypium barbadense*, *Annals of Botany*, 86: 731-738.
- Wittman R. and Hu H., 2002**, Cadmium exposure and nephropathy in a 28-year-old female metals worker, *Environmental Health Perspectives*, 110(12): 1261-1266.
- Wong S. C., Li X. D., Zhang G., Qi S. H. and Min Y. S., 2002**, Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, south China, *Environmental Pollution*, 119:33–44.
- Wu X., Zhou H., Zhao F. and Zhao C., 2010**, Adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions on vermiculite in buffered and unbuffered aqueous solutions, *Adsorption Science and Technology*, 27: 907-919.
- Xu H., Paerl H. W., Qin B., Zhu G. and Gao G., 2010**, Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China, *Limnology and Oceanography*, 55(1): 420–432.
- Yadav S.K., 2010**, Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants, *South African Journal of Botany*, 76(2): 167–179.
- Yang S., Li, J., Lu Y., Chen Y. and Wang X., 2009**, Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature, *Applied Radiation and isotopes*, 67: 1600-1608.
- Yang X., Xiang W., Hao H. and He Z., 2008**, Mechanisms and assessment of water eutrophication, *Journal of Zhejiang University Science B.*, 9(3): 197–209.

- Yoon J., Cao X., Zhou Q. and Ma L. Q., 2007**, Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *Science of the Total Environment*, 368:456–464.
- Yoshida, H., and W. A. Galinada, 2002**, Equilibria for Adsorption of Phosphates on OH-Type Strongly Basic Ion Exchanger, *AIChE J.*, 48(10): 2192.
- Young E. O. and Briggs R. D., 2006**, Phosphorus Concentrations in Soil and Subsurface Water: A Field Study among Cropland and Riparian Buffers, *Journal of Environmental Quality*, 37(1): 69-78.
- Yourtchi M. S. and Bayat H., 2013**, Effect of cadmium toxicity on growth, cadmium accumulation and macronutrient content of durum wheat (Dena CV.), *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 6 (15), 1099-1103.
- Yuan G., Seyama H., Soma M., Theng B.K.G. and Tanaka A., 1999**, Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(3), 625-648.
- Zalidis D., Stamatiadis S., Misopolinos N., Eskridge K. and Takavakoglou V., 2002**, Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 88(2): 137-146.
- Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R., Shanks D. E., 1990**, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Separation Science and Technology*, 25: 1555–1569.
- Zeldowitsch J., 1934**, Adsorption site energy distribution, *Acta Physicochim*, URSS 1: 961–973.
- Zhang, H., Schroder, J. L., Krenzer, E. G., Kachurina, O. M., and Payton, M. E. 2004**, Yield and quality of winter wheat forage as affected by lime, *Forage and Grazinglands*, 2(1). Available online at:
<https://dl.sciencesocieties.org/publications/fg/abstracts/2/1/2004-1020-01>
- Zhao G. Y. and Zhou Q., 2007**, Adsorption of phosphorous from wastewater onto zeolite, *Technology of Water Treatment*, 2: 0-77.
- Zhou Y. F. and Haynes R. J., 2010**, Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40: 909-977.

Zupančič N., 1999, Lead contamination in the roadside soils of Slovenia, *Environmental Geochemistry and Health*, 21(1): 37-50.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αληφραγκή Γ. Μ., 2007, Επίδραση θυσανωδών μυκόρριζων (AMF) στη διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων μορφών φωσφόρου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 6.

Αντωνίου Θ., 2004, Η επίδραση του κλίματος και του εδάφους στην παραγωγικότητα του μαλακού και σκληρού σιταριού, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, σελ. 10,12, 16,18,49.

Γαλανοπούλου - Σενδούκα Σ., 2002, Βιομηχανικά Φυτά, Βαμβάκι και υπόλοιπα κλωστικά, Ελαιοδοτικά – Ζαχαρότευτλα – Καπνός, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα, σελ. 21, 34 - 40, 50.

Γερασιμοπούλου Σοφία, 2009, Επίδραση καδμίου (Cd) σε μορφολογικά χαρακτηριστικά φυτών *nicotiana tabacum* και *nicotiana glauca*, Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, ΤΕΙ Κρήτης, σελ.116-118.

Γιαννοπούλου Ε. και Εταιρίδου Κ., 2005, Χρήση Προσροφητικών Υλικών Μικρού Κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, σελ. 22-23.

Γκίζας Δ. Β., Μέρμηγκας Δ. Ε., Γάτσιος Φ. Α. και Μήτσιος Ι. Κ., 2004, Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των συγκεντρώσεων φωσφόρου, pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας καλλιεργούμενων εδαφών της Ελασσόνας, με χρήση γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών (GIS), available on line at: <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/pdfs>

Δαλιάνης Κ., 1983, Χειμερινά Σιτηρά, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, σ. 24-26.

Διονυσίου Ο. Ν., 2010, Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 3-7.

Θεοδωρίκας Σ, 2000, Γεωχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2^η έκδοση, Θεσσαλονίκη, σελ. 369, 370, 377.

Ιγγλεζάκης Ι. Β., 2002, Σχεδιασμός κλινών ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ., 67, 83, 84.

Καλαϊτζάκη Α., 2010, Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου Cd(II) από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 46, 56, 57, 58, 117.

Καλλέργης, Γ., 2000, Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία. Τόμος Β' ΤΕΕ, Αθήνα, σελ. 79.

Καντερές Π., 2010, Μελέτη της προσρόφησης και της κινητικής προσρόφησης του Cu και του Zn σε δύο όξινα εδάφη, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 32-34.

Καραμάνος Α., 1992, Τα σιτηρά των Εύκρατων Κλιμάτων, Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών, Αθήνα, σελ. 46, 47, 82.

Καραμάνος Ι. Α., 1994, Αραβόσιτος, Βοτανική-Οικολογία-Καλλιέργεια, Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών, Δαπάνη Πολιτείας, Αθήνα, σελ. 32, 36, 39, 40.

Κάτσου Ε., 2011, Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, σελ. 1, 41, 72, 149.

Κελεπερτζής Α. Ε., 2008, Εισαγωγή στην γεωλογία περιβάλλοντος, available online at: http://environmental.geology0.free.fr/DK2772_ch21.166185140.pdf

Κιρκίλλης Χ., Πασσιάς Γ., Μηνιάδου-Μειμάρογλου Σ., Θωμάϊδης Ν. και Ζαμπετάκης Γ., 2010, Γεωργικά προϊόντα μολυσμένα με βαρέα μέταλλα, Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου της Αθήνας, 7^ο Διεθνές Συνέδριο «Ημέρες Αναλυτικής Χημείας», Μυτιλήνη. Available online at: http://www.pentapostagma.gr/2010/11/1000_21.html#ixzz1XLzwsHjQ

Ζουγρού Ι. Μ., 2010, Μελέτη απολιθωμάτων με τεχνικές ακτινοβολίας Synchrotron, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Φυσικής και Τεχνολογίας Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 20.

Κουκουλάκης Π. Χ. και Παπαδόπουλος Α. Η., 2001, Η ερμηνεία της ανάλυσης του εδάφους, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα, (Πίνακας 16ΑΠ – Παραρτήματος).

Λαμπροπούλου Δ., και Λασπάκη Σ., 2008, Αργιλικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ιδιότητες – Χρήσεις – Οικονομικά Στοιχεία, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, σελ. 10, 12, 13.

Μαρκόπουλος Θ. και Τριανταφύλλου Γ., 2003, Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών, Πρακτικά 4^{ου} Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, σελ.16.

Μετζάκης Δ., 1998, Ειδική Γεωργία Ι-Σιτηρά, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, Τ.Ε.Ι. Ηπείρου, Άρτα, σελ. 14, 19, 20, 21.

Μήτσιος Ι., 2004, Γονιμότητα Εδαφών, Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και Βαρέα Μέταλλα, Μέθοδοι και Εφαρμογές, Εκδόσεις Zymel, Αθήνα, σελ. 78, 394, 399.

Μπαστονοπούλου Μαρίνα, 2012, Δυναμική του φωσφόρου σε εδάφη Alfisols, Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 114.

Μπέλλος Δ., 2004, Συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων – Βαρέων Μετάλλων και Ραδιοκασίου στο νερό – Ίζημα και Υδρόβια Φυτά του ποταμού Πηνειού, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Βιολογίας, σελ. 77-78.

Νάσιου Ε., 2008, Μελέτη της προσρόφησης αρσενικού από Γκαιτίτη, Προπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, σελ. 16.

Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης,

<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31998L0083:EL:NO>.

Παπαδέλης Χ. Μ., 2009, Αξιολόγηση της εδαφικής ποιότητας για την αποκατάσταση υποβαθμισμένων εδαφών στην περιοχή των Ταγαράδων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 32.

Παπαδημητρίου Ε., 2010, Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βιομηχανίας με τη χρήση ζεολίθων, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 94, 79.

Παλάτος Γ. και Κυρκενίδης Ι., 2006, Χειμερινά σιτηρά και Ψυχανθή, Εργαστηριακές σημειώσεις, εκδ. ΑΤΕΙΘ, Θεσσαλονίκη, available online at: <http://users.auth.gr/ibkirkenidis/plant/morfo/morfo.htm>

Παπακώστα Δ., 1997, Σημειώσεις Ειδικής Γεωργίας Ι (Σιτηρά, Ψυχανθή, Χορτοδοτικά Φυτά), Τμήμα Γεωπονίας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 28, 29.

Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008, Σιτηρά, Χειμερινά-Εαρινά, Εκδόσεις: Σύγχρονη Παιδεία, Αθήνα, σελ. 56, 58.

Σφήκας Α., 1995, Ειδική Γεωργία Ι. Σιτηρά, Ψυχανθή και Χορτοδοτικά Φυτά, Α.Π.Θ., Εκδόσεις: Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Θεσσαλονίκη, σελ. 61, 64, 65.

Υπουργική Απόφαση: 80568/4225/91, Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991),

Available online at: www.watermicro.gr/wp-content/uploads/kya-80568_4225_91.pdf

Φιλιππίδης Α. και Κασώλη - Φουρναράκη Α., 2000, Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαίδας – Αμυνταίου, Πρακτικά 1^{ου} Συνεδρίου Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε. Κοζάνη, σελ. 506, 515.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

http1: http://water.epa.gov/lawsregs/guidance/cwa/305b/upload/2002_09_10_305b_2000report_chp2.pdf, ‘Water Quality Problems Identified in Rivers and Streams’.

http 2: <http://7lyk-peiraia.att.sch.gr/Ripansi.doc>, ‘Ρύπανση των υδάτων’

http 3: <http://el.wikipedia.org/wiki/Φώσφορος>

http 4: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/457568/phosphorus-P>

http 5: http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_3.pdf, Φυσικές Ιδιότητες του Νερού.

http 6: <http://www.bpath.gr/pdf/4%20Goumenos.pdf>, Γούμενος Δ. Σ., Φυσιολογία και διαταραχές του μεταβολισμού του φωσφόρου, Πανεπιστημιακό νοσοκομείο Πατρών.

http 7: <http://www.gtroullakis.gr/nephron/phosphorus.htm>

http 8: http://thematadiatrofis.blogspot.gr/2008/09/blog-post_20.html, Θέματα διατροφής – Φώσφορος.

http 9: [https://www.google.gr/#psj=1&q=el.wikipedia.org%The Free Encyclopedia](https://www.google.gr/#psj=1&q=el.wikipedia.org%The+Free+Encyclopedia), Το κάδμιο.

http 10: http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cd.htm, Το κάδμιο και οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις του.

http 11: <http://www.iatronet.gr>, Η τοξικολογία του καδμίου.

http 12: www.chem.uoa.gr, University of Athens, Department of Chemistry, η χημική ένωση του μήνα: Μόλυβδος.

http 13: www.lenntech.com, Water Treatment Solutions

http 14: <http://venus.semyung.ac.kr/~jmc65/home/data/my-work/phd5.htm>, Lead in the environment.

http 15: www.iatropedia.gr/articles/read/5385 , Όταν ο μόλυβδος δηλητηριάζει την ζωή μας.

http 16: www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_9.pdf, ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ

http 17: http://zeolithosalexandros.blogspot.com/2011_05_01_archive.html

http 18: <http://el.wikipedia.org/wiki/>, Γκαιτίτης – Εμφάνιση – Γένεση.

http 19: <http://www.fao.org/docrep/006/y4011e/y4011e05.htm>, Kirby E. J. M., Botany of the wheat plant, Food and Agriculture Organization of the United Nations.

http 20:

[http://www.ogtr.gov.au/internet/ogtr/publishing.nsf/content/wheat3/\\$FILE/biologywheat.pdf](http://www.ogtr.gov.au/internet/ogtr/publishing.nsf/content/wheat3/$FILE/biologywheat.pdf), The Biology and Ecology of Bread Wheat (*Triticum aestivum* L. em Thell.) in Australia.

http 21: <http://www.plantprotection.hu/modulok/gorog/wheat/index.htm>, Σιτάρι: Μορφολογία, Στάδια ανάπτυξης και φυτοπροστασίας.

http 22: <http://el.wikipedia.org/wiki/>, Βαμβάκι: Καλλιεργούμενα είδη, Κλίμα-Έδαφος-Σπορά-Λίπανση, Εμπόριο-Χρήσεις.

http 23: <http://www.agrotypos.gr/index.asp?mod=articles&ID>, Θετικές οι πρώτες προβλέψεις για το βαμβάκι από την ICAC.

http 24: <http://invenio.lib.auth.gr/record/61238/files/gri-2006-910.pdf?version=1>, Βαμβάκι, Μορφολογία – Βιολογία.

http 25: <http://www.livepedia.gr/index.php/%>, Βαμβάκι, Στάδια Ανάπτυξης.

http 26:

http://www.cottonnet.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=588&Itemid=2, Βαμβάκι - Επίπεδα Λίπανσης.

http 27: <http://www.plantprotection.hu/modulok/gorog/maize/index.htm>, Μορφολογία του αραβόσιτου.

http 28: <http://el.wikipedia.org/wiki/>, Χαρακτηριστικά του αραβόσιτου.

http 29: <http://www.cereal institute.gr/kalampotexnik.html>, Αραβόσιτος, Μορφολογία - Βιολογία.

http 30: <http://www.pasepelip.gr/pdf/threpsi%20aravositou.pdf>, Αναλογίδης Δ., Θρέψη και Λίπανση του Αραβόσιτου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΔΜΙΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στην προσρόφηση του καδμίου στα υπό μελέτη υλικά βελτίωσης.

ANOVA Table (mg Cd/gr πρόσθετου υλικού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	26,0361	4	6,50902	16,19	0,0000
Within groups	18,0915	45	0,402033		
Total	44,1276	49			

Std. Error: 0,200508

LSD: 0,571122

ΠΕΙΡΑΜΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στην προσρόφηση του μολύβδου στα υπό μελέτη υλικά βελτίωσης.

ANOVA Table (mg Pb/gr πρόσθετου υλικού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,083452	4	0,020863	1,72	0,1622
Within groups	0,54586	45	0,0121302		
Total	0,629312	49			

Std. Error: 0,0350284

LSD: 0,0992046

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής του πειράματος φωσφόρου.

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	238,857	6	39,8095	65,01	0,0000
Within groups	12,86	21	0,612381		
Total	251,717	27			

Std. Error: 0,391274

LSD: 1,15075

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	91,4286	6	15,2381	27,54	0,0000
Within groups	11,62	21	0,553333		
Total	103,049	27			

Std. Error: 0,371932

LSD: 1, 09386

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	581,714	6	96,9524	172,84	0,0000
Within groups	11,78	21	0,560952		
Total	593,494	27			

Std. Error: 0,374484

LSD: 1, 10137

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΣΙΤΑΠΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	85,7143	6	14,2857	47,02	0,0000
Within groups	6,38	21	0,30381		
Total	92,0943	27			
Std. Error: 0,275595					
LSD: 0,81053					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	91,4286	6	15,2381	27,54	0,0000
Within groups	11,62	21	0,553333		
Total	103,049	27			
Std. Error: 0,371932					
LSD: 1,09386					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	250,857	6	41,8095	32,02	0,0000
Within groups	27,42	21	1,30571		
Total	103,049	27			
Std. Error: 0,571339					
LSD: 1,68032					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	116,857	6	19,4762	92,53	0,0000
Within groups	4,42	21	0,210476		
Total	121,277	27			
Std. Error: 0,229388					
LSD: 0,674637					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	24150,0	6	4025,0	6603,52	0,0000
Within groups	12,8	21	0,609524		
Total	24162,8	27			
Std. Error: 0,39036					
LSD: 1,14806					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	27110,9	6	4518,48	43526,61	0,0000
Within groups	2,18	21	0,10381		
Total	27113,0	27			
Std. Error: 0,161097					
LSD: 0,473791					

ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)**Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,797143	6	0,132857	611,57	0,0000
Within groups	0,004562	21	0,000217238		
Total	0,801705	27			

Std. Error: 0,0073695**LSD:** 0,0216739**ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	24150,0	6	4025,0	6603,52	0,0000
Within groups	12,8	21	0,609524		
Total	24162,8	27			

Std. Error: 0,39036**LSD:** 1,14806**ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	31,0971	6	5,18286	11635,66	0,0000
Within groups	0,009354	21	0,000445429		
Total	31,1065	27			

Std. Error: 0,0105526**LSD:** 0,0310354

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,010672	6	0,00177867	183,10	0,0000
Within groups	0,000204	21	0,00000971429		
Total	0,010876	27			
Std. Error: 0,00155839					
LSD: 0,00458326					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,0187534	6	0,00312557	52,55	0,0000
Within groups	0,001249	21	0,0000594762		
Total	0,0200024	27			
Std. Error: 0,00385604					
LSD: 0,00113407					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,143154	6	0,023859	2921,51	0,0000
Within groups	0,0001715	21	0,00000816667		
Total	0,143326	27			
Std. Error: 0,00142887					
LSD: 0,00420234					

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του φωσφόρου στους ιστούς των φυτών.

ANOVA Table (mg P/g ξηρού βάρους σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1525,39	6	254,232	925554,32	0,0000
Within groups	0,00576829	21	0,000274681		
Total	1525,4	27			

Std. Error: 0,00828675
LSD: 0,0243715

ANOVA Table (mg P/g ξηρού βάρους βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	276,651	6	46,1085	1568384,19	0,0000
Within groups	0,000617374	21	0,0000293988		
Total	276,652	27			

Std. Error: 0,00271103
LSD: 0,00797321

ANOVA Table (mg P/g ξηρού βάρους αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	127,941	6	21,3234	13753,06	0,0000
Within groups	0,0000013136	21	6,25524E		
Total	127,941	27			

Std. Error: 0,000125052
LSD: 0,000367782

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του φωσφόρου στο έδαφος.

ANOVA Table (μg P/g εδάφους στην περίπτωση καλλιέργειας σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	264,24	6	44,04	68828,36	0,0000
Within groups	0,013369	21	0,000639852		
Total	264,253	27			

Std. Error: 0,0126477

LSD: 0,037197

ANOVA Table (μg P/g εδάφους στην περίπτωση καλλιέργειας βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	369,137	6	61,5229	2301132,14	0,0000
Within groups	0,000561454	21	0,0000267359		
Total	369,138	27			

Std. Error: 0,00258534

LSD: 0,00760354

ANOVA Table (μg P/g εδάφους στην περίπτωση καλλιέργειας αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	603,756	6	100,626	3927779,18	0,0000
Within groups	0,000538	21	0,000025619		
Total	603,756	27			

Std. Error: 0,00253076

LSD: 0,00744304

ANOVA Table (μg P/g εδάφους χωρίς καλλιέργεια φυτού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	509,92	6	98,486714	761408,20	0,0000
Within groups	0,00014011	21	0,0000066719		
Total	590,92	27			

Std. Error: 0,0012915

LSD: 0,00379834

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη μείωση της διαθέσιμης ποσότητας του φωσφόρου στο έδαφος λόγω παρουσίας των πρόσθετων υλικών βελτίωσης.

ANOVA Table (mg P/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	124,664	4	31,16630160	622,10	0,0000
Within groups	0,0000155	15	0,00000103333		
Total	124,664	19			

Std. Error: 0,000508265

LSD: 0,00153208

ANOVA Table (mg P/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	44,2132	4	11,0533	3935423,32	0,0000
Within groups	0,00004213	15	0,00000280867		
Total	44,2132	19			

Std. Error: 0,000837954

LSD: 0,00252587

ANOVA Table (mg P/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	466,272	4	116,56872	462535,57	0,0000
Within groups	0,00002413	15	0,00000160867		
Total	466,272	19			

Std. Error: 0,000634166**LSD:** 0,00191159**ANOVA Table (mg P/g πρόσθετου υλικού χωρίς καλλιέργεια φυτού)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	361,967	4	90,491836	196738,67	0,0000
Within groups	0,0000375	15	0,0000025		
Total	361,967	19			

Std. Error: 0,000634166**LSD:** 0,00191159**ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΔΜΙΟΥ**

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής του πειράματος καδμίου.

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	271,714	6	45,2857	31,70	0,0000
Within groups	30,0	21	1,42857		
Total	301,714	27			

Std. Error: 0,597614**LSD:** 1,7576

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	131,429	6	21,9048	15,34	0,0000
Within groups	29,98	21	1,42762		
Total	161,409	27			
Std. Error: 0,597415					
LSD: 1,75701					

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	481,429	6	80,2381	25,53	0,0000
Within groups	66,00	21	3,14286		
Total	547,429	27			
Std. Error: 0,886405					
LSD: 2,60694					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΡΙΖΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	129,429	6	21,5714	8,88	0,0000
Within groups	51,0	21	2,42857		
Total	180,429	27			
Std. Error: 0,779194					
LSD: 2,29163					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	60,8571	6	10,1429	6,66	0,0000
Within groups	32,0	21	1,52381		
Total	92,8571	27			
Std. Error: 0,617213					
LSD: 1,81524					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	426,0	6	71,0	17,75	0,0000
Within groups	84,0	21	4,0		
Total	510,0	27			
Std. Error: 1,0					
LSD: 2,94102					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	235,714	6	39,2857	34,38	0,0000
Within groups	24,0	21	1,14286		
Total	259,714	27			
Std. Error: 0,534522					
LSD: 1,57204					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	20230,9	6	3371,81	1685,90	0,0000
Within groups	42,0	21	2,0		
Total	20272,9	27			

Std. Error: 0,707107

LSD: 2,07962

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	9391,71	6	1565,29	1429,17	0,0000
Within groups	23,0	21	1,09524		
Total	9414,71	27			

Std. Error: 0,523268

LSD: 1,53894

ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,697143	6	0,11619	41,91	0,0000
Within groups	0,058214	21	0,0027721		
Total	0,755357	27			

Std. Error: 0,0263253

LSD: 0,0774235

ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	5,22617	6	0,871029	11,89	0,0000
Within groups	1,53805	21	0,0732406		
Total	6,76423	27			
Std. Error: 0,135315					
LSD: 0,397965					

ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	92,7543	6	15,459	412,29	0,0000
Within groups	0,7874	21	0,0374952		
Total	93,5417	27			
Std. Error: 0,0968184					
LSD: 0,284745					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,027216	6	0,04536	915,92	0,0000
Within groups	0,000104	21	0,00000495238		
Total	0,02732	27			
Std. Error: 0,0011127					
LSD: 0,00327247					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,195866	6	0,0326444	146,87	0,0000
Within groups	0,0046675	21	0,000222262		
Total	0,200534	27			

Std. Error: 0,00745423**LSD:** 0,0219231**ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,331252	6	0,0552087	290,30	0,0000
Within groups	0,00399375	21	0,000190179		
Total	0,335246	27			

Std. Error: 0,00689526**LSD:** 0,0202791

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του καδμίου στους ιστούς των φυτών.

ANOVA Table (μg Cd/g ξηρού βάρους φυτών σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	231628,0	5	46325,5	67367,36	0,0000
Within groups	12,3778	18	0,687656		
Total	231640,0	23			

Std. Error: 0,414625**LSD:** 1,23192

ANOVA Table (μg Cd/g ξηρού βάρους φυτών βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	5777,25	5	1155,45	46320,96	0,0000
Within groups	0,449	18	0,0249444		
Total	5777,7	23			

Std. Error: 0,789691**LSD:** 0,23463**ANOVA Table (μg Cd/g ξηρού βάρους φυτών αραβοσίτου)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	271,833	5	54,3666	56895,24	0,0000
Within groups	0,0172	18	0,000955556		
Total	271,85	23			

Std. Error: 0,015456**LSD:** 0,0459223

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος.

ANOVA Table (μg Cd/g εδάφους με καλλιέργεια σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	2,37713	5	0,475427	1860,37	0,0000
Within groups	0,0046	18	0,000255556		
Total	2,38173	23			

Std. Error: 0,00799305**LSD:** 0,0237486

ANOVA Table (μg Cd/g εδάφους με καλλιέργεια βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,73973	5	0,347947	7927,90	0,0000
Within groups	0,00079	18	0,0000438889		
Total	1,74052	23			

Std. Error: 0,00331243**LSD:** 0,00984177**ANOVA Table (μg Cd/g εδάφους με καλλιέργεια αραβόσιτου)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	3,8308	5	0,76616	137908,80	0,0000
Within groups	0,0001	18	0,00000555556		
Total	3,8309	23			

Std. Error: 0,00117851**LSD:** 0,00350154**ANOVA Table (μg Cd/g εδάφους χωρίς φυτό)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	7,77613	5	1,55523	12639,83	0,0000
Within groups	0,00221475	18	0,000123042		
Total	7,77834	23			

Std. Error: 0,00554621**LSD:** 0,0164787

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στο ποσό του Cd που προσροφήθηκε ανά g πρόσθετου υλικού βελτίωσης του εδάφους.

ANOVA Table (mg Cd/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,28129	4	0,320323	2068,82	0,0000
Within groups	0,0023225	15	0,000154833		
Total	1,28361	19			

Std. Error: 0,0062216

LSD: 0,018754

ANOVA Table (mg Cd/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια βαμβακιού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,959409	4	0,239852	1951,61	0,0000
Within groups	0,0018435	15	0,0001229		
Total	0,961253	19			

Std. Error: 0,00554301

LSD: 0,0167085

ANOVA Table (mg Cd/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,98605	4	0,496513	8494,67	0,0000
Within groups	0,00087675	15	0,00005845		
Total	1,98693	19			

Std. Error: 0,00382263

LSD: 0,0115227

ANOVA Table (mg Cd/g πρόσθετου υλικού σε έδαφος χωρίς φυτό)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	4,56298	4	1,14075	26264,29	0,0000
Within groups	0,0006515	15	0,0000434333		
Total	4,56363	19			

Std. Error: 0,0032952

LSD: 0,00993282

ΠΕΙΡΑΜΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής του πειράματος μολύβδου.

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	173,714	6	28,9524	7,90	0,0000
Within groups	77,0	21	3,66667		
Total	250,714	27			

Std. Error: 0,957427

LSD: 2,81582

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	114,00	6	19,0	5,96	0,0000
Within groups	67,0	21	3,19048		
Total	181,0	27			

Std. Error: 0,893095

LSD: 2,62661

ANOVA Table (ΥΨΟΣ ΦΥΤΩΝ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	274,857	6	45,8095	9,52	0,0000
Within groups	101,0	21	4,80952		
Total	375,857	27			
Std. Error: 1,09653					
LSD: 3,22493					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	71,7143	6	11,9524	11,41	0,0000
Within groups	22,0	21	1,04762		
Total	93,7143	27			
Std. Error: 0,511766					
LSD: 1,50512					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	60,8571	6	10,1429	5,20	0,0000
Within groups	41,0	21	1,95238		
Total	101,857	27			
Std. Error: 0,698638					
LSD: 2,05471					

ANOVA Table (ΜΗΚΟΣ ΠΙΖΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	307,714	6	51,2857	5,47	0,0015
Within groups	197,0	21	9,38095		
Total	504,714	27			
Std. Error: 1,53142					
LSD: 4,50393					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	160,409	6	26,7349	16,78	0,0000
Within groups	33,4575	21	1,59321		
Total	193,867	27			
Std. Error: 0,631113					
LSD: 1,85612					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	12973,7	6	2162,29	613,62	0,0000
Within groups	74,0	21	3,52381		
Total	13047,7	27			
Std. Error: 0,938591					
LSD: 2,76042					

ANOVA Table (ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΥΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)**Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	10862,9	6	1810,48	500,26	0,0000
Within groups	76,0	21	3,61905		
Total	10938,9	27			

Std. Error: 0,95119**LSD:** 2,79747**ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,635148	6	0,105858	111,05	0,0000
Within groups	0,0200188	21	0,000953274		
Total	0,655167	27			

Std. Error: 0,0154376**LSD:** 0,0454023**ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	5,91954	6	0,98659	43,56	0,0000
Within groups	0,475666	21	0,0226507		
Total	6,39521	27			

Std. Error: 0,0752508**LSD:** 0,221315

ANOVA Table (ΧΛΩΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	30,1143	6	5,01905	35,21	0,0000
Within groups	2,9934	21	0,142543		
Total	33,1077	27			
Std. Error: 0,188774					
LSD: 0,55519					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,00298471	6	0,000497452	189,94	0,0000
Within groups	0,000055	21	0,0000026190		
Total	0,00303971	27			
Std. Error: 0,000809174					
LSD: 0,0023798					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,0746214	6	0,0124369	46,02	0,0000
Within groups	0,005675	21	0,000270238		
Total	0,0802964	27			
Std. Error: 0,00821946					
LSD: 0,0241736					

ANOVA Table (ΞΗΡΟ ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,655693	6	0,109282	524,55	0,0000
Within groups	0,004375	21	0,000208333		
Total	0,660068	27			

Std. Error: 0,00721688**LSD:** 0,021225

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του μολύβδου στους ιστούς των φυτών.

ANOVA Table (μg Pb/g ξηρού βάρους σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	263611,0	5	52722,2	3732,72	0,0000
Within groups	254,238	18	14,1243		
Total	263865,0	23			

Std. Error: 1,87912**LSD:** 5,58316**ANOVA Table (μg Pb/g ξηρού βάρους βαμβακιού)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	5278,94	5	1055,79	461,96	0,0000
Within groups	41,1382	18	2,28545		
Total	5320,07	23			

Std. Error: 0,755886**LSD:** 2,24586

ANOVA Table (μg Pb/g ξηρού βάρους αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	16865,6	5	3373,12	13690,40	0,0000
Within groups	4,43495	18	0,246386		
Total	16870,1	23			

Std. Error: 0,248186**LSD:** 0,737401

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος.

ANOVA Table (μg Pb/Kg εδάφους στην καλλιέργεια σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	117,729	5	23,5459	255431,96	0,0000
Within groups	0,00165925	18	0,0000921806		
Total	117,731	23			

Std. Error: 0,00480054**LSD:** 0,0142632**ANOVA Table (μg Pb/Kg εδάφους στην καλλιέργεια βαμβακιού)**

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	61,0316	5	12,2063	1021925,22	0,0000
Within groups	0,000215	18	0,0000119444		
Total	61,0319	23			

Std. Error: 0,00172804**LSD:** 0,00513427

ANOVA Table (μg Pb/Kg εδάφους στην καλλιέργεια αραβοσίτου)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	51,9077	5	10,3815	105173,83	0,0000
Within groups	0,00177675	18	0,0000987083		
Total	51,9094	23			

Std. Error: 0,0049676

LSD: 0,0147595

ANOVA Table (μg Pb/Kg εδάφους χωρίς φυτό)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	37,9197	5	7,58393	2303979,99	0,0000
Within groups	0,00005925	18	0,00000329167		
Total	37,9197	23			

Std. Error: 0,000907148

LSD: 0,00269528

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του Pb ανά g πρόσθετου υλικού.

ANOVA Table (mg Pb/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια σιταριού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	130,721	4	32,6802	1332073,07	0,0000
Within groups	0,000368	15	0,0000245333		
Total	130,721	19			

Std. Error: 0,00247656

LSD: 0,00746516

ANOVA Table (mg Pb/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια βαμβακιού)**Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	32,7429	4	8,18573	593168,75	0,0000
Within groups	0,000207	15	0,0000138		
Total	32,7431	19			

Std. Error: 0,00185742**LSD:** 0,00559887**ANOVA Table (mg Pb/g πρόσθετου υλικού στην καλλιέργεια αραβοσίτου)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	42,573	4	10,6433	67030,06	0,0000
Within groups	0,00238175	15	0,000158783		
Total	42,5754	19			

Std. Error: 0,00630046**LSD:** 0,0189917**ANOVA Table (mg Pb/g πρόσθετου υλικού, σε έδαφος χωρίς φυτό)****Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	72,3012	4	18,0753	51597,02	0,0000
Within groups	0,00525475	15	0,000350317		
Total	72,3064	19			

Std. Error: 0,00935837**LSD:** 0,0282092

ΕΠΙΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΔΜΙΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής του πειράματος καδμίου.

ANOVA Table (ύψος φυτών)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	735,729	8	91,9661	355,74	0,0000
Within groups	6,98	27	0,258519		
Total	742,709	35			

Std. Error: 0,254224

LSD: 0,737689

ANOVA Table (μήκος ρίζας)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	467,19	8	58,3988	150,17	0,0000
Within groups	10,5	27	0,388889		
Total	477,69	35			

Std. Error: 0,311805

LSD: 0,904774

ANOVA Table (χλωρό βάρος)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	3,39553	8	0,424441	1067,18	0,0000
Within groups	0,0107385	27	0,000397722		
Total	3,40627	35			

Std. Error: 0,00997149

LSD: 0,0289346

ANOVA Table (ξηρό βάρος)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,057427	8	0,00177825	797,58	0,0000
Within groups	0,000243	27	0,000009		
Total	0,057669	35			

Std. Error: 0,0015

LSD: 0,0043526

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του καδμίου στους ιστούς των φυτών.

ANOVA Table (μg Cd/g ξηρού βάρους φυτού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	569912,0	5	113982,0	368454,47	0,0000
Within groups	5,56835	18	0,309353		
Total	569918,0	23			

Std. Error: 0,278097

LSD: 0,826272

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του Cd στο έδαφος.

ANOVA Table (μg Cd/g εδάφους)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	733,664	9	81,5182	316,58	0,0000
Within groups	7,725	30	0,2575		
Total	741,389	39			

Std. Error: 0,253722

LSD: 0,732805

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του Cd ανά g πρόσθετου υλικού.

ANOVA Table (μg Cd/g πρόσθετου υλικού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,02698E7	7	1,46712E6	261,94	0,0000
Within groups	134425,0	24	5601,03		
Total	1,04043E7	31			

Std. Error: 37,42

LSD: 109,221

ΠΕΙΡΑΜΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής του πειράματος μολύβδου.

ANOVA Table (ύψος φυτών)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	832,32	8	104,04	632,68	0,0000
Within groups	4,44	27	0,164444		
Total	836,76	35			

Std. Error: 0,202759

LSD: 0,588352

ANOVA Table (μήκος ρίζας)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	516,196	8	64,5244	422,85	0,0000
Within groups	4,12	27	0,152593		
Total	520,316	35			
Std. Error: 0,195316					
LSD: 0,566753					

ANOVA Table (χλωρό βάρος)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	3,17815	8	0,397269	560,12	0,0000
Within groups	0,01915	27	0,000709259		
Total	3,1973	35			
Std. Error: 0,013316					
LSD: 0,0386394					

ANOVA Table (ξηρό βάρος φυτών)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	0,0564889	8	0,0070611	76,26	0,0000
Within groups	0,0025	27	0,0000925926		
Total	0,0589889	35			
Std. Error: 0,00481125					
LSD: 0,013961					

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του μολύβδου στους ιστούς των φυτών.

ANOVA Table (μg Pb/g ξηρού βάρους φυτού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,81015E7	5	3,62031E6	111088,43	0,0000
Within groups	586,61	18	32,5894		
Total	1,81021E7	23			

Std. Error: 2,85436

LSD: 8,48075

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του Pb στο έδαφος.

ANOVA Table (μg Pb/g εδάφους)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,66564E6	9	185071,0	1139,92	0,0000
Within groups	4870,63	30	162,354		
Total	1,67051E6	39			

Std. Error: 6,37091

LSD: 18,4006

Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης δεδομένων που αναφέρονται στη συγκέντρωση του Pb ανά g πρόσθετου υλικού.

ANOVA Table (μg Pb/g πρόσθετου υλικού)

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	p-Value
Between groups	1,76428E10	7	2,5204E9	651,10	0,0000
Within groups	9,29039E7	24	3,871E6		
Total	1,77357E10	31			

Std. Error: 983,742

LSD: 2871,35