



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

**Μελέτη της συμπεριφοράς ορισμένων εδαφικών συστατικών στην πρόσληψη
τριθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΤΟΒΑΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, Καθηγητής Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας

ΒΟΛΟΣ, 2025

«Μελέτη της συμπεριφοράς ορισμένων εδαφικών συστατικών στην πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού»

“Study of the behavior of some soil components in the uptake of trivalent chromium by spinach”

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

1. Αντωνιάδης Βασίλειος (Επιβλέπων), Καθηγητής Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

2. Πετρόπουλος Σπυρίδων (μέλος), Καθηγητής Λαχανοκομίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

3. Γιαννούλης Κυριάκος (μέλος), Επίκουρος Καθηγητής Γεωργίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Υπεύθυνη Δήλωση

«Βεβαιώνω ότι είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε σύμφωνα με τον Κανονισμό Εκπόνησης Πτυχιακής Εργασίας του ΤΓΦΠΑΠ.

Υπογραφή

Ντόβας Αθανάσιος

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη και τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Καθηγητή του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τον ευχαριστώ βαθύτατα τόσο για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα όσο και για τη συνεχή του καθοδήγηση και αμέριστη υποστήριξη σε κάθε στάδιο της εργασίας μου.

Οφείλω να ευχαριστήσω επίσης, κ. Αικατερίνη Μόλλα, Διδάκτορα του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, για τη σημαντική βοήθεια και στήριξή της τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους όσο και στη συγγραφή της εργασίας.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω από καρδιάς τους φίλους μου, που στάθηκαν δίπλα μου με την υποστήριξη και την ενθάρρυνσή τους καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος, νιώθω βαθιά ευγνωμοσύνη προς την οικογένειά μου και τους γονείς μου για την αμέριστη αγάπη τους, την ηθική συμπαράσταση και την οικονομική στήριξή τους, όχι μόνο κατά την εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας, αλλά και σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Υπεύθυνη Δήλωση	ii
Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	vi
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Βαρέα Μέταλλα.....	1
1.1.1. Προέλευση βαρέων μετάλλων	1
1.1.2. Κινητικότητα των βαρέων μετάλλων.....	2
1.1.3. Βαρέα μέταλλα και ανθρώπινος οργανισμός	3
1.2. Χρώμιο	3
1.2.1. Γενικά.....	3
1.2.2. Χρώμιο και Όρια για την προστασία του περιβάλλοντος	4
1.2.3. Χρήσεις του χρωμίου.....	4
1.3. Τρισθενές χρώμιο	5
1.4. Βελτιωτικά Εδάφους	5
1.4.1. Ζεόλιθος.....	5
1.4.1.1. Γενικά.....	5
1.4.1.2. Χρήσεις του ζεόλιθου στην γεωργία.....	6
1.4.2. Γκαιτίτης	8
1.5. Σπανάκι (<i>Spinacia Oleracea</i>)	9
1.5.1. Γεωγραφική εξάπλωση.....	9
1.5.2. Θρεπτική αξία.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
1.5.3. Βοτανικά χαρακτηριστικά	9
1.5.4. Κλιματικές και εδαφικές απαιτήσεις.....	10
1.5.5. Σπορά – Καλλιέργεια - Συγκομιδή	10
1.5.6. Αποθήκευση.....	10
1.5.7. Χρήσεις.....	10
1.6. Σκοπός Εργασίας.....	10

Κεφάλαιο 2. Υλικά και Μέθοδοι	11
2.1. Έδαφος – Αναλύσεις	11
2.2. Κοπριά	12
2.3. Βελτιωτικά Υλικά	12
2.3.1. Ζεόλιθος	12
2.3.2. Γκαιτίτης	12
2.3.3. Σύστημα Z-GY	13
2.4. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκήπιο	14
2.5. Μετρήσεις	15
2.6. Στατιστική επεξεργασία	16
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα – Συζήτηση	16
3.1. Αναλύσεις Εδάφους και κοπριάς	16
3.2. Αποτελέσματα της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος και το ξηρό βάρος του σπανακιού	17
3.3. Αποτελέσματα του DTPA-Τρισθενούς και ολικού χρωμίου στις διάφορες μεταχειρίσεις	19
3.4. Συντελεστής μεταφοράς T_c στις διάφορες μεταχειρίσεις	22
4. Συμπεράσματα	23
Βιβλιογραφία	24
Ξενόγλωσση	24
Ελληνική	30
Διαδικτυακή	31
Παραρτήματα	32
Παράρτημα Ι	32
Παράρτημα ΙΙ	34

Περίληψη

Η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στην μελέτη της προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, με σκοπό την αξιοποίησή τους για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως βελτιωτικά υλικά ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου (Z-GY). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μεταξύ το 2011 στο θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, χρησιμοποιώντας έδαφος που συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου στο Βελεστίνο. Η έρευνα επικεντρώθηκε στην αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των βελτιωτικών υλικών και της χωνεμένης κοπριάς στην κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού.

Συνολικά, το πείραμα περιλάμβανε 10 διαφορετικές μεταχειρίσεις, εκ των οποίων οι 5 περιείχαν κοπριά και οι 5 όχι. Σε 6 από αυτές προστέθηκαν βελτιωτικά υλικά. Κάθε μεταχείριση είχε 4 επαναλήψεις, ενώ στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 40 φυτοδοχεία χωρητικότητας 4 kg. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η θερμοκρασία στο θερμοκήπιο κυμάνθηκε μεταξύ 25-35°C. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πακέτο Statgraphics Plus 8.1, χρησιμοποιώντας το *LSD test* για επίπεδο σημαντικότητας 95% ($p < 0.05$).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα βελτιωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα δεν είχαν θετική επίδραση τα αγρονομικά χαρακτηριστικά των φυτών του σπανακιού (ξηρό βάρος και ύψος) σε όλες τις μεταχειρίσεις, είτε με κοπριά είτε χωρίς. Μεταξύ των βελτιωτικών που δοκιμάστηκαν, το σύστημα Z-GY σε συνδυασμό με την προσθήκη κοπριάς φαίνεται να αποτελεί την πιο αποτελεσματική επιλογή για την απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού.

Λέξεις κλειδιά: τρισθενές χρώμιο, ζεόλιθος, γκαιτίτης, σπανάκι, προσρόφηση

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1. Βαρέα Μέταλλα

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» αναφέρεται σε μια ευρεία κατηγορία μεταλλικών και μεταλλοειδών στοιχείων που διαθέτουν σημαντικές βιολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Ένας σύγχρονος όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα βαρέα μέταλλα με έμφαση στις επιβλαβείς τους επιπτώσεις είναι τα «εν δυνάμει τοξικά στοιχεία» (Potentially Toxic Elements – PTE) (Pourret and Hursthouse 2019). Αυτή η ονομασία αντικατοπτρίζει την ικανότητα αυτών των στοιχείων να προκαλούν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη χημική τους μορφή. Βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται εκείνα τα μέταλλα των οποίων η ατομική πυκνότητα υπερβαίνει τα 5 g/cm³ (Zhang et al. 2019). Πρόκειται για στοιχεία που, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να είναι τοξικά και επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς (Antoniadis et al. 2019). Τα βαρέα μέταλλα που θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβή τόσο για τη γεωργία όσο και για την ανθρώπινη υγεία περιλαμβάνουν το αρσενικό, το κάδμιο, τον μόλυβδο, το χρώμιο, το θάλλιο, το ουράνιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και το αργίλιο. Επιπλέον, μέταλλα όπως ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn), αν και απαραίτητα για τη ζωή, μπορεί να γίνουν τοξικά όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος, προκαλώντας αρνητικές επιπτώσεις στα φυτά (Behlil et al. 2023, Triassi et al. 2023, Hu et al. 2024).

1.1.1. Προέλευση βαρέων μετάλλων

Η παρουσία βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στο έδαφος οφείλεται σε διάφορες πηγές, με τις σημαντικότερες από αυτές να περιλαμβάνουν (Alloway 2013):

- Τη γεωχημική σύσταση του γήινου φλοιού.
- Την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων.
- Τη χρήση γεωργικών εισροών, όπως λιπάσματα, παρασιτοκτόνα, μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα.
- Την εναπόθεση ιλύος από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων.
- Τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές.

- Την πλήρη ή ατελή καύση τόσο φυσικών (ορυκτών) όσο και συνθετικών καυσίμων.
- Τη δραστηριότητα χημικών βιομηχανιών, καθώς και βιομηχανιών επιμετάλλωσης και παραγωγής χρωμάτων.
- Την ανεξέλεγκτη απόρριψη αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και σκουπιδιών.
- Τη χρήση πυρομαχικών σε στρατιωτικές ασκήσεις ή εμπόλεμες ζώνες.
- Την εκδήλωση φυσικών φαινομένων, όπως ηφαιστειακές εκρήξεις, καθώς και πυρηνικά ατυχήματα και άλλες καταστροφές.

1.1.2. Κινητικότητα των βαρέων μετάλλων

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος επηρεάζεται σημαντικά από τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Ειδικότερα, παράγοντες όπως η δομή του εδάφους, το pH, η περιεκτικότητα σε άργιλο, οργανική ύλη και ανθρακικά άλατα, καθώς και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) και οι συνθήκες οξειδοαναγωγής, διαμορφώνουν την κινητικότητά τους (Golía et al. 2015). Σε όξινα εδάφη (χαμηλό pH), τα περισσότερα βαρέα μέταλλα είναι πιο διαλυτά και ως εκ τούτου πιο κινητικά. Σε αλκαλικά εδάφη (υψηλό pH), σχηματίζουν δυσδιάλυτες ενώσεις και καθίστανται λιγότερο διαθέσιμα (Kicińska et al. 2020, Pikuła and Stepień 2021).. Τα βαρέα μέταλλα προσροφώνται στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών και των οργανικών ουσιών, περιορίζοντας τη μετακίνησή τους. Τα οργανικά σύμπλοκα μπορούν να επηρεάσουν τη διαλυτότητα και τη βιοδιαθεσιμότητά τους (Pikuła and Stepień 2021). Υπό αναγωγικές συνθήκες, π.χ. σε πλημμυρισμένα εδάφη, ορισμένα βαρέα μέταλλα μπορεί να μειωθούν και να γίνουν πιο κινητικά ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες, μπορεί να σχηματίσουν αδιάλυτα οξείδια ή υδροξείδια, μειώνοντας τη μεταφορά τους (Bourg and Loch 1995).

Η αυξημένη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες, καθώς αυξάνει τον κίνδυνο ρύπανσης των υπόγειων υδάτων και εισόδου αυτών των στοιχείων στην τροφική αλυσίδα μέσω των φυτών (Antoniadis et al. 2019).

Τα βαρέα μέταλλα ανάλογα με το pH (Παπαδέλης 2009) διακρίνονται σε ευκίνητα, μετρίως ευκίνητα και σε ακίνητα. Σε pH από 4,2 έως 6,6, ευκίνητα θεωρούνται το

κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, μετρίως ευκίνητα είναι το αρσενικό, το βηρύλλιο και το χρώμιο και ακίνητα είναι ο χαλκός, ο μόλυβδος και το σελήνιο. Σε ένα εύρος pH 6,7 – 8,8 ευκίνητα θεωρούνται το αρσενικό και το χρώμιο, μετρίως ευκίνητα το βηρύλλιο, το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο ψευδάργυρος και τέλος ακίνητα θεωρούνται ο χαλκός, ο μόλυβδος και το νικέλιο.

1.1.3. Βαρέα μέταλλα και ανθρώπινος οργανισμός

Τα βαρέα μέταλλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μπορούν να γίνουν εξαιρετικά τοξικά για ορισμένους οργανισμούς όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε αυτά εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος των ρύπων, ο τρόπος διείσδυσής τους στον ανθρώπινο οργανισμό (κατάποση, εισπνοή, δερματική επαφή), καθώς και η ευαισθησία του εκτεθειμένου ατόμου (Zahra et al. 2015, Jomona et al. 2025). Η παρατεταμένη ή υπερβολική έκθεση σε βαρέα μέταλλα μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση σοβαρών παθήσεων, όπως αναπνευστικές διαταραχές, καρκινογένεση, ηπατικές δυσλειτουργίες, νευρολογικές ασθένειες (π.χ. νόσος Parkinson, σκλήρυνση κατά πλάκας), νεφρικές βλάβες, καθώς και καρδιαγγειακές και αναπαραγωγικές διαταραχές. Η σταδιακή συσσώρευσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό με την πάροδο του χρόνου μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, φτάνοντας σε ακραίες περιπτώσεις ακόμη και σε θανάσιμες συνέπειες (Mahurpawar 2015, Genchi et al. 2020, Zhang et al. 2020).

1.2. Χρώμιο

1.2.1. Γενικά

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24, που αντιστοιχεί στον αριθμό πρωτονίων στον πυρήνα του. Πρόκειται για ένα σκληρό, αργυρόλευκο μέταλλο με ελαφριά κυανή απόχρωση και ιδιαίτερα υψηλό σημείο τήξης, το οποίο ανέρχεται στους 1860°C. Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη "χρώμα", λόγω της ποικιλίας αποχρώσεων που εμφανίζουν τα άλατά του, είτε σε στερεή μορφή είτε σε διαλύματα (Verger et al. 2018).

Στη φύση, το χρώμιο απαντάται κυρίως σε μορφή ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου, καθώς και ως μεταλλικό χρώμιο (Cr-O). Ως χημικό στοιχείο, διαθέτει πολλαπλά σθένη, σχηματίζοντας ιοντικές μορφές όπως -2, +5 και +6. Ωστόσο, αυτές οι μορφές εμψυσικές μορφές», καθώς προκύπτουν από μετατροπές και είναι συνήθως ασταθείς, τείνοντας να μετασχηματίζονται σε πιο σταθερές ενώσεις με

συγκεκριμένο ρυθμό. Οι διαφορετικές αυτές μορφές του χρωμίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο χημικό και τεχνικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων τους (Jomona et al. 2025).

1.2.2. Χρώμιο και Όρια για την προστασία του περιβάλλοντος

Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EE, το ανώτατο επιτρεπτό όριο για τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό έχει οριστεί στα 50 $\mu\text{g/L}$ (Chrysoschoou et al. 2018). Ωστόσο, δεν έχει καθοριστεί συγκεκριμένο όριο αποκλειστικά για το εξασθενές χρώμιο (Vaioroulou and Gikas 2020). Αντίθετα, στις Ηνωμένες Πολιτείες, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) έχει θεσπίσει ως μέγιστο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 $\mu\text{g/L}$, εκτιμώντας πως αυτή η συγκέντρωση θεωρείται ασφαλής για την ανθρώπινη υγεία. Στην Ελλάδα, η Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726 καθορίζει τα επιτρεπτά όρια εκπομπών ολικού χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα σε υδάτινους αποδέκτες. Οι επιτρεπτές συγκεντρώσεις ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του αποδέκτη και κυμαίνονται από 0,6 έως 3 $\mu\text{g/L}$.

1.2.3. Χρήσεις του χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο με σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω της σκληρότητάς του, της αντοχής του στη διάβρωση και των μοναδικών χημικών του ιδιοτήτων. Αξιοποιείται κυρίως στη βυρσοδεψία για την επεξεργασία και το φινίρισμα δερμάτων, στην παραγωγή πυρίμαχου χάλυβα, στη σύνθεση γεωτρητικών ιλύων και καθαριστικών διαλυμάτων για ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην κατασκευή καταλυτών, καθώς και στην παραγωγή χρωμικού οξέος και εξειδικευμένων χημικών ενώσεων. Οι ενώσεις του χρωμίου βρίσκουν επίσης εφαρμογή στη μεταλλουργία, στα συστήματα ψύξης νερού των βιομηχανιών και, μέχρι πρόσφατα, στη συντήρηση ξύλινων κατασκευών. Όλες αυτές οι βιομηχανικές δραστηριότητες έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση των επιπέδων χρωμίου (Cr) στο περιβάλλον. Ιδιαίτερα, οι βιομηχανίες δέρματος και βυρσοδεψίας αποτελούν τις κύριες πηγές ρύπανσης με χρώμιο στη βιόσφαιρα. Παρά τις πολυάριθμες προσπάθειες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη βελτίωση της ποιότητας των αποβλήτων τους, ο κίνδυνος μόλυνσης εξακολουθεί να υφίσταται (Ertani et al. 2017).

1.3. Τρισθενές χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο (Cr^{3+}) είναι η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου σε φυσικές συνθήκες. Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ιδιαίτερα σε ουδέτερα ή αλκαλικά περιβάλλοντα, καθώς σχηματίζει αδιάλυτα υδροξείδια και σύμπλοκα (Li et al. 2014).

Το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό και τα θηλαστικά, καθώς συμμετέχει στη ρύθμιση του μεταβολισμού της γλυκόζης και της ινσουλίνης (Ertani et al. 2017, Ray and Jankar 2022). Η έλλειψη του μπορεί να προκαλέσει διάφορες καρδιακές καταστάσεις, ανωμαλίες στο μεταβολισμό και διαβήτη (Ertani et al. 2017). Περιλαμβάνεται σε συμπληρώματα διατροφής λόγω του ρόλου του στη διατήρηση φυσιολογικών επιπέδων σακχάρου στο αίμα. Ο παράγοντας GTF, σε συνδυασμό με την ινσουλίνη, συμβάλλει στη ρύθμιση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα (Munir et al. 2022). Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη ανέρχεται στα 50 μg , ενώ δόσεις έως 200 μg θεωρούνται ασφαλείς για την υγεία (Ertani et al. 2017). Το χρώμιο προσλαμβάνεται κυρίως μέσω της διατροφής και του πόσιμου νερού. Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψη Cr^{3+} ενδέχεται να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, όπως η εμφάνιση δερματικών ερεθισμών και εξανθημάτων (Pokhrel and Pokhre 2022).

Το τρισθενές χρώμιο απαντάται σε πληθώρα τροφίμων, όπως τα φρέσκα λαχανικά, τα φρούτα, το κρέας, η μαγιά και οι σπόροι (Cefalu and Hu 2004). Ωστόσο, η περιεκτικότητά του στα τρόφιμα μπορεί να μεταβληθεί λόγω των μεθόδων επεξεργασίας, αποθήκευσης και προετοιμασίας τους. Για παράδειγμα, η αποθήκευση τροφίμων σε δοχεία από χάλυβα ή σε κονσέρβες μπορεί να αυξήσει τη συγκέντρωση του χρωμίου (Guarneri et al. 2017).

1.4. Βελτιωτικά Εδάφους

1.4.1. Ζεόλιθος

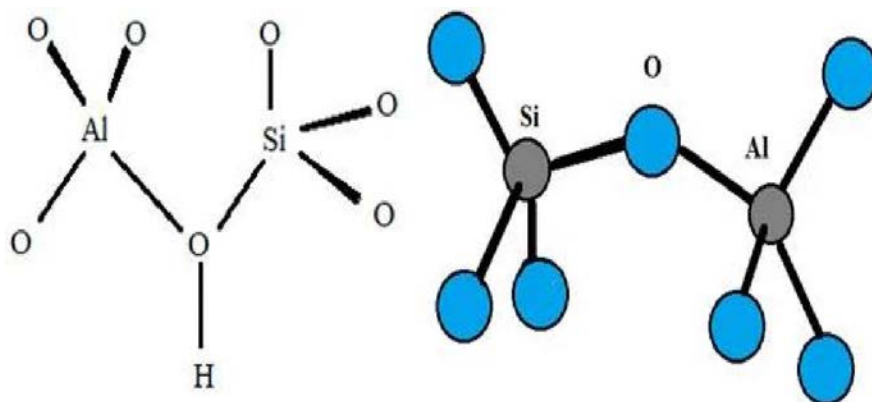
1.4.1.1. Γενικά

Ο όρος «φυσικός ζεόλιθος» αναφέρεται σε ένα πέτρωμα που αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Σουηδό μεταλλειολόγο Cronstedt, ο οποίος ονόμασε το πέτρωμα χρησιμοποιώντας τις

ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή «πέτρες που βράζουν». Η ονομασία προέκυψε από την παρατήρησή του ότι, όταν το συγκεκριμένο ορυκτό θερμαίνεται, εκπέμπει ατμό και αναταράσσεται, χωρίς ωστόσο να μεταβάλλεται η κρυσταλλική του δομή (Jacobs et al. 2001).

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στην κατηγορία των πυριτικών ορυκτών (SiO_2) και έχουν τον γενικό χημικό τύπο: $\text{M}_x\text{D}_y[\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{(n-(x+2y))}\text{O}_{2n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$, όπου M μπορεί να είναι κάλιο (K) ή νάτριο (Na), ενώ D μπορεί να είναι ασβέστιο (Ca) ή μαγνήσιο (Mg). Η σύστασή τους περιλαμβάνει έως 68% πυρίτιο, έως 11% αργίλιο, έως 4% κάλιο, και έως 1% ασβέστιο, με μικρότερες ποσότητες άλλων στοιχείων. Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια εκτεταμένη ομάδα ορυκτών με σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές. Στη δομή τους περιέχονται επίσης μαγνήσιο, σίδηρος και μαγγάνιο υπό μορφή οξειδίων (de Magalhães 2022, Kordala and Wyszowski 2024).

Οι ζεόλιθοι φέρουν αρνητικό φορτίο, γεγονός που τους επιτρέπει να προσελκύουν και να συγκρατούν κατιόντα στο εσωτερικό τους. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ζεόλιθων είναι η ύπαρξη μικροπόρων, με διάμετρο που κυμαίνεται από 0,3 έως 1,0 nm και όγκο μικροπόρων μεταξύ 0,10 και 0,35 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Kulprathipanja 2010, Lima et al. 2019).



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση τετραέδρων πυριτίου και αλουμινίου στη δομή του ζεόλιθου (Khaleque et al. 2020).

1.4.1.2. Χρήσεις του ζεόλιθου στην γεωργία

Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται εκτενώς σε διάφορους τομείς, όπως η βιομηχανία, η οικοδομή, η περιβαλλοντική προστασία, οι ιχθυοκαλλιέργειες, η γεωργία, η κτηνοτροφία και η ιατρική (Bandura et al. 2022).

Η κύρια χρήση των φυσικών ζεόλιθων παγκοσμίως αφορά τη γεωργία. Ωστόσο, στον αγροτικό τομέα, αξιοποιούνται κυρίως στην κτηνοτροφία, είτε ως υλικό για στρωμή είτε ως πρόσθετο στις ζωοτροφές, ενώ περίπου το 30% της συνολικής ποσότητας χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό (Szatanik-Kloc et al. 2021).

Οι ζεόλιθοι συγκαταλέγονται μεταξύ των πλέον διαδεδομένων φυσικών ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των εδαφών (Szatanik-Kloc et al. 2021). Χάρη στην παρουσία μεγάλων πόρων στη δομή τους, μπορούν να συγκρατούν το νερό (Ramesh et al. 2011). Έτσι, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, συμβάλλουν στην αύξηση της αποδοτικότητας χρήσης του νερού (WUE) ενισχύοντας την ικανότητα συγκράτησής του (WHC) στο έδαφος (Mondal et al. 2021). Οι ζεόλιθοι συμβάλλουν επίσης στη βελτίωση του ρυθμού διήθησης και της κορεσμένης υδραυλικής αγωγιμότητας, ενισχύουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), καθώς και τη συγκράτηση νερού και τον αερισμό του εδάφους (Polat et al. 2004, Nakhli et al. 2017).

Η προσθήκη ζεόλιθου μπορεί επίσης να ενισχύσει τη συγκράτηση θρεπτικών στοιχείων (Belviso 2020) και να συμβάλει στη ρύθμιση του pH του εδάφους, περιορίζοντας την ανάγκη για προσθήκη ασβέστη. Χάρη στις μοναδικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι ζεόλιθοι απελευθερώνουν θρεπτικά συστατικά σταδιακά, βελτιώνοντας τόσο την παραγωγικότητα όσο και την αποδοτικότητα των λιπασμάτων, μειώνοντας τις απώλειες και περιορίζοντας έτσι τη ρύπανση του περιβάλλοντος (Campisi et al. 2016). Η προσθήκη ζεόλιθων συμβάλλει στη μείωση της έντασης της νιτροποίησης, περιορίζοντας έτσι τον κίνδυνο έκπλυσης νιτρικών στα υπόγεια ύδατα (Torma et al. 2014). Έχει διαπιστωθεί ότι οι ζεόλιθοι εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή ικανότητα προσρόφησης των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) (Aiyuk et al. 2004). Η παρουσία των μικροσκοπικών πόρων στη δομή του κρυσταλλικού τους πλέγματος, επιτρέπει την εύκολη προσρόφηση των κατιόντων αμμωνίου. Αυτό τα καθιστά μη διαθέσιμα για τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στη διαδικασία της νιτροποίησης, αποτρέποντας έτσι τη μετατροπή τους σε νιτρικά (NO_3^+).

Η ικανότητα των ζεόλιθων να ανταλλάσσουν ιόντα, σε συνδυασμό με την υψηλή απορροφητική τους ικανότητα, τους επιτρέπει να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εφαρμογή των φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων, επιτρέποντας την πιο αποτελεσματική και ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους (Cataldo et al. 2021). Μια επιπλέον εφαρμογή των ζεόλιθων στη γεωργία είναι η αξιοποίησή τους ως

φυτοπροστατευτικά μέσα, συμβάλλοντας στην καταπολέμηση παρασίτων και μυκητολογικών ασθενειών (Calzarano et al. 2020).

Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να δεσμεύουν και να συγκρατούν θετικά φορτισμένα ιόντα, αντικαθιστώντας τα με άλλα ιόντα από το περιβάλλον τους. Λόγω αυτής της ιδιότητας, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση κατιονικών ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδος, κάδμιο, χαλκός, ψευδάργυρος), από υδατικά διαλύματα και εδάφη. Οι ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύσουν αυτά τα μέταλλα μέσω φυσικών και χημικών μηχανισμών, μειώνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά τους και τον κίνδυνο ρύπανσης του περιβάλλοντος (Tashauoei et al. 2010, Sun et al. 2014, Belviso 2020).

1.4.2. Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης Ονομάστηκε προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλοσόφου Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832) (Μόλλα 2012).

Ο γκαιτίτης αποτελεί το πιο διαδεδομένο οξείδιο του σιδήρου στα εδάφη (Schwertmann and Cornell, 2000). Διαθέτει αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή λάμψη. Ο γκαιτίτης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση κατιόντων που είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Όταν η συγκέντρωση αυτών των κατιόντων στο έδαφος είναι υψηλή, μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευσή τους στα φυτά. Έχει αποδειχθεί ότι ο γκαιτίτης συμβάλλει στον έλεγχο της διαθεσιμότητας τόσο των τοξικών ανιόντων όσο και των κατιόντων στα φυτά (Zhang et al. 2020, Rao et al. 2021).

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του γκαιτίτη είναι η επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά του ως προς την προσρόφηση ιόντων. Σε όξινο περιβάλλον (χαμηλό pH), όπου υπάρχει περίσσεια ιόντων H^+ στο διάλυμα, οι υδροξυλιωμένες ομάδες $-OH$ που βρίσκονται στις θραυστιγενείς ακμές του ορυκτού προσλαμβάνουν επιπλέον ιόντα H^+ , αποκτώντας θετικό φορτίο. Αντίθετα, σε αλκαλικό περιβάλλον (υψηλό pH), όπου τα ιόντα H^+ είναι λιγότερα, ο γκαιτίτης αποδεσμεύει H^+ από τις υδροξυλιωμένες ομάδες του, (Kosmulski et al. 2003).

1.5. Σπανάκι (*Spinacia Oleracea*)

1.5.1. Γεωγραφική εξάπλωση

Το σπανάκι (*Spinacia oleracea* L.) είναι ένα κηπευτικό φυτό που κατατάσσεται στα φυλλώδη λαχανικά, τα οποία καλλιεργούνται τόσο για το φύλλωμά τους όσο και για τους τρυφερούς βλαστούς τους, που καταναλώνονται ως τροφή (Σάββας 2016).

Το κέντρο διασποράς του σπανακιού εντοπίζεται στην κεντρική Ασία, με πιθανή προέλευση την Περσία. Το φυτό έχει καταγραφεί αποκλειστικά ως καλλιεργούμενο, και η καλλιέργειά του εκτιμάται ότι ξεκίνησε κατά την περίοδο της ελληνικής και ρωμαϊκής κυριαρχίας. Το σπανάκι πιστεύεται ότι προέρχεται από το άγριο βρώσιμο φυτό *Spinacia tetrandia* L., που απαντάται στο Νεπάλ. Το 647 μ.Χ., μεταφέρθηκε από το Νεπάλ στην Κίνα, όπου έγινε γνωστό ως "περσικό πράσινο". Τον 11ο αιώνα, οι Μαυριτανοί της Βόρειας Αφρικής το εισήγαγαν στην Ισπανία. Μέχρι τον Μεσαίωνα, η καλλιέργειά του είχε επεκταθεί σε όλη την Ευρώπη, με την Αγγλία να το αποκαλεί "ισπανικό λαχανικό". Μόλις τον 15ο αιώνα, το σπανάκι καθιερώθηκε ως βασικό στοιχείο της μεσογειακής διατροφής (Ferreira et al. 2018, Ribera et al. 2021).

Στην Ασία παράγεται το 94,9% της παγκόσμιας παραγωγής σπανακιού, με την Κίνα να παράγει ετησίως περισσότερους από 22,1 εκατομμύρια τόνους σπανακιού, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 85% της παγκόσμιας παραγωγής (Han et al. 2023). Στην Ελλάδα, η καλλιέργεια σπανακιού είναι σημαντική και θα μπορούσε να υποστηρίξει αξιόλογες εξαγωγές κατά τη διάρκεια του χειμώνα προς τις βορειότερες ευρωπαϊκές χώρες, λόγω της εξαιρετικής ποιότητάς του. Η υψηλή ποιότητα του ελληνικού σπανακιού αποδίδεται στις ευνοϊκές συνθήκες καλλιέργειας, που περιλαμβάνουν άφθονη ηλιοφάνεια και ήπιες θερμοκρασίες (Ολύμπιος 2019).

1.5.2. Βοτανικά χαρακτηριστικά

Η ρίζα του σπανακιού εκτείνεται σε βάθος 45 έως 60 εκατοστών, καθιστώντας το επιπολαιόριζο φυτό. Πρόκειται για ένα ετήσιο φυτό που μπορεί να φτάσει σε ύψος έως 30 cm, με κοντό βλαστό που, καθώς αναπτύσσεται, φέρει το ανθικό στέλεχος και τα φύλλα. Τα μεγαλύτερα φύλλα βρίσκονται στη βάση του φυτού και είναι απλά, διατεταγμένα σπειροειδώς, σχηματίζοντας ροζέτα. Επιπλέον, τα φύλλα του διακρίνονται για το στενό και αιχμηρό σχήμα τους, τη λεία άκρη, το πάχος, το πλατύ και τρυφερό φύλλωμα, καθώς και το βαθύ πράσινο χρώμα τους. (Σάββας 2016).

Ο βιολογικός κύκλος του σπανακιού περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Το πρώτο αφορά την ανάπτυξη των φύλλων και έχει σύντομη διάρκεια, περίπου 35-40 ημέρες.

Το δεύτερο στάδιο είναι το αναπαραγωγικό, το οποίο δεν επιδιώκεται κατά την παραγωγή και εμπορία των φύλλων, αλλά είναι επιθυμητό για τη σποροπαραγωγή. Για τον λόγο αυτό, η συγκομιδή των φύλλων του σπανακιού πραγματοποιείται κατά το στάδιο της ροζέτας, όταν το φυτό βρίσκεται στο βέλτιστο στάδιο ανάπτυξης για κατανάλωση (Σάββας 2016).

1.5.3. Κλιματικές και εδαφικές απαιτήσεις

Το σπανάκι είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στον παγετό, καθώς μπορεί να αντέξει θερμοκρασίες έως και -9°C κατά το βλαστικό του στάδιο, χωρίς να υφίσταται σημαντικές ζημιές (Ολύμπιος 2019). Η ανάπτυξή του είναι δυνατή ακόμα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, γύρω στους $7-12^{\circ}\text{C}$, ενώ το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών για την ανάπτυξή του κυμαίνεται μεταξύ $18-30^{\circ}\text{C}$.

1.5.4. Σπορά – Καλλιέργεια - Συγκομιδή

Το σπανάκι πολλαπλασιάζεται μόνο με σπόρο και η σπορά γίνεται απευθείας στο χωράφι. Στην Ελλάδα, η σπορά του σπανακιού συνήθως πραγματοποιείται από τα μέσα του καλοκαιριού έως το φθινόπωρο, ώστε η συγκομιδή να γίνει το φθινόπωρο, τον χειμώνα ή έως τα μέσα της άνοιξης. Στις εύκρατες περιοχές, η σπορά του σπανακιού πραγματοποιείται από τα τέλη καλοκαιριού έως τον χειμώνα και μπορεί να συνεχιστεί έως τις αρχές του επόμενου καλοκαιριού. Στις βορειότερες περιοχές, η σπορά γίνεται από τα τέλη της άνοιξης έως το καλοκαίρι, με συγκομιδή το φθινόπωρο. Σε περιπτώσεις καλλιέργειας σε θερμοκήπιο, η σπορά λαμβάνει χώρα κατά τους χειμερινούς μήνες, εφόσον δεν υπάρχει θέρμανση. Η ωρίμανση της καλλιέργειας ολοκληρώνεται μέσα σε 37 έως 70 ημέρες από τη σπορά (Ολύμπιος 2019; Χα και Πετρόπουλος 2014). Η ιδανική περίοδος συγκομιδής είναι όταν οι φυτικοί ιστοί έχουν απορροφήσει τη μέγιστη ποσότητα υγρασίας και βρίσκονται σε πλήρη σπαργή, διατηρώντας έτσι την καλύτερη ποιότητα (Σάββας 2016).

1.5.5. Αποθήκευση

Επειδή τα φυλλώδη λαχανικά διαθέτουν περιορισμένα θρεπτικά αποθέματα, ο χρόνος συντήρησής τους είναι μικρός και απαιτούνται ειδικές συνθήκες για τη μείωση των απωλειών λόγω αναπνοής (Σφακιωτάκης 2004).

1.5.6. Χρήσεις

Χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε ωμό είτε μαγειρεμένο (Murcia et al. 2020). **Σκοπός Εργασίας**

Τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγονται στους πιο επικίνδυνους περιβαλλοντικούς ρύπους, καθώς τόσο στη μεταλλική τους μορφή όσο και στις ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται, αλλά διατηρούνται στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Από τα περίπου 70 μέταλλα που χαρακτηρίζονται ως βαρέα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά. Παρότι τα περισσότερα θεωρούνται απαραίτητα ιχνοστοιχεία για την ανάπτυξη φυτών και ζώων σε μικρές ποσότητες, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν εξαιρετικά επικίνδυνα.

Για τον λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η εφαρμογή τεχνικών μείωσης της ρύπανσης των εδαφών από οργανικούς και ανόργανους ρύπους, στο μέτρο του δυνατού. Μια από τις πλέον φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικά προσιτές μεθόδους απορρύπανσης είναι η χρήση φυσικών προσροφητικών υλικών, όπως ο ζεόλιθος, ο γκαϊτίτης και συνδυασμοί αυτών.

Επομένως, ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας επικεντρώνεται στη διερεύνηση της ικανότητας ορισμένων βελτιωτικών υλικών να προσροφούν το τρισθενές χρώμιο στην καλλιέργεια του σπανακιού, σε εδάφη τόσο χωρίς όσο και με την προσθήκη κοπριάς.

Κεφάλαιο 2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1. Έδαφος – Αναλύσεις

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων συλλέχθηκε έδαφος από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο. Το έδαφος μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Π.Θ., αεροξηράνθηκε και διήλθε από κόσκινο των 2 mm. Ένα δείγμα από το κοσκινισμένο έδαφος χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των απαραίτητων εδαφικών αναλύσεων, οι οποίες ήταν: ο προσδιορισμός του εδαφικού pH: σε υδατικό διάλυμα με σχέση εδάφους 1:5 (Αλεξιάδης 1976), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) σε υδατικό διάλυμα με σχέση εδάφους 1:5 (Αλεξιάδης 1976), το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) με ασβεστόμετρο Bernard (Αλεξιάδης, 1976), τα ποσοστά άμμου, αργίλου και ιλύος με μέθοδο του πυκνομέτρου Βουγιούκου (Day 1965), η οργανική ουσία με την τροποποιημένη μέθοδο Walkley – Black (Walkley and Black 1934), η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) με τη μέθοδο κορεσμού των εδαφικών κolloειδών με νάτριο και στην συνέχεια αντικατάσταση του νατρίου με αμμώνιο (Αλεξιάδης 1976), το ολικό άζωτο με την μέθοδο κατά Kjeldahl (Bremner and Muvaney 1982), το ανταλλάξιμο κάλιο με την χρήση του εκχυλιστικού

διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N (Page 1982) και τέλος ο Εκχυλίσμος φώσφορος κατά Olsen με ανάπτυξη κυανού χρώματος (μέθοδος βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου) (Olsen et al. 1965). Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου προσδιορίστηκε με την χρήση της μεθόδου του βασιλικού Νερού (Aqua Regia) (Μίγμα $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ σε αναλογία 3:1).

2.2. Κοπριά

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε κοπριά η οποία συλλέχθηκε από την περιοχή της Αγίας Λάρισας. Η εφαρμογή της κοπριάς είχε σαν σκοπό την αύξηση της οργανικής ουσίας κατά 2%. Σε δείγμα της κοπριάς μετά την κατάλληλη επεξεργασία της προσδιορίστηκαν το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οργανική ουσία, το ολικό άζωτο και η ολική περιεκτικότητα της σε ψευδάργυρο (Zn), σε χαλκό (Cu), σε σίδηρο (Fe) και μαγγάνιο (Mn).

2.3. Βελτιωτικά Υλικά

2.3.1. Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος (κλινοπτινόλιθος) προμηθεύτηκε από την εταιρεία S&B Company (Ελλάδα). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του ζεόλιθου ήταν $235 \text{ cmol}_e\text{kg}^{-1}$, το ισοηλεκτρικό σημείο του 6,8 και η ειδική επιφάνεια $30,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.3.2. Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (FeOOH) παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Π.Θ. σύμφωνα με την μέθοδο των Schwertmann και Cornell (2000).

Για την παρασκευή του χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 5M KOH. Η σύνθεση του πραγματοποιήθηκε σε φιάλη πολυαιθυλενίου χωρητικότητας ενός λίτρου, όπου προστέθηκαν 50 mL από το διάλυμα 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 90 mL από το διάλυμα 5M KOH. Στη συνέχεια, η φιάλη συμπληρώθηκε με δισαπεσταγμένο νερό έως τον όγκο του ενός λίτρου και διατηρήθηκε σε θερμοκρασία 70°C για 60 ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το αρχικό καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετασχηματίστηκε σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, το ίζημα διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με δισαπεσταγμένο νερό. Το τελικό

στερεό τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 40°C για δύο ημέρες και στη συνέχεια αλέστηκε σε γουδί για ομογενοποίηση. Το τελικό προϊόν ήταν ένα λεπτόκοκκο υλικό με ωχροκίτρινη απόχρωση.



Εικόνα 2. Γκαϊτίτης (G)

2.3.3. Σύστημα Z-GY

Για την Παρασκευή του συστήματος ζεόλιθου - γκαϊτίτη κίτρινου (Z-GY) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδο των Ioannou et al. (2009).

Σε φιάλη πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 1 λίτρου προστέθηκαν 50 mL διαλύματος 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 90 mL διαλύματος 5M KOH. Ο όγκος του διαλύματος συμπληρώθηκε με δισαπεσταγμένο νερό έως το 1 λίτρο και η φιάλη τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 70°C για 60 ώρες. Μετά το πέρας αυτής της φάσης, αφαιρέθηκαν 100 mL από το καθαρό υπερκείμενο διάλυμα και προστέθηκαν 20 g ζεόλιθου. Η φιάλη διατηρήθηκε στην ίδια θερμοκρασία για ακόμη 100 ώρες. Στη συνέχεια, το περιεχόμενό της διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με δισαπεσταγμένο νερό έως ότου το διήθημα αποκτήσει πλήρη διαύγεια. Τέλος, το στερεό υλικό ξηράνθηκε σε πυριαντήριο στους 40°C για τρεις ημέρες και ακολούθησε ομογενοποίηση με γουδί, οδηγώντας στο σχηματισμό του συστήματος Z-GY, το οποίο παρουσίαζε κίτρινο χρώμα.



Εικόνα 3. Σύστημα Ζεόλιθου – Γκαιτίτη κίτρινου (Z-GY)

Στον γκαιτίτη και στο σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου μετρήθηκαν η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η ειδική επιφάνεια και το ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC). Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του γκαιτίτη και του συστήματος ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου ήταν 126 και 173,2 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$, αντίστοιχα. Η ειδική επιφάνεια του γκαιτίτη βρέθηκε να είναι 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ και του συστήματος ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου 140 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Τέλος, το ισοηλεκτρικό σημείο ήταν 9 για τον γκαιτίτη και 9,19 για το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου.

2.4. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκήπιο

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκηπιακές εγκαταστάσεις που βρίσκονται στο Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας από τον Απρίλιο του 2011 μέχρι τον Ιούνιο του 2011. Το τρισθενές χρώμιο που εφαρμόστηκε στα πειράματα είχε συγκέντρωση 100 mg Cr(III) L^{-1} υπό μορφή $\text{Cr(NO}_3)_3$. Τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και το σύστημα ζεόλιθου γκαιτίτη κίτρινου. Το πειραματικό περιλάμβανε 10 μεταχειρίσεις και κάθε μεταχείριση είχε 4 επαναλήψεις. Στις 5 από αυτές προστέθηκε κοπριά και στις υπόλοιπες 5 όχι. Οι μεταχειρίσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Μεταχειρίσεις με κοπριά:
 - a. Μάρτυρας (M) - Έδαφος με κοπριά (48.8 gr kg^{-1}) και φυτό σπανακιού
 - b. Μάρτυρας (M - CrIII) - Έδαφος με κοπριά (48.8 gr kg^{-1}), 100 mg Cr(III) L^{-1} και φυτό σπανακιού
 - c. Ζεόλιθος (Z) - Έδαφος με κοπριά (48.8 gr kg^{-1}), 1 g kg^{-1} εδάφους ζεόλιθου, 100 mg Cr(III) L^{-1} και φυτό σπανακιού

- d. Γκαϊτίτης (G) – Έδαφος με κοπριά (48.8 gr kg^{-1}), 0.2 g kg^{-1} εδάφους γκαϊτίτη, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού
 - e. Σύστημα ζεόλιθου - Γκαϊτίτη (Z-GY) – Έδαφος με κοπριά (48.8 gr kg^{-1}), 0.2 g kg^{-1} εδάφους του συστήματος ζεόλιθου – γκαϊτίτη κίτρινου, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού
2. Μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά:
- a. Μάρτυρας (M) - Έδαφος χωρίς κοπριά και φυτό σπανακιού
 - b. Μάρτυρας (M - CrIII) - Έδαφος χωρίς κοπριά, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού
 - c. Ζεόλιθος (Z) - Έδαφος χωρίς κοπριά, 1 g kg^{-1} εδάφους ζεόλιθου, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού
 - d. Γκαϊτίτης (G) – Έδαφος χωρίς κοπριά, 0.2 g kg^{-1} εδάφους γκαϊτίτη, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού
 - e. Σύστημα ζεόλιθου - Γκαϊτίτη (Z-GY) – Έδαφος χωρίς κοπριά, 0.2 g kg^{-1} εδάφους του συστήματος ζεόλιθου – γκαϊτίτη κίτρινου, $100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ και φυτό σπανακιού

Συνολικά στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 40 φυτοδοχεία. Η θερμοκρασία στο θερμοκήπιο σε όλη την διάρκεια του πειράματος κυμαινόταν μεταξύ $25 - 35^{\circ}\text{C}$. Το πειραματικό σχέδιο του πειράματος παρουσιάζεται στο Παράρτημα II.

Η σπορά του σπανακιού στα φυτοδοχεία πραγματοποιήθηκε στις 11/4/2011 και το βάθος σποράς των σπόρων ήταν επιφανειακό, περίπου 5 cm. Κάθε φυτοδοχείο περιείχε 4 kg εδάφους. Η εφαρμογή του τρισθενούς χρωμίου ανά φυτοδοχείο πραγματοποιήθηκε σε δύο δόσεις. Η πρώτη εφαρμόστηκε στις 23/4/2011 (50mL) και η δεύτερη στις 28/4/2011 (50mL). Η άρδευση των φυτών γινόταν περίπου κάθε δύο μέρες έτσι ώστε η υδατοικανότητα να διατηρείται στο 65%. Επιπλέον, στο κάτω μέρος των φυτοδοχείων τοποθετήθηκαν ειδικοί δίσκοι με σκοπό την διατήρηση των απαραίτητων συνθηκών υγρασίας. Η συγκομιδή των φυτών πραγματοποιήθηκε περίπου μετά από δύο μήνες στις 7/6/2011.

2.5. Μετρήσεις

Πριν την συγκομιδή των φυτών μετρήθηκε το ύψος των φυτών σε όλα τα φυτοδοχεία. Στην συνέχεια, τα φυτά συγκομίσθηκαν και μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας. Στα φυτικά δείγματα, μετά την κατάλληλη προετοιμασία τους που περιελάμβανε πλύσιμο, ξήρανση σε πυριαντήριο στους $65-70^{\circ}\text{C}$ και άλεση σε

ειδικό μύλο, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου με τη μέθοδο της ξηρής καύσης (Dry Ashing Procedure) (Jones and Case, 1990). Οι συγκεντρώσεις έγιναν με την βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300.

Ταυτόχρονα, κατά την συγκομιδή των φυτών πάρθηκε από όλα τις μεταχειρίσεις και όλες τις επαναλήψεις δείγμα εδάφους στο οποίο μετά την κατάλληλη επεξεργασία του προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του ολικού και του διαθέσιμου τρισθενούς χρωμίου. ενώ στο φυτό αναλύθηκε η περιεκτικότητα σε ολικό χρώμιο. Στα εδαφικά δείγματα η μέτρηση του ολικού έγινε κατόπιν πέψης των δειγμάτων σε βασιλικό νερό (aqua regia) (Μίγμα HCl – HNO₃ σε αναλογία 3:1). Για την μέτρηση του διαθέσιμου χρωμίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Lindsay and Norwell (1978), έγινε εκχύλιση με διάλυμα DTPA (διεθυλο-τριαιθανο-λαμίνη) σε pH 8.3. Οι μετρήσεις του ολικού και διαθέσιμου χρωμίου πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300.

2.6. Στατιστική επεξεργασία

Η ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πακέτο Statgraphics Plus 8.1, ακολουθώντας το LSD test για επίπεδο σημαντικότητας 95% ($p < 0.05$).

Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα – Συζήτηση

3.1. Αναλύσεις Εδάφους και κοπριάς

Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες του εδάφους και της κοπριάς παρουσιάζονται στους πίνακες 1 και 2, αντίστοιχα. Όσο αφορά το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αμμοαργιλοπηλώδες, με pH 8.82, 9,6% ανθρακικό ασβέστιο και οργανική ουσία 2,3%. Η κοπριά που εφαρμόστηκε στο πείραμα είχε pH 8.32 και 41% οργανική ουσία.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους

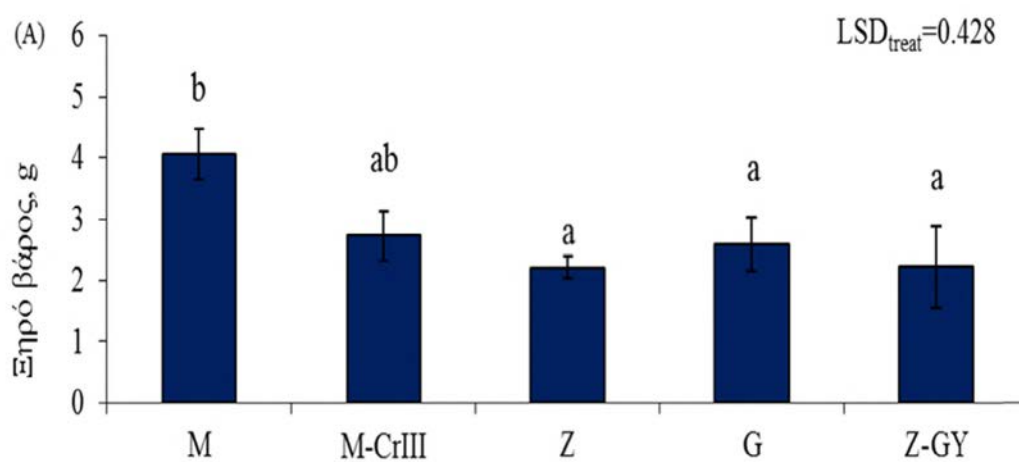
CEC ^a	E.C. ^b	pH	CaCO ₃	Οργανική ουσία	N	Olsen P	Ανταλλάξιμο K	Ολικό Cr (aqua regia)	Μηχανική σύσταση		
cmol _c kg ⁻¹	μS cm ⁻¹		%			mg kg ⁻¹			% άμμου	% αργίλου	% ιλύος
									54	30	16

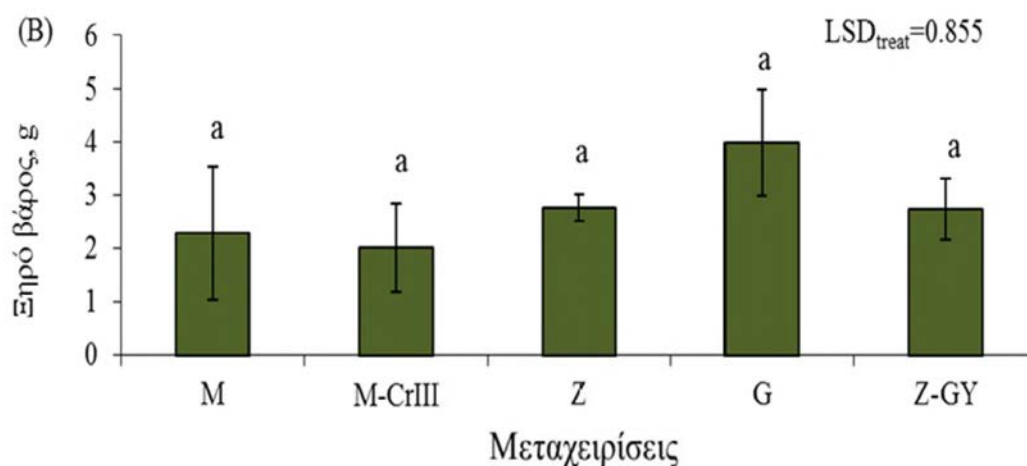
30.5	175	8.82	9.6	2.3	0.22	8	150.1	219	Λμμοαργιλοπηλώδες
------	-----	------	-----	-----	------	---	-------	-----	-------------------

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες της χρησιμοποιούμενης κοπριάς

E.C.	pH	N	Οργανική ουσία	Βασίλικό νερό (Aqua regia)			
				Zn	Cu	Fe	Mn
$\mu\text{S cm}^{-1}$		%		mg kg^{-1}			
3.550,0	8.32	2.142	41	247	48	6.593,0	1.401,0

3.2. Αποτελέσματα της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος και το ξηρό βάρος του σπανακιού

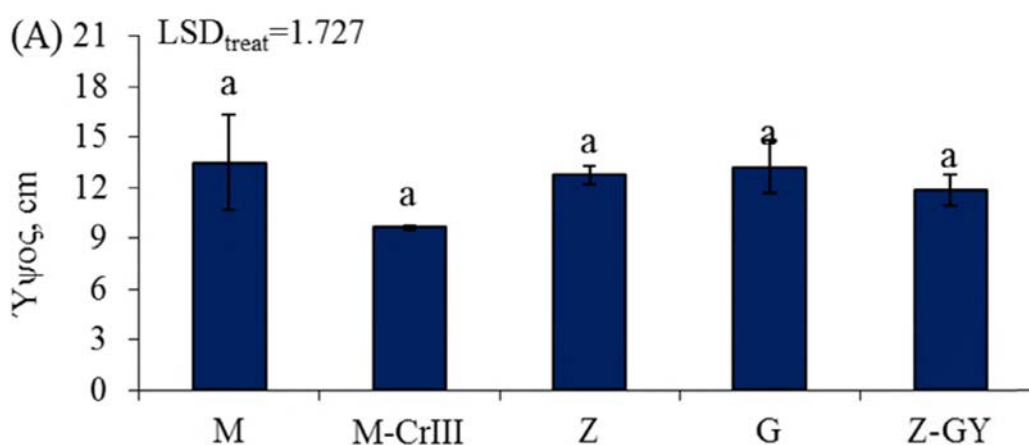


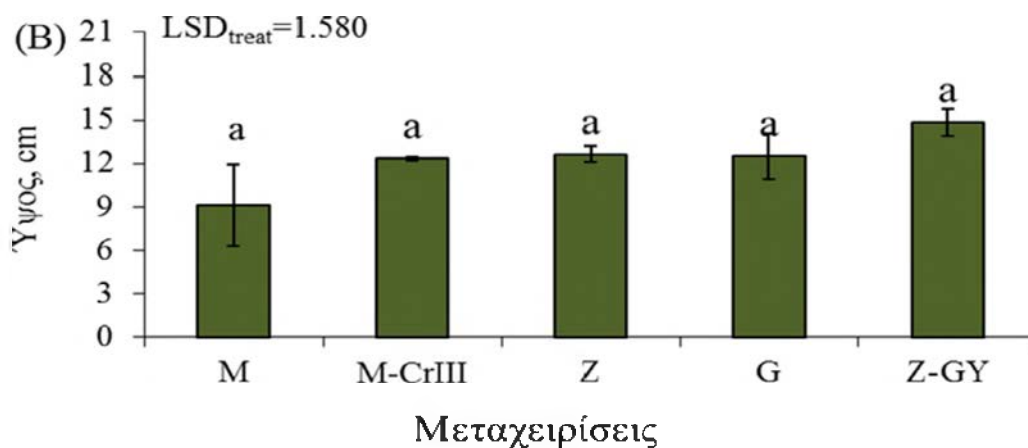


Διάγραμμα 1. Ξηρό βάρος φυτών: (Α) σε μεταχειρίσεις χωρίς και (Β) με κοπριά.

Από το διάγραμμα 1 φαίνεται ότι μεταξύ των δύο μαρτύρων (Μ και Μ-CrIII), είτε με προσθήκη κοπριάς είτε χωρίς, δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική διαφορά, παρά το γεγονός ότι η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου μείωσε το ξηρό βάρος των φυτών. Στα φυτοδοχεία στα οποία δεν προστέθηκε κοπριά αλλά προστέθηκε ζεόλιθος ή γκαιτίτης ή το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου, κανένα από τα βελτιωτικά δεν αύξησε το ξηρό βάρος του σπανακιού σε σύγκριση με τους δύο μάρτυρες.

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των μεταχειρίσεων στις οποίες δεν εφαρμόστηκε κοπριά, στα φυτοδοχεία με κοπριά, τα βελτιωτικά είχαν θετική επίδραση στην αύξηση του ξηρού βάρους. Μάλιστα από τα τρία βελτιωτικά την μεγαλύτερη αύξηση προκάλεσε η προσθήκη του γκαιτίτη (Διάγραμμα 1B).

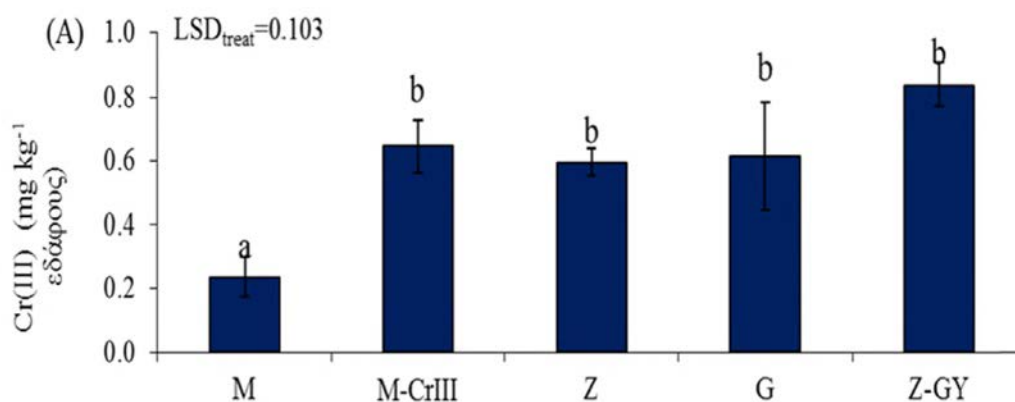


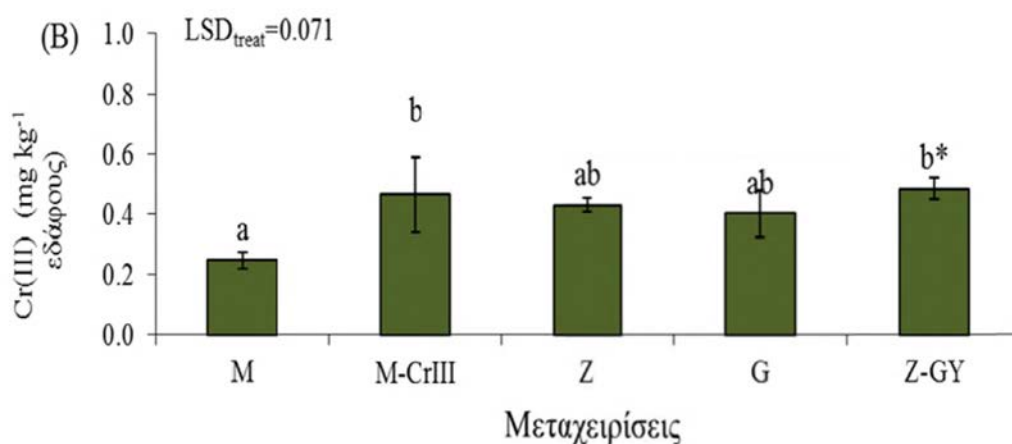


Διάγραμμα 2. Ύψος φυτών: (Α) σε μεταχειρίσεις χωρίς και (Β) με κοπριά.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 2 η χρήση των βελτιωτικών αύξησε το ύψος των φυτών του σπανακιού και στις μεταχειρίσεις με κοπριά και σε αυτές χωρίς. Η στατιστική ανάλυση δεν έδειξε να υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων αυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα M – CrIII. Επιπρόσθετα, από το διάγραμμα 2Α και Β προκύπτει ότι τα βελτιωτικά που προκάλεσαν την μεγαλύτερη αύξηση του ύψους των φυτών ήταν ο γκαϊτίτης στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά και το σύστημα ζεόλιθου – γκαϊτίτη κίτρινου στα φυτοδοχεία με κοπριά.

3.3. Αποτελέσματα του DTPA-Τρισθενούς και ολικού χρωμίου στις διάφορες μεταχειρίσεις





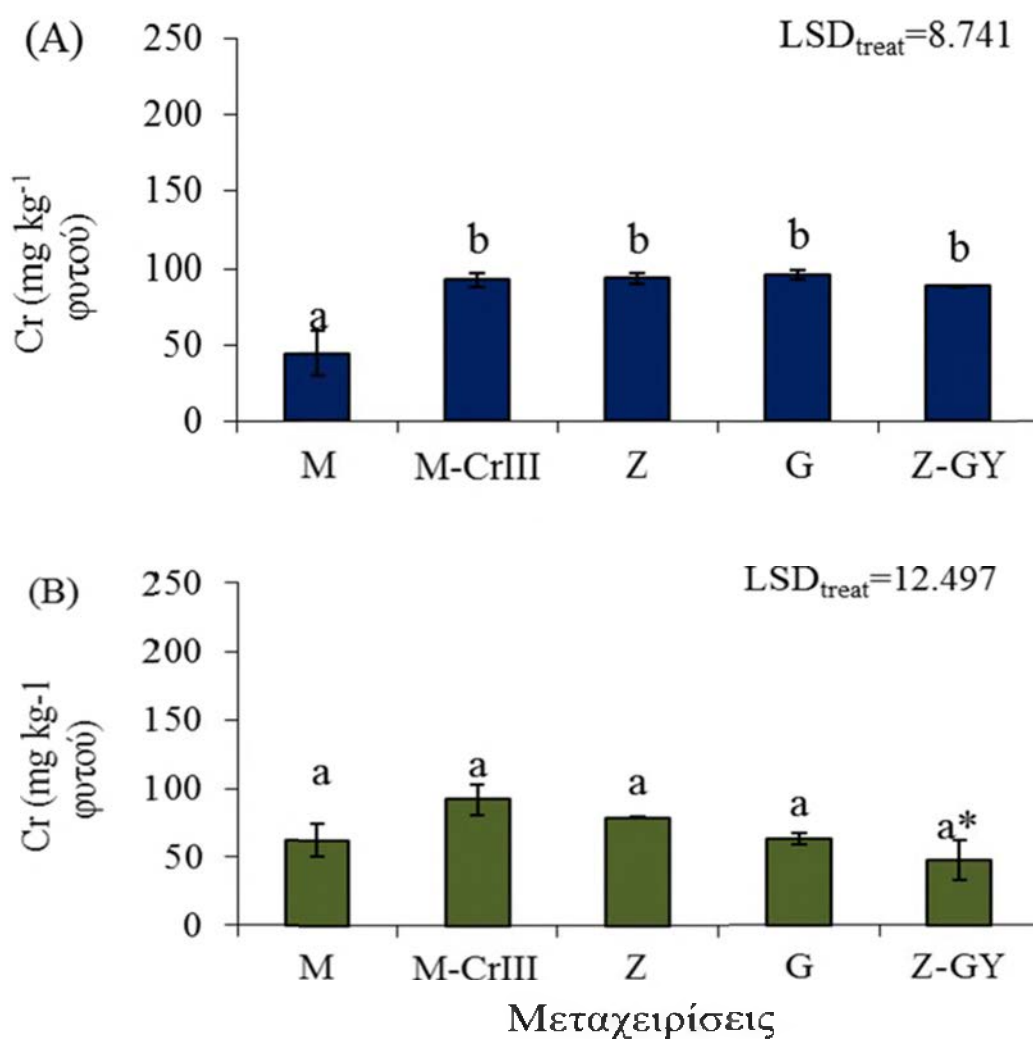
Διάγραμμα 3. DTPA-Τρισθενές χρώμιο εδάφους: (Α) σε μεταχειρίσεις χωρίς και (Β) με κοπριά. * Υποδηλώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων με και χωρίς κοπριά.

Από το διάγραμμα 3(Α) φαίνεται ότι η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου χωρίς την παρουσία της κοπριάς στον μάρτυρα M-CrIII προκάλεσε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος (με DTPA) σε σύγκριση με τον μάρτυρα M και μάλιστα η διαφορά αυτήν ήταν στατιστικά σημαντική. Επιπρόσθετα, τα βελτιωτικά αύξησαν τα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα M.

Όσο αφορά τις μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε και κοπριά, η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου (M-CrIII) οδήγησε σε αύξηση του ανταλλάξιμου τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος σε σχέση με τον μάρτυρα M. Επιπλέον, ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης μείωσαν τα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος συγκριτικά με τον μάρτυρα M-CrIII, αλλά χωρίς να παρατηρηθεί στατιστικά σημαντική διαφορά.

Τέλος, αν συγκριθούν οι μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου με και χωρίς κοπριά, η περιεκτικότητα του τρισθενούς χρωμίου ήταν στατιστικά σημαντικά χαμηλότερη στα φυτοδοχεία με κοπριά σε σχέση με εκείνα χωρίς κοπριά.

Αξιοσημείωτο είναι ότι παρά το γεγονός ότι εφαρμόστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου (100 mg kg⁻¹), η αύξηση του DTPA – CrIII ήταν ελάχιστη, παραμένοντας σε χαμηλά επίπεδα (κάτω του 1 mg kg⁻¹). Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το χρώμιο είναι ένα στοιχείο με χαμηλή κινητικότητα. Αυτή η ιδιότητα εξηγεί επίσης την απουσία σημαντικών διαφοροποιήσεων μεταξύ των διαφορετικών μεταχειρίσεων, καθώς και τη μη αξιοσημείωτη επίδραση της προσθήκης κοπριάς.



Διάγραμμα 4. Ολικό χρώμιο (CrIII + CrVI) φυτών: (A) σε μεταχειρίσεις χωρίς και (B) με κοπριά. * Υποδηλώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων με και χωρίς κοπριά.

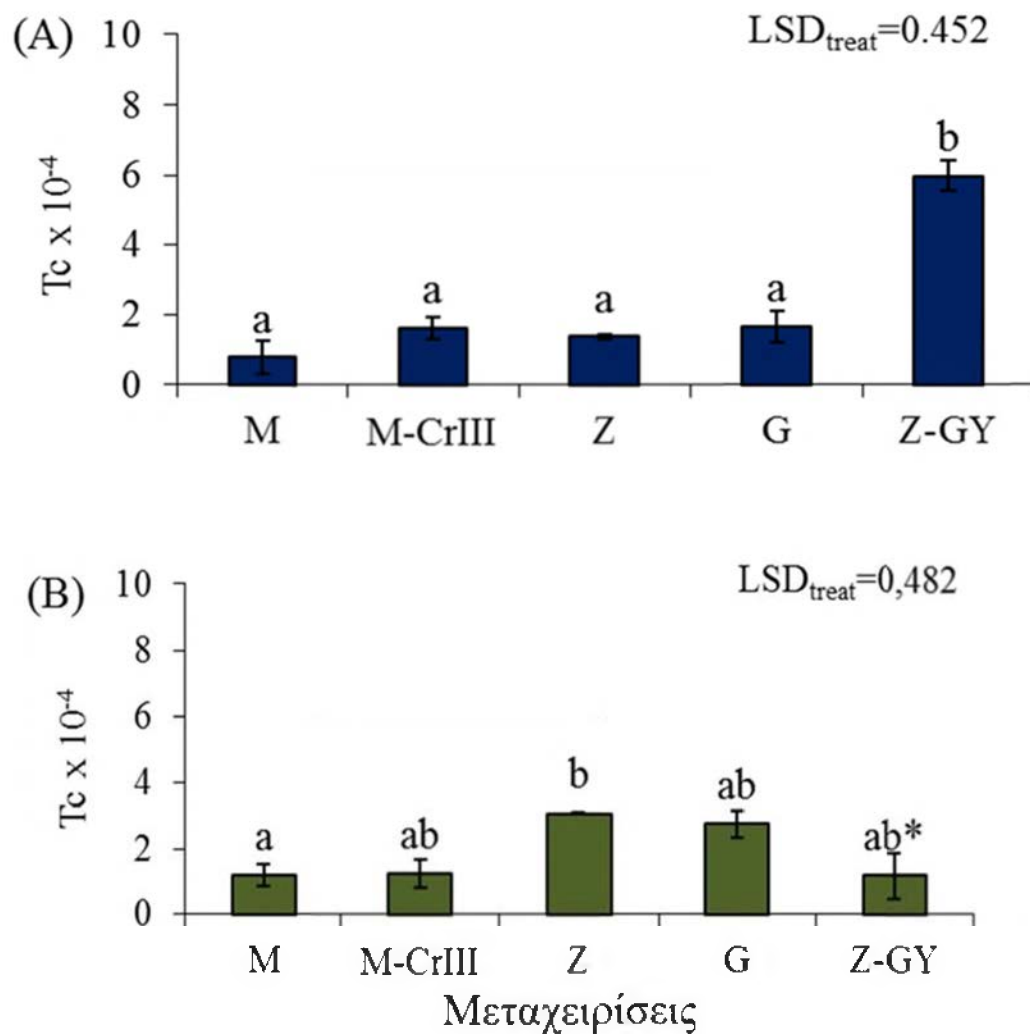
Η προσθήκη των βελτιωτικών στις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά δεν συνέβαλαν στη μείωση της μεταφοράς του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό, συγκριτικά με τον μάρτυρα M – CrIII (Διάγραμμα 4A).

Απο το διάγραμμα 4(B) φαίνεται ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και βελτιωτικών οδήγησε μείωση της μεταφοράς του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό, σε σύγκριση με τους δύο μάρτυρες M και M-CrIII. Η μείωση όμως αυτήν δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Το βελτιωτικό που προκάλεσε την μεγαλύτερη μείωση ήταν το σύστημα ζεόλιθου – γκαιίτη κίτρινου.

Επιπρόσθετα, αν συγκριθούν οι μεταχειρίσεις με και χωρίς κοπριά, διαπιστώνεται ότι στα φυτοδοχεία όπου εφαρμόστηκαν το τρισθενές χρώμιο και το βελτιωτικό

ζεόλιθου – γκαϊτίτη κίτρινου, η μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερη όταν ενσωματώθηκε κοπριά, σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά.

3.4. Συντελεστής μεταφοράς Tc στις διάφορες μεταχειρίσεις



Διάγραμμα 5. Συντελεστής μεταφοράς: (Α) σε μεταχειρίσεις χωρίς και (Β) με κοπριά. * Υποδηλώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων με και χωρίς κοπριά.

Ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) στην μεταχείριση στην οποία προστέθηκε το σύστημα ζεόλιθου – γκαϊτίτη κίτρινου ήταν υψηλότερος αν συγκριθεί με τις άλλες μεταχειρίσεις. Μάλιστα η αύξηση αυτήν ήταν στατιστικά σημαντική όχι μόνο σε

σύγκριση με τους δύο μάρτυρες αλλά και με τα άλλα δύο βελτιωτικά (Διάγραμμα 5Α).

Από το διάγραμμα 5(B) προκύπτει ότι ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) ήταν αυξημένος στην μεταχείριση στην όπου προστέθηκε κοπριά, τρισθενές χρώμιο και ζεόλιθος, σε σύγκριση με τον μάρτυρα Μ. η μικρότερη τιμή του συντελεστή μεταφοράς διαπιστώθηκε στα φυτοδοχεία στα οποία εφαρμόστηκε το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινι.

Οι Bolan et al. (2003) ανέφεραν ότι η προσθήκη κοπριάς αύξησε τη μεταφορά του Cr κατά 332% όταν εφαρμόστηκαν 600 mg Cr kg⁻¹ και 50 g kg⁻¹ οργανικός άνθρακας. Σε σύγκριση, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν αύξηση κατά 114% με την εφαρμογή 100 mg Cr kg⁻¹ και 7 g kg⁻¹ οργανικού άνθρακα. Αυτή η διαφορά πιθανότατα αποδίδεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση χρωμίου και οργανικού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε στο έδαφος. Επιπλέον, οι πολύ χαμηλές τιμές του συντελεστή μεταφοράς (Tc) επιβεβαιώνουν τη σχετικά περιορισμένη κινητικότητα του τρισθενούς χρωμίου, καθώς η μεταφορά του από το έδαφος προς το φυτό ήταν ιδιαίτερα αργή, παρά τις υψηλές συνολικές συγκεντρώσεις (εκατοντάδες mg kg⁻¹).

Οι Ying-Ping et al. (2011) βρήκαν ότι ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) του Cr στο κανάλι λυμάτων ήταν περίπου 0.09 για το σέλινο, 0.16 για το μαρούλι και 0.17 για το κινέζικο λάχανο. Αντίθετα, στην παρούσα μελέτη, οι τιμές Tc ήταν σημαντικά υψηλότερες, φτάνοντας το 4.12 χωρίς κοπριά και το 4.09 με κοπριά. Αυτό υποδηλώνει ότι το σπανάκι έχει μεγαλύτερη ικανότητα πρόσληψης χρωμίου σε σχέση με άλλα λαχανικά. Ωστόσο, η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί και στις διαφορετικές εδαφικές συνθήκες, καθώς στη μελέτη των Ying-ping et al. το pH του εδάφους ήταν 6.86 και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (IAK) 14.3 cmolc kg⁻¹, ενώ στην παρούσα έρευνα οι αντίστοιχες τιμές ήταν υψηλότερες (pH = 8.82 και IAK = 30.5 cmolc kg⁻¹).

4. Συμπεράσματα

Από την παρούσα πτυχιακή διατριβή προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- τα βελτιωτικά δεν είχαν θετική επίδραση στα αγρονομικά χαρακτηριστικά των φυτών (ξηρό βάρος και ύψος), ανεξάρτητα από την παρουσία ή απουσία κοπριάς.

- Η εφαρμογή του τρισθενούς χρωμίου, είτε μόνη της είτε σε συνδυασμό με κοπριά, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου. Ωστόσο, η προσθήκη βελτιωτικών δεν είχε αξιοσημείωτη επίδραση στην περιεκτικότητα του εκχυλίσμου χρωμίου σε καμία από τις μεταχειρίσεις.
- Στην μεταχείριση στην οποία εφαρμόστηκε το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου, η συγκέντρωση του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου με κοπριά ήταν στατιστικά σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με την μεταχείριση χωρίς κοπριά.
- Επιπλέον, τα βελτιωτικά δεν συνέβαλαν στη μείωση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στα φυτά. Όσον αφορά τον συντελεστή μεταφοράς (Tc), κανένα από τα βελτιωτικά δεν πέτυχε σημαντική μείωση σε καμία από τις μεταχειρίσεις.
- Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά, διαπιστώθηκε ότι στα φυτοδοχεία όπου προστέθηκαν τρισθενές χρώμιο, κοπριά και το σύστημα ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα φυτά ήταν σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη χωρίς κοπριά.
- Τέλος, όσο αφορά τ'νο συντελεστής μεταφοράς Tc το σύστημα Z-GY σε συνδυασμό με κοπριά φάνηκε να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση

- Aiyuk S., Xu H. and van Haandel A., 2004. Removal of Ammonium Nitrogen from Pretreated Domestic Sewage Using a Natural Ion Exchanger. *Environmental Technology*. 25, 1321-1330.
- Alloway B.J., 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Alloway, B.J., Ed., Springer Netherlands: Dordrecht. pp.11-50.
- Antoniadis V., Shaheen S.M., Levizou E., Shahid M., Niazi N.K., Vithanage M., Ok, Y.S., Bolan N. and Rinklebe J., 2019. A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? - A review. *Environment International*. 127, 819-847.

- Bandura L., Białoszewska M., Leiviskä T. and Franus M., 2022. The Role of Zeolite Structure in Its β -cyclodextrin Modification and Tetracycline Adsorption from Aqueous Solution: Characteristics and Sorption Mechanism. *Materials*. 15, 6317.
- Behlil S.A., Bibi, S.M. and Farida. S., 2023. Essential and non-essential heavy metals sources and impacts on human health and plants. *Pure and Applied Biology (PAB)*. 835-84
- Belviso C., 2020. Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: A brief review. *Processes*. 8, 820.7.
- Bolan N. S., Adriano D. C., Natesan R. and Koo B. J., 2003. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *Journal of Environmental Quality* 32: 120 - 128.
- Bourg A.C.M. and Loch J.P.G., 1995. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. In *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses*, Salomons, W., Stigliani, W.M., Eds., Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. pp. 87-102.
- Bremner J.M. and Muvaney C.S., 1982. Nitrogen-total. In: Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. (Editors) *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Edition. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, pp. 595-624.
- Calzarano F., Seghetti L., Pagnani G. and Di Marco S., 2020. Italian zeolitites in the control of grey mould and sour rot and their effect on leaf reflectance, grape and wine. *Agriculture*. 10, 580.
- Campisi T., Abbondanzi F., Faccini B., Di Giuseppe D., Malferrari D., Coltorti M., Laurora A. and Passaglia, E., 2016. Ammonium-charged zeolitite effects on crop growth and nutrient leaching: greenhouse experiments on maize (*Zea mays*). *Catena*. 140, 66-76.
- Cataldo E., Salvi L., Paoli F., Fucile M., Masciandaro G., Manzi D., Masini C.M. and Mattii G.B., 2021. Application of zeolites in agriculture and other potential uses: A review. *Agronomy*. 11, 1547.
- Cefalu W.T. and Hu F.B., 2004 Role of Chromium in Human Health and in Diabetes. *Diabetes Care*. 27, 2741-2751.

- Chrysochoou M., Theologou E., Bompoti N., Dermatas D. and Panagiotakis I., 2016. Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments. *Current Pollution Reports*. 2, 224-235.
- Day P.R., 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: C.A. Black et al (ed) *Methods of soils analysis, part I*. Agronomn g: 545 - 568. American Society Of Agronomy. Madison. WIS.
- De Candolle A., 1885. *Origin of Cultivated Plants*. The International Scientific Series. D. Appleton and Company. New York. pp. 100.
- De Magalhães L.F., da Silva G.R., Peres A.E.C. and Kooh M.R.R., 2022. Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science & Technology*. 4544104.
- Ertani A., Mietto A., Borin M. and Nardi S., 2017. Chromium in Agricultural Soils and Crops: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*. 228, 190, doi:10.1007/s11270-017-3356-y.
- Ferreira J.F.S., Sandhu D., Liu X. and Halvorson, J.J., 2018. Spinach (*Spinacea oleracea* L.) Response to Salinity: Nutritional Value, Physiological Parameters, Antioxidant Capacity, and Gene Expression. *Agriculture*. 8, 163.
- Genchi G., Carocci A., Lauria G., Sinicropi M.S. and Catalano A., 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 17, 679.
- Golia E.E., Dimirkou A. and Floras, S.A., 2015. Spatial monitoring of arsenic and heavy metals in the Almyros area, Central Greece. Statistical approach for assessing the sources of contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*. 187, 399.
- Guarneri F., Costa C., Cannavò S.P., Catania S., Bua G.D., Fenga C. and Dugo G., 2017. Release of nickel and chromium in common foods during cooking in 18/10 (grade 316) stainless steel pots. *Contact Dermatitis*. 76, 40-48.
- Han K., Zhang J., Wang C., Yang Y., Chang Y., Gao Y., Liu Y. and Xie J., 2023. Changes in growth, physiology, and photosynthetic capacity of spinach (*Spinacia oleracea* L.) under different nitrate levels. *Plos one*. 18, e0283787.
- Hu Y., Eziz M., Wang L. and Subi X., 2024. Pollution and Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Groundwater in the Kōnqi River Basin (NW China). *Toxics*. 12, 474.

- Hurlbut C. S. and Klein C., 1985. Manual of Mineralogy (20th ed.). Wiley.
- Ioannou Z., Dimirkou A., Golia E.E. and Ioannou, A., 2009. Sorption of zinc by Clinoptilolite-Fe (NO₃)₃ systems. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 40 (1-6).
- Jacobs P., Flanigen E.M., Jansen J. and van Bekkum H., 2001. Introduction to zeolite science and practice, Elsevier.
- Jomova K., Alomar S.Y., Nepovimova E., Kuca K. and Valko M., 2025. Heavy metals: toxicity and human health effects. Archives of Toxicology. 99, 153-209., pp. 240-258.
- Junaid M., Hashmi M.Z., Malik R.N. and Pei D.-S., 2016. Toxicity and oxidative stress induced by chromium in workers exposed from different occupational settings around the globe: A review. Environmental Science and Pollution Research. 23, 20151-20167.
- Khaleque A., Alam M.M., Hoque M., Mondal S., Haider J.B., Xu B., Johir M., Karmakar A.K., Zhou J. and Ahmed M.B., 2020. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. Environmental advances. 2, 100019.
- Kicińska A., Pomykała, R. and Izquierdo-Diaz M., 2020. Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils. European Journal of Soil Science. 73, e13203.
- Kordala N. and Wyszowski M., 2024. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. Molecules. 29, 1069.
- Kosmulski M., Maczka E., Jartych E. and Rosenholm, J.B., 2003. Synthesis and characterization of goethite and goethite - hematite composite: experimental study and literature survey. Advances in Colloid and Interface Science 103: 57 – 76.
- Kulprathipanja S., 2010. Zeolites in industrial separation and catalysis, John Wiley & Sons.
- Li J., Bai J., Huang, K., Zhou, B., Wang, Y., Hu, X., 2014. Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater. Chemical Engineering Journal. 236, 59-65.
- Mahurpawar M., 2015 Effects of heavy metals on human health. Int J Res Granthaalayah. 530, 1-7.

- Miano T.F., 2016. Nutritional value of *Spinacia oleracea* spinach-an overview. International Journal of Life sciences and review. 2, 172-174.
- Mondal M., Biswas B., Garai S., Sarkar S., Banerjee H., Brahmachari K., Bandyopadhyay P.K., Maitra S., Brestic M. and Skalicky, M., 2021. Zeolites Enhance Soil Health, Crop Productivity and Environmental Safety. Agronomy 2021, 11, 448.
- Munir N., Jahangeer M., Bouyahya A., El Omari N., Ghchime R., Balahbib A., Aboulaghras S., Mahmood Z., Akram M. and Ali Shah S.M., 2022. Heavy Metal Contamination of Natural Foods Is a Serious Health Issue: A Review. Sustainability. 14, 161.
- Murcia M.A., Jiménez-Monreal A.M., Gonzalez J. and Martínez-Tomé M., 2020. Spinach. In Nutritional Composition and Antioxidant Properties of Fruits and Vegetables, Elsevier: pp. 181-195.
- Nakhli S.A.A., Delkash M., Bakhshayesh B.E. and Kazemian H., 2017. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. Water, Air, & Soil Pollution.
- Olsen A.L. and Dean L.A., 1965. Phosphorous I.N.C.A. Black et al. (ed). Methods of soil chemical analysis Part 2. Agronomy 9: 1035 - 1049. American Science of Agronomy. Inc., Madison wis.
- Polat E., Karaca M., DemİR H. and Onus A., 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. pp. 183–189.
- Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R., 1982. Methods of soil analysis Part 2. pp. 160 - 161, 413 - 414, 416 - 418. American Society Of Agronomy., Inc., Madison wis.
- Pikuła D. and Stępień W., 2021. Effect of the Degree of Soil Contamination with Heavy Metals on Their Mobility in the Soil Profile in a Microplot Experiment. Agronomy. 11, 878.
- Pokhrel G.R. and Pokhre G., 2022. The Effect of Chromium on Human-Health: A Review. BMC Journal of Scientific Research. 5, 27-35.
- Pourret O. and Hursthouse A., 2019. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. International Journal of Environmental Research and Public Health. 16, 4446.

- Ramesh K. and Reddy D.D., 2011. Chapter Four - Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. In *Advances in Agronomy*, Sparks, D.L., Ed., Academic Press: Volume 113, pp. 219-241.
- Rao F., Li Z. and Garcia R.E., 2021. Adsorption of Cations on Minerals. In *Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces*, Song, S., Li, B., Eds., Springer International Publishing: Cham. pp. 199-223.
- Ray A. and Jankar J.S., 2022. A Comparative Study of Chromium: Therapeutic Uses and Toxicological Effects on Human Health. *Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics*. 13, 239-245.
- Ribera A., van Treuren R., Kik C., Bai Y. and Wolters A-M.A., 2021 On the origin and dispersal of cultivated spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Genetic Resources and Crop Evolution*. 68, 1023-1032.
- Schwertmann, U. and Cornell R. M., 2000. *The Iron Oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition*. Weinheim: Wiley -VCH.
- Sun Y., Wu Q.-T., Lee C.C.C., Li B. and Long X., 2014 Cadmium Sorption Characteristics of Soil Amendments and its Relationship with the Cadmium Uptake by Hyperaccumulator and Normal Plants in Amended Soils. *International Journal of Phytoremediation*. 16, 496-508.
- Szatanik-Kloc A., Szerement J., Adamczuk A. and Józefaciuk G., 2021. Effect of Low Zeolite Doses on Plants and Soil Physicochemical Properties. *Materials*. 14, 2617.
- Tashauoei H., Attar H.M., Amin M., Kamali M., Nikaeen M. and Dastjerdi M.V., 2010. Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 7, 497-508.
- Torma S., Vilcek J., Adamisin P., Huttmanova E. and Hronec O., 2014. Influence of natural zeolite on nitrogen dynamics in soil. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 38, 739-744.
- Triassi M., Cerino P., Montuori P., Pizzolante A., Trama U., Nicodemo F., D'Auria J.L., De Vita S., De Rosa, E., Limone, A., 2023. Heavy Metals in Groundwater of Southern Italy: Occurrence and Potential Adverse Effects on the Environment and

- Human Health. International Journal of Environmental Research and Public Health. 20, 1693.
- Vaiopoulou E. and Gikas, P., 2020. Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. Chemosphere. 254, 126876.
- Verger L., Dargaud O., Chassé M., Trcera N., Rousse G. and Cormier L., 2018. Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres. Journal of Cultural Heritage. 30, 26-33.
- Walkley A. and Black I.A., 1934. An examination of the Degjarett method for determination of soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science. 37: 29 - 38.
- Ying-ping L., Zhen-Xing W., Zhi-Hui Y., Li-Yuan C., Jian-Qun, C. and Ping-fu Y., 2011. Migration and transfer of chromium in soil-vegetable system and associated health risks in vicinity of ferro-alloy manufactory. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 21: 2520 - 2528.
- Zahra N., Kalim I., Mahmood M. and Naeem N., 2017. Perilous effects of heavy metals contamination on human health. Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry. 18, 1-17.
- Zhang L., Gao Y., Wu S., Zhang S., Smith K.R., Yao X. and Gao H., 2020. Global impact of atmospheric arsenic on health risk: 2005 to 2015. Proceedings of the National Academy of Sciences. 117, 13975-13982.
- Zhang X., Yan L., Liu J. Zhang Z. and Tan C., 2019. Removal of different kinds of heavy metals by novel PPG-nZVI beads and their application in simulated stormwater infiltration facility. Applied Sciences. 9, 4213.
- Zhang X., Zhang L., Liu Y., Li M., Wu X., Jiang T., Chen C. and Peng Y., 2020. Mn-substituted goethite for uranium immobilization: a study of adsorption behavior and mechanisms. Environmental Pollution. 262, 114184.

Ελληνική

- Αλεξιάδης Κ., 1976. Προσδιορισμός του CaCO_3 δια του ασβεστομέτρου. Φυσική και χημική ανάλυση του εδάφους.
- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998. Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001

Μόλλα Α., 2012. Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από νιτρικά, αμμωνιακά και χρώμιο και αξιοποίηση αυτών στην καλλιέργεια φυτών. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος. Βόλος.

Ολύμπιος Χ., 2019. Η τεχνική της καλλιέργειας των υπαίθριων κηπευτικών. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε. Αθήνα.

Παναγιωτόπουλος Κ.Π., 2008. Εδαφολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη.

Σάββας Δ., 2016, «Γενική Λαχανοκομία», Εκδόσεις Πεδίο, Αθήνα.

Σφακιωτάκης Ε., 2004. Μετασυλλεκτική φυσιολογία και τεχνολογία νωπών οπωροκηπευτικών προϊόντων. 3η έκδοση. Εκδόσεις Γαρταγάνης. Θεσσαλονίκη.

Χα Ι. Α., και Πετρόπουλος Σ., 2014. Γενική Λαχανοκομία & Υπαίθρια Καλλιέργεια Λαχανικών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος.

Διαδικτυακή

US EPA, 2015. Chromium in Drinking Water | US EPA. Available at: <https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>.

Παραρτήματα

Μάρτυρας χωρίς κοπριά	
Μάρτυρας με κοπριά	
100 mg Cr Kg ⁻¹ χωρίς κοπριά	

Παράρτημα I
Καλλιεργητικό Σχέδιο

100 mg Cr Kg ⁻¹ με κοπριά	
Ζεόλιθος χωρίς κοπριά	
Ζεόλιθος με κοπριά	
Γκαιτίτης χωρίς κοπριά	
Γκαιτίτης με κοπριά	
Z-GY χωρίς κοπριά	
Z-GY με κοπριά	

Παράρτημα II
Φωτογραφικό υλικό

