

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η χρήση φυσικών υλικών ως βελτιωτικά ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από το κάδμιο. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ως φυσικά υλικά ο μπετονίτης, ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθου - γκαιίτης.

Στις τρεις κατηγορίες εδαφών (αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες) που χρησιμοποιήθηκαν μελετήθηκε η συμπεριφορά του καδμίου πριν και μετά την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών και καλλιέργειας (μηδική, *Lolium* και καπνός). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψε ότι σε όλα τα μη καλλιεργούμενα εδάφη σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα, η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ήταν μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στο ότι, η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετρήθηκε μετά την καλλιέργεια, επομένως ένα μέρος του εδαφικού διαθέσιμου Cd μεταφέρθηκε στα φυτά. Από την μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd προέκυψε ότι την μεγαλύτερη μείωση του διαθέσιμου Cd προκάλεσε ο ζεόλιθος όταν προστέθηκε σε αργιλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε μηδική και την μικρότερη το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης όταν προστέθηκε σε πηλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός.

Από την μελέτη της επίδρασης των εδαφών και των εδαφοβελτιωτικών ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό προέκυψε ότι, το μεγαλύτερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (40,1%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης και το μικρότερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (1,8%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί μπετονίτης.

Τέλος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρήθηκε στον μπετονίτη (98,2%) όταν προστέθηκε σε αργιλώδες έδαφος και καλλιεργήθηκε καπνός.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

Το κάδμιο είναι μέταλλο, που ανήκει στην ομάδα ΠΒ του Περιοδικού Πίνακα και με βάση την πυκνότητά του (8,642 g/mL), κατατάσσεται στα βαρέα μέταλλα. Δεν συμμετέχει σε καμία λειτουργία των ζωντανών οργανισμών και είναι ιδιαίτερα τοξικό, όταν μέσω της τροφικής αλυσίδας μεταφέρεται στον άνθρωπο.

Η παρουσία του Cd στα γεωργικά οικοσυστήματα αποδίδεται στη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων, στα οποία το Cd αποτελεί συστατικό της πρώτης ύλης παραγωγής τους και σχετικά πρόσφατα στη χρήση των αστικών αποβλήτων ως λιπασμάτων και εδαφοβελτιωτικών (Adriano, 1986).

Τα φυτά προσλαμβάνουν το Cd από το εδαφικό διάλυμα, στο οποίο η συγκέντρωσή του είναι της τάξης των $2 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-3}$ μg/mL. Το Cd του εδαφικού διαλύματος αναπληρώνεται από τα αποθέματα Cd στη στερεή φάση του εδάφους και συνεπώς για την πληρέστερη κατά το δυνατόν περιγραφή της συμπεριφοράς του πρέπει να έχουμε πληροφορίες τόσο για τις μορφές του Cd στο εδαφικό διάλυμα όσο και για αυτές της στερεής φάσεως, αλλά και των μηχανισμών συγκράτησής του από τα στερεά συστατικά του εδάφους.

Σύμφωνα με τους Sauve και συν. (2002) και Alloway (1995), η τοξική δράση ενός μετάλλου προσδιορίζεται περισσότερο από τη χημική μορφή, που αυτό απαντά στο εδαφικό διάλυμα, παρά από τη συγκέντρωσή του σε αυτό. Η σημαντικότερη χημική μορφή του Cd στο εδαφικό διάλυμα είναι το εφυδατωμένο κατιόν Cd^{2+} και με μικρότερη συμμετοχή τα ιονικά ζεύγη CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdSO_4^0 και τα σύμπλοκα που το Cd σχηματίζει με ουσίες που εκκρίνουν οι ρίζες (π.χ. οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους) αλλά και οι χηλικές ενώσεις που σχηματίζει με τα υδατοδιαλυτά χουμικά ή φουλβικά οξέα. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι τα μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαθεσιμότητα και τελικά στην πρόσληψη του Cd από τα φυτά (Mench and Martin, 1991, Cieslinski et al, 1998).

Το Cd του εδαφικού διαλύματος, οι διαθέσιμες ποσότητες, η συγκράτηση από την στερεή φάση και κατά συνέπεια η πρόσληψη από τα φυτά επηρεάζονται από παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και αγρονομικές πρακτικές, όπως η άρδευση, η λίπανση, η ασβέστωση κ.α. (Lugon-Moulin et al, 2004). Μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, κυρίαρχη θέση στην πρόσληψη του Cd από τα φυτά κατέχουν η περιεκτικότητα των εδαφών σε Cd και το

pH (Wagner, 1993), ενώ μικρότερη σημασία έχουν η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (Ryan et al 1982, Davis, 1984, Adamu et al, 1989).

Με δεδομένη την έλλειψη, στην Ελληνική αλλά και στη Διεθνή βιβλιογραφία δεδομένων, σχετικά με τη μελέτη της συμπεριφοράς του Cd, τα οποία να αφορούν κατηγορίες εδαφών, με διάφορες καλλιέργειες, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί αυτή η ερευνητική εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1. Γενικά για το Cd και το ρόλο του στη φυσιολογία του φυτού

Το Cd είναι μέταλλο, με ατομικό βάρος 112,40 , πυκνότητα 8,642 g/mL και σημείο τήξεως τους 320,9° C. Ανήκει στην ομάδα ΠΒ του Περιοδικού Πίνακα και με βάση το ειδικό βάρος ταξινομείται στα βαρέα μέταλλα (Adriano, 1986). Είναι σχετικά σπάνιο μέταλλο και κατατάσσεται στην 67η θέση αφθονίας μεταξύ των στοιχείων στο στερεό φλοιό της γης (Alloway, 1995).

Το Cd ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Γερμανό χημικό F. Strohmayer αλλά δεν αξιοποιήθηκε εμπορικά έως το τέλος του 19ου αιώνα, οπότε η χρήση του αρχίζει να επεκτείνεται. Χαρακτηρίζεται ως μέταλλο της σύγχρονης εποχής και μερικές από τις πολλές εφαρμογές του είναι :

1. στη βιομηχανία ηλεκτρονικών
2. σταθεροποιητής πολυμερών (Alloway, 1995)
3. Ως προστατευτικό κάλυμμα στο ασφάλι
4. Σε πολλά κράματα
5. Σε πολλές χρωστικές ουσίες (για πλαστικά, για βερνίκια)
6. Ως σταθεροποιητής στα πλαστικά
7. Σε μπαταρίες Ni-Cd
8. Σε φωτοβολταϊκά
9. Για τον έλεγχο (στους μοχλούς ελέγχου) στους πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Το Cd δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική λειτουργία και συνεπώς δεν ανήκει στα απαραίτητα για τα φυτά θρεπτικά στοιχεία. Αν και όπως υποστηρίζεται από μερικούς ερευνητές (Gupta, 1998), δεν είναι τοξικό για τα φυτά, εν τούτοις η συσσώρευσή του σε μεγάλες ποσότητες στα φυτά το καθιστά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο, στον οποίο τελικά μεταφέρεται μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Άλλοι ερευνητές ωστόσο, (Hernandez et al, 1996, Barcelo et al, 1986, Obata et al., 1996), θεωρούν ότι το Cd δρα τοξικά και στα διάφορα φυτικά είδη, καθώς έχει αναφερθεί ότι:

1. μειώνει την απορρόφηση των νιτρικών με απενεργοποίηση του ενζύμου νιτρική ρεδοουκτάση
2. προκαλεί δραστική μείωση στο άνοιγμα των στοματίων

3. μειώνει την κανονική ανταλλαγή των ιόντων H^+/K^+ , καθώς και τη δραστηριοποίηση της μεμβράνης του πλάσματος
4. μειώνει τη δράση διαφόρων άλλων ενζύμων.

Οι Aery και Jagetiva (1997), αναφέρουν ότι σχετική τοξικότητα θεωρείται η συγκέντρωση εκείνη του Cd στο έδαφος (εκχύλιση με DTPA), η οποία επιφέρει μείωση στην ανάπτυξη των ριζών και των φυτικών ιστών σε σχέση με το μάρτυρα κατά 10% περίπου. Οι παραπάνω ερευνητές σε πειράματα με φυτά κριθαριού βρήκαν ότι το επίπεδο τοξικότητας του εκχυλιζόμενου με DTPA Cd ήταν 1 $\mu\text{g/g}$ εδάφους για τις ρίζες του κριθαριού και 1,5 $\mu\text{g/g}$ για τους βλαστούς. Σε αντίστοιχα πειράματα βρήκαν ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως Cd σε θρεπτικό διάλυμα, στο οποίο αναπτύχθηκαν τεύτλα, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της βιομάζας κατά 6%, 31,4% και 47% για τις ρίζες, τα φύλλα και τα στελέχη αντίστοιχα. Ο Evangelou σε πειράματα με φυτά καπνού, βρήκε ότι συγκεντρώσεις Cd μεγαλύτερες από 10 $\mu\text{g/g}$ ξηρής ουσίας, προκάλεσαν ορατά συμπτώματα τοξικότητας στα φύλλα του καπνού, όπως χλωρώσεις και νεκρώσεις.

Όσον αφορά στο κρίσιμο επίπεδο της συγκεντρώσεως Cd σε φυτικούς ιστούς, πάνω από το οποίο υπάρχουν ενδείξεις για τοξική δράση, οι Macnicol και Beckett (1985), αναφέρουν το επίπεδο των 5 $\mu\text{g Cd/g}$ ξηρής ουσίας και ο Forstner (1995), το επίπεδο 5-10 $\mu\text{g Cd/g}$ ξηρής ουσίας.

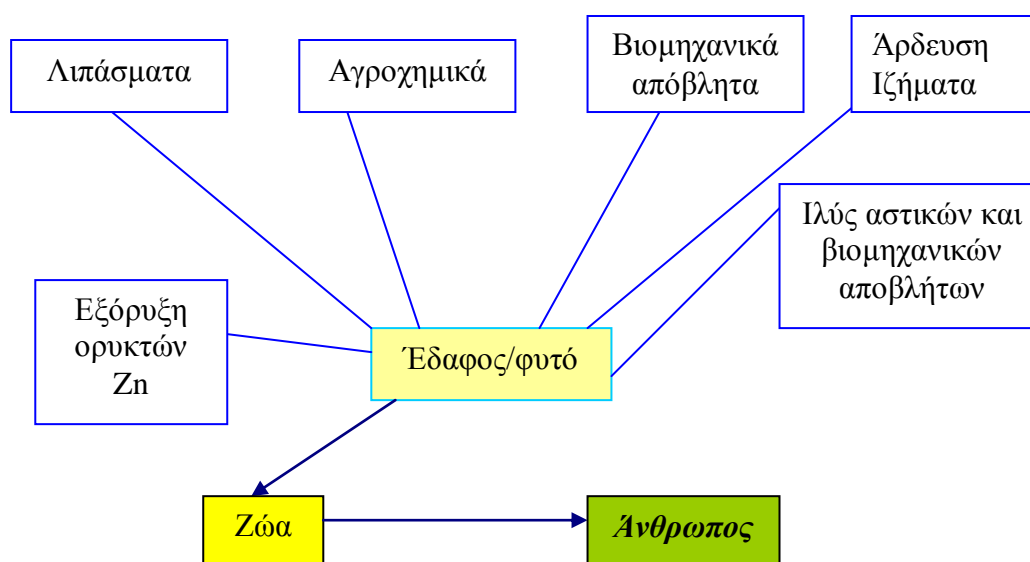
1.1.1. Η παρουσία του Cd στη λιθόσφαιρα και στο έδαφος

Τα θειούχα ορυκτά και η παρουσία τους στα πετρώματα αποτελούν τη βασική πηγή Cd στη λιθόσφαιρα και τα εδάφη. Σύμφωνα με τους Kabata - Pendias και Pendias (2001), η συγκέντρωση Cd των πυριγενών και ιζηματογενών πετρωμάτων δεν είναι μεγαλύτερη από 0,3 $\mu\text{g/g}$ ενώ άλλοι αναφέρουν, ότι στα πυριγενή και μεταμορφωσιγενή πετρώματα η περιεκτικότητα σε Cd κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 0,2 $\mu\text{g/g}$ και στα ιζηματογενή είναι μεγαλύτερη και κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 25 $\mu\text{g/g}$.

Εκτός όμως από τη σπουδαιότητα των μητρικών πετρωμάτων και των διαδικασιών της εδαφογένεσης, στην παρουσία του Cd στα εδάφη, πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτήν και μάλιστα αυξανόμενο τις τελευταίες δεκαετίες, παίζει η δραστηριότητα του ανθρώπου, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών επεμβάσεων στα οικοσυστήματα, (Sanita di Toppi and Gabbrielli, 1999, Tiller, 1990). Στο Σχήμα 1.1, παρουσιάζονται οι βασικές ανθρωπογενείς επεμβάσεις, που επηρεάζουν την

παρουσία του Cd στα εδάφη και στη συνέχεια μέσω της τροφικής αλυσίδας στα ζώα και στον άνθρωπο.

Η εκπομπή καπνού από μεταλλεία εξορύξεως Zn, που περιέχει οξείδια Zn και Cd, καθώς και η σκόνη η προερχόμενη από την τριβή με το δρόμο των ελαστικών των αυτοκινήτων τα οποία περιέχουν 20-70 $\mu\text{g/g}$ Cd, είναι κατά τον Mortvedt (1972), παραδείγματα επιβαρύνσεως των εδαφών με Cd εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επίσης είναι γενικά αποδεκτό ότι οι μορφές των μετάλλων αλλά και του Cd, οι προερχόμενες από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως για παράδειγμα η χρήση ιλύος αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων στη γεωργία, είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές και συνεπώς περισσότερο διαθέσιμες για τα φυτά (Naidu et al, 1997, Mulchi et al, 1991, Bell et al, 1988).



Σχήμα 1.1. Ανθρωπογενείς επεμβάσεις, που επηρεάζουν την παρουσία Cd στα εδάφη.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των εδαφών σε Cd, ο Adriano (1986), αναφέρει ότι στα εδάφη η περιεκτικότητα σε Cd δεν υπερβαίνει το 1 $\mu\text{g/g}$ εδάφους. Οι Kabata-Pendias και Pendias (2001), αναφέρουν ότι κυμαίνεται μεταξύ 0,06-1,1 $\mu\text{g/g}$ εδάφους με μέση τιμή 0,53 $\mu\text{g/g}$ εδάφους. Περιεκτικότητες Cd στα εδάφη μεγαλύτερες από αυτές που προαναφέρθηκαν, αποδίδονται στην επιβάρυνση των εδαφών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από :

1. **τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων σε ποσοστό 54-58%:** Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

Παράμετρος	Οριακές τιμές (kg / εκτάριο / έτος)
Κάδμιο	0,15
Χαλκός	12
Νικέλιο	3
Μόλυβδος	15
Ψευδάργυρος	30
Χρώμιο	5
Υδράργυρος	0,1

Πίνακας 1.1. Οριακές τιμές για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται κατ' έτος στα καλλιεργήσιμα εδάφη (kg / εκτάριο / έτος).

Προκειμένου για τις οριακές τιμές των ποσοτήτων βαρέων μετάλλων που μπορούν να εισάγονται κατά έτος στα καλλιεργήσιμα εδάφη (με βάση ένα μέσο όρο 10 ετών), μπορεί να επιτραπεί η υπέρβαση τους μόνο στην περίπτωση που στα εδάφη καλλιεργούνται προϊόντα που προορίζονται αποκλειστικά και μόνο για ζωοτροφές. Λαμβάνεται πάντα μέριμνα, ώστε να μην προκύψει κανένας κίνδυνος για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

2. **από τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις σε ποσοστό 39-41% :** Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m⁻³ για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m⁻³ για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m⁻³ για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m⁻³ σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen 1979, Hutton 1982, Tiller 1989).
3. **από τη χρήση στη γεωργία της ιλύος βιομηχανικών και αστικών λυμάτων σε ποσοστό 2-5% :** Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται

από 17 μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983, Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία καθορίστηκαν στην Αγγλία από 9 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1980/81 σε 3,2 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK, 1993).

4. **Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από τα πετρώματα και τα ορυκτά του εδάφους:** Τέλος, ιδιαίτερη σημασία στην προσρόφηση του καδμίου από το έδαφος και από τα ορυκτά αποτελεί η γεωχημική προέλευση του καδμίου. Η μέση περιεκτικότητα σε κάδμιο του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι περίπου 0,1 mg Cd Kg⁻¹. Το κάδμιο έχει την τάση να δεσμεύεται από το ανθρακικό ασβέστιο και να συνδέεται με το θείο. Οι κύριες πηγές καδμίου στο έδαφος είναι τα ορυκτά ZnS (σφαλερίτης και βουρτσίτης) αλλά και άλλα δευτερεύοντα ορυκτά.

Επιπλέον, κατά την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται και μεταβαίνει στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd²⁺. Στα εδάφη το Cd μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή αρκετών ανόργανων συμπλόκων όπως :

- CdCl⁺
- CdOH⁺
- CdHCO₃⁺
- CdCl₃⁻
- CdCl₄²⁻
- Cd(OH)₃⁻
- Cd(OH)₄²⁻, αλλά και οργανικών συμπλόκων.

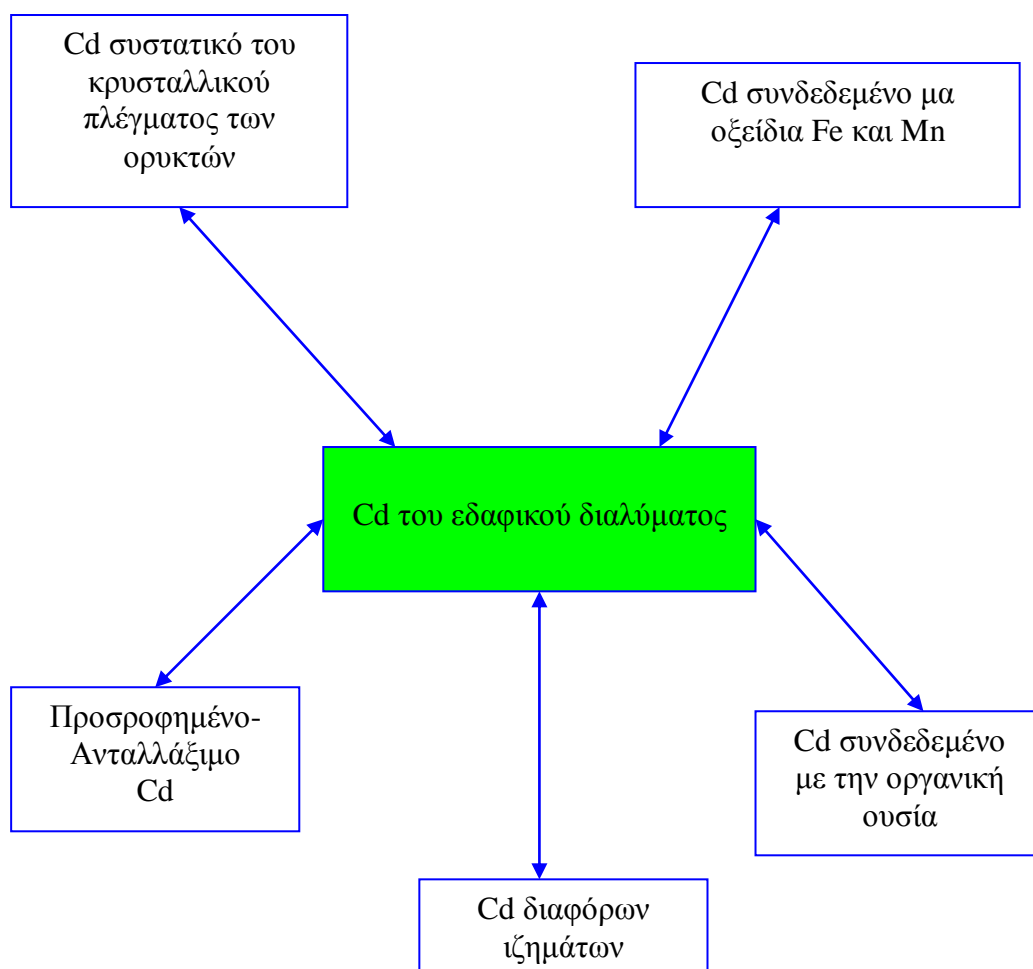
Οι He και Singh (1994), διαπίστωσαν ότι η χρήση λιπασμάτων, τα οποία περιείχαν υψηλή περιεκτικότητα Cd, σε καλλιέργειες βρώμης, καρότου, gye-grass (*Lolium perenne*, L.) και σπανακιού, είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκεντρώσεως του Cd στις καλλιέργειες αυτές. Οι Jeng και Singh (1995), αξιοποιώντας δεδομένα από πολυετές (70ετές) πείραμα λιπάνσεως gye-grass στη Νορβηγία έδειξαν, ότι η ετήσια αύξηση στην περιεκτικότητα του εδάφους σε Cd εξαιτίας της παρουσίας του Cd στα λιπάσματα κυμαίνονταν μεταξύ 0,04% και 0,12%.

Επίσης τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η συσσώρευση Cd στο έδαφος, ως αποτέλεσμα της διαφοράς μεταξύ της προσθήκης Cd από λιπάσματα και της ατμοσφαιρικής ρυπάνσεως από την μία πλευρά, και της απομακρύνσεως του Cd από τα φυτά και την έκπλυση από την άλλη, ήταν μικρότερη του 1 g Cd /εκτάριο/έτος.

1.1.2. Η χημική συμπεριφορά του Cd στα εδάφη

Ως γνωστόν το εδαφικό διάλυμα αποτελεί τη βασική πηγή τροφοδοσίας των φυτών για το σύνολο των στοιχείων, θρεπτικών και μη. Συνεπώς η χημική συμπεριφορά του Cd στα εδάφη και ειδικότερα οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται το Cd στο εδαφικό διάλυμα έχει ιδιαίτερη σημασία για την πρόσληψή του από τα φυτά.

Επιπλέον οι μορφές, με τις οποίες το Cd, εμφανίζεται στη στερεή φάση παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαθεσιμότητα και συνεπώς στην πρόσληψη του στοιχείου από τα φυτά. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι βασικές πηγές τροφοδοσίας του εδαφικού διαλύματος με Cd. Οι πηγές αυτές αποτελούν τις μορφές με τις οποίες το Cd βρίσκεται κυρίως στη στερεή φάση των εδαφών.



Σχήμα 1.2. Πηγές τροφοδοσίας του εδαφικού διαλύματος με Cd.

1.1.2.1. Το Cd του εδαφικού διαλύματος

Η συγκέντρωση του εδαφικού διαλύματος των εδαφών σε Cd κυμαίνεται σε επίπεδα, της τάξεως των 2×10^{-4} – 6×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{mL}$. Συγκεντρώσεις 0,3-0,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ αναφέρονται σε περιπτώσεις εδαφών, που έχουν ρυπανθεί με Cd (Kabata Pendias and Pendias, 2001). Ο Wagner (1993), αναφέρει ότι σε μη ρυπασμένα εδάφη η συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται μεταξύ $4,5 \times 10^{-3}$ και 0,035 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ενώ σε ρυπασμένα εδάφη μεταξύ 0,035 και 0,11 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Καθώς η διαθεσιμότητα και συνεπώς η πιθανή τοξική δράση του Cd εξαρτάται κυρίως από τις χημικές μορφές και όχι τόσο από τη συγκέντρωσή του (Sauve et al., 2000, Alloway, 1995), ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μορφές, με τις οποίες το Cd εμφανίζεται στο εδαφικό διάλυμα. Η μορφή, που κυριαρχεί στο διάλυμα των περισσότερων εδαφών είναι το ελεύθερο ιόν Cd^{2+} .

Πέραν της βασικής αυτής μορφής, το Cd στο εδαφικό διάλυμα απαντάται και με τη μορφή ιονικών ζευγών. Τα κυριότερα από τα ιονικά ζεύγη σε υδατικά διαλύματα είναι οι υδροξυλιωμένες μορφές Cd όπως, CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, ενώ σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, όπως το εδαφικό διάλυμα, κυριαρχούν τα ιονικά ζεύγη CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , και $\text{Cd}(\text{HCO})_3^+$.

Η μικροβιακή δραστηριότητα των εδαφών θεωρείται ότι παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη χημική συμπεριφορά του Cd. Οι Isenbeck και συν (1987), παρατήρησαν ότι η αύξηση των ανθρακικών ανιόντων στο εδαφικό διάλυμα εξαιτίας της δράσεως των μικροοργανισμών οδήγησε σε ολική ιζηματοποίηση και συνεπώς ακινητοποίηση του Cd. Την ίδια παρατήρηση υποστήριξε σε έρευνά του και ο Christensen (1984).

Το pH του εδαφικού διαλύματος καθορίζει την παρουσία του Cd στο διάλυμα, τόσο με τη μορφή του ελεύθερου ιόντος όσο και με τη μορφή των ιονικών ζευγών. Ως κρίσιμη τιμή οξύτητας του εδαφικού διαλύματος των ανόργανων εδαφών θεωρείται η περιοχή μεταξύ 4,0 και 4,5 μονάδες, αφού μία μικρή μείωση της τιμής κατά 0,2 μονάδες, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της συγκεντρώσεως του Cd κατά 3-5 φορές (Kabata-Pendias, 2001). Οι Sposito και Page (1984), βρήκαν ότι σε όξινα εδάφη στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν κατά σειρά φθίνουσας αφθονίας, το ιόν Cd^{2+} και τα ιονικά ζεύγη CdSO_4^0 , CdCl^+ ενώ σε αλκαλικά εδάφη το ιόν Cd^{2+} και τα ιονικά ζεύγη CdCl^+ , CdSO_4^0 , $\text{Cd}(\text{HCO})_3^+$. Οι Tills και Alloway (1983), σε εδάφη ρυπασμένα με Cd, βρήκαν ότι σε όξινες τιμές pH το ιόν, Cd^{2+} είναι κυρίαρχο στο εδαφικό διάλυμα,

ενώ αντίθετα σε τιμές $pH > 6,5$ κυρίαρχα είναι τα ουδέτερα ιονικά ζεύγη $CdCl_2^0$ ή $CdSO_4^0$.

Τα ανιόντα Cl σχηματίζουν ιονικά ζεύγη με το κατιόν Cd αυξάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την κινητικότητα του Cd στο έδαφος (McLaughlin et al, 1994). Μερικά από τα ιονικά ζεύγη αυτά, όπως τα $CdCl_3^-$ και $CdCl_4^{2-}$ είναι αρνητικά φορτισμένα και ως εκ τούτου μειώνουν την προσρόφηση του Cd στις θέσεις ιονικής ανταλλαγής. Συνεπώς σε συνθήκες εδαφικού διαλύματος με αυξημένη συγκέντρωση ιόντων Cl , όπως αυτό συμβαίνει στα αλατούχα εδάφη, η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα του Cd μπορούν να αυξηθούν σημαντικά. Παρόμοια συμπεριφορά του Cd ωστόσο εμφανίζεται πολλές φορές και σε εδάφη, στα οποία η συγκέντρωση του Cl είναι συνήθης (Garcia-Miragaya and Page, 1976). Οι McLaughlin και συν (1994), όπως και οι Smolders και McLaughlin (1996 a,b), αναφέρουν ότι η αύξηση των ιονικών ζευγών του Cd με το Cl στο εδαφικό διάλυμα θα μπορούσε να αυξήσει τη διάχυση του Cl προς τις ρίζες των φυτών. Είναι επίσης πιθανό, όπως οι ερευνητές αναφέρουν, τα ιονικά ζεύγη του τύπου $CdCl_n^{2-n}$, να μπορούν να διεισδύσουν από τη μεμβράνη του πλάσματος και συνεπώς να επηρεάσουν την πρόσληψη του Cd .

Το ρόλο των ανιόντων Cl στην πρόσληψη του Cd από διαφορετικά φυτικά είδη έχουν μελετήσει αρκετοί ερευνητές. Οι Norvell και συν (2000), σε αγρό με μεγάλη παραλλακτικότητα στην τιμή του pH αλλά και στη συγκέντρωση του Cl , που καλλιεργούνταν με σκληρό σιτάρι διαπίστωσαν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της συγκεντρώσεως του Cd στους κόκκους του σιταριού και της συγκεντρώσεως του υδατοδιαλυτού Cl . Οι Smolders και συν (1998), σε πειράματα σε δοχεία με τεύτλα, που καλλιεργήθηκαν σε δύο εδάφη και δέχθηκαν την προσθήκη Cl κατέληξαν, ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του Cl στο εδαφικό διάλυμα προκάλεσε αντίστοιχη αύξηση στη συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα αλλά και αύξηση της συγκεντρώσεως του Cd στα τεύτλα. Οι Li και συν (1994), σε έρευνα-επισκόπηση, που πραγματοποίησαν σε αγρούς, οι οποίοι καλλιεργούνταν με ηλίανθο, βρήκαν ότι ανάμεσα στους παράγοντες, που επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd από τα φυτά του ηλίανθου κυρίαρχη θέση έχει η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Cl .

Τα SO_4^{2-} παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην πρόσληψη του Cd από τα φυτά, ειδικά σε καλλιέργειες όπως ο καπνός και οι πατάτες οι οποίες αφενός συσσωρεύουν Cd και αφετέρου δέχονται μεγάλες ποσότητες αζωτούχων και καλιούχων λιπασμάτων με τις μορφές του θειϊκού αμμωνίου και του θειϊκού καλίου. Δεδομένα από πειράματα με θρεπτικά διαλύματα έδειξαν ότι η διαθεσιμότητα για τα

φυτά των ιονικών ζευγών, που σχηματίζει το Cd με τα ιόντα SO_4^{2-} είναι ισοδύναμη με αυτή του ελεύθερου ιόντος Cd^{2+} , (McLaughlin, 1998). Οι Bingham και συν. (1986), σε όξινο έδαφος, που καλλιεργήθηκε με τεύτλα, έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cd είχε άμεση σχέση με την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα των Cd^{2+} αλλά και του ιονικού ζεύγους $CdSO_4^0$. Αντίθετα η συγκέντρωση του Cd στα τεύτλα, που καλλιεργήθηκαν στο ίδιο έδαφος μετά από ασβέστωση, είχε άμεση σχέση με την παρουσία στο διάλυμα των Cd^{2+} αλλά αυτή τη φορά του ιονικού ζεύγους $CdCl^+$.

1.1.2.2. Το Cd της στερεής φάσεως των εδαφών

Το Cd βρίσκεται στη στερεή φάση του εδάφους κυρίως :

- ως ανταλλάξιμο
- ως προσροφημένο στα οξείδια του Fe και του Mn
- και ως συνδεδεμένο με την οργανική ουσία.

Οι Harter και Naidu (2001), αναφέρουν ότι μεταξύ όλων των μετάλλων, το κατιόν Cd^{2+} είναι εκείνο, το οποίο συγκρατείται ασθενέστερα στη στερεή φάση του εδάφους. Αυτό σημαίνει ότι πολύ εύκολα μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα ανταγωνιστικά κατιόντα, όπως το Ca^{2+} ή να εκροφηθεί στο εδαφικό διάλυμα και συνεπώς να καταστεί διαθέσιμο για τα φυτά.

Η έκταση της συγκρατήσεως-απελευθερώσεως του Cd, από τα στερεά συστατικά του εδάφους εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου, όπως είναι η πυκνότητα και το είδος του φορτίου στις επιφάνειες ανταλλαγής (Sanchez-Martin and Sanchez-Camazano, 1993) αλλά και από παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία καθώς και από ιδιότητες του εδαφικού διαλύματος, όπως το pH, η συγκέντρωση του Cd, η συγκέντρωση άλλων μετάλλων και η παρουσία ανιόντων και διαλυτών οργανικών ενώσεων με τις οποίες το Cd μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα ή χηλικές ενώσεις (Harter and Naidu, 2001, Kasap et al, 1998, Shum an and Wang, 1991, Tsadilas et al, 1997).

Ο συνηθέστερος τρόπος για την περιγραφή της σχέσεως μεταξύ της ποσότητας του Cd, που συγκρατείται στη στερεή φάση του εδάφους και της συγκεντρώσεως του Cd στο διάλυμα ισορροπίας είναι η χρησιμοποίηση των ισόθερων προσροφήσεως. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες είναι η εξίσωση του Langmuir και η εξίσωση του Freundlich.

Η εξίσωση του Lagmuir περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$X=K \times M \times C/(1+K \times C) \quad (1)$$

όπου: X= ποσό προσροφημένου Cd / μονάδα προσροφητικού

C= συγκέντρωση Cd στο διάλυμα ισορροπίας

K= σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως προσροφήσεως, που σχετίζεται με την ενέργεια σύνδεσης, και

M = μέγιστο προσροφήσεως.

Συνήθως χρησιμοποιείται η γραμμική μορφή της εξίσωσης (1):

$$C/X=(1/M)+(1/ K \times M \times C) \quad (2)$$

Η εξίσωση του Freundlich περιγράφεται από την σχέση:

$$q= K_f \times c^{nf} \quad (3)$$

όπου : K_f = σταθερά, που εκφράζει το προσροφημένο ποσό Cd όταν $C=1$, και

n = σταθερά, που εκφράζει την ένταση της προσροφήσεως.

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (3) είναι η παρακάτω:

$$\log (q)=\log (K_f) + n \log (c) \quad (4)$$

Οι Boekhold και Van der Zee (1992), εφάρμοσαν μία τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης του Freundlich, προκειμένου να περιγράψουν την προσρόφηση του Cd ως μία διεργασία εξαρτώμενη από την οργανική ουσία και από το pH. Η τροποποιημένη αυτή εξίσωση είναι:

$$\log (q/q_r)=\log K_{foc} + \log (c) + 0,5pH + nf(c/c_r) \quad (5)$$

όπου K_{foc} είναι ο συντελεστής κατά Freundlich βασιζόμενος στην περιεκτικότητα του κλάσματος της οργανικής ουσίας και q_r και c_r είναι μονάδες αναφοράς (mol/kg και mol/L αντίστοιχα).

Η πιο απλή εξίσωση, που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τη συγκράτηση του Cd από τη στερεή φάση των εδαφών, είναι η απλή γραμμική εξίσωση:

$$q= K_d \times c \quad (6)$$

όπου: c = η συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα ισορροπίας

q = η ποσότητα του προσροφημένου Cd και

K_d = συντελεστής κατανομής.

Οι Anderson και Christensen (1988), σε πειράματα προσροφήσεως Cd από εδάφη βρήκαν άμεση εφαρμογή της γραμμικής εξίσωσης $q= K_d \times c$. Επί πλέον διαπίστωσαν ότι ο $\log K_d$ αυξανόταν γραμμικά με την αύξηση της τιμής του pH του εδαφικού διαλύματος. Οι Lee και συν. (1996), χρησιμοποιώντας εδάφη βρήκαν στενότερη σχέση μεταξύ του συντελεστή $\log K_{om}$ και του pH από ότι μεταξύ $\log K_d$

και pH με το $K_{org} = K_d / om$, όπου om = η οργανική ουσία του εδάφους. Πάντως στην περίπτωση αυτή είναι προφανής η παραδοχή ότι η συγκράτηση του Cd συντελείται κυρίως στην οργανική ουσία των εδαφών, που μελετήθηκαν.

Καθώς η στερεή φάση του εδάφους αποτελεί για το Cd, όπως και για τα υπόλοιπα στοιχεία τη «δεξαμενή» από την οποία αντλούνται τα αποθέματα Cd, που αναπληρώνουν τις απώλειες του εδαφικού διαλύματος λόγω εκπλύσεως ή προσλήψεως από τα φυτά, γίνεται φανερή η σημασία που έχει η κατανόηση και η ερμηνεία του φαινομένου της συγκρατήσεως του Cd από τη στερεή φάση των εδαφών.

1.1.2.3. Cd έγκλειστο στα οξείδια και στα ανθρακικά άλατα

Τα οξείδια του Fe και του Mn, τα οποία απαντούν στο έδαφος ως επικαλύψεις των εδαφικών τεμαχιδίων, ή ως ανεξάρτητα τεμαχίδια ασκούν σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του Cd. Σύμφωνα με τον Shuman (1991), το Cd, όπως και τα άλλα βαρέα μέταλλα, συγκρατείται από τα οξείδια Fe και Mn με μηχανισμούς προσροφήσεως, σχηματισμού συμπλόκων, ιονικής ανταλλαγής, διεισδύσεως στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συγκατακρημνίσεως.

Η σημασία της παρουσίας των οξειδίων του Fe και του Mn στα εδάφη ως παράγοντα σημαντικού για την κινητοποίηση ή την αδρανοποίηση του Cd έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Ο Alloway (1995), μελετώντας εδάφη διαπίστωσε ότι μαζί με το pH και την οργανική ουσία, και η παρουσία των οξειδίων Fe και Mn επηρεάζει σημαντικά τη δέσμευση του Cd σε εξειδικευμένες θέσεις προσροφήσεως.

Από την άλλη πλευρά οι Wilkens και Loch (1997), με όξινα ($pH < 5,5$) αμμώδη εδάφη, τα οποία ρυπάνθηκαν από ατμοσφαιρικές αποθέσεις Cd και Zn από γειτονικά λατομεία, διαπίστωσαν ότι σε χαμηλές τιμές pH , τα οξείδια του Fe και του Mn είναι μειωμένης σπουδαιότητας όσον αφορά στην συγκράτηση του Cd από τη στερεή φάση των εδαφών. Οι Mench και συν. (1994), μελέτησαν σε δύο εδάφη ρυπασμένα με Cd, το ένα λόγω μακροχρόνιας προσθήκης ιλύος αστικών αποβλήτων και το δεύτερο λόγω γεινιάσεως με μεταλλεία σιδήρου, τους παράγοντες, που επηρεάζουν την μεταφορά του Cd από τη στερεή φάση στο εδαφικό διάλυμα των εδαφών.

Στα αποτελέσματα της έρευνάς τους, διαπίστωσαν ότι η προσθήκη οξειδίων του Mn, είχε ως αποτέλεσμα την κατά 60% και 87% μείωση του υδατοδιαλυτού Cd και την κατά 75% και 95% μείωση του ανταλλάξιμου Cd για τα δύο εδάφη

αντίστοιχα. Επίσης διαπίστωσαν ότι η προσθήκη των οξειδίων του Mn στα εδάφη, συνετέλεσε στην κατά 58% και 76% μείωση της συγκεντρώσεως του Cd σε φυτά rye-grass και στην κατά 41% και 63% μείωση της συγκεντρώσεως του Cd σε φυτά καπνού για τα δύο εδάφη αντίστοιχα. Οι ίδιοι ερευνητές μάλιστα αναφέρουν ότι τα αποτελέσματα τους δείχνουν ότι ο καπνός συσσωρεύσε 10 φορές περισσότερο Cd από ότι το rye-grass.

Σε εδάφη με παρουσία ελεύθερων ανθρακικών αλάτων είναι δυνατόν να σημειωθεί συγκράτηση του Cd από τα ανθρακικά άλατα του Ca και του Mg. Ο McBride (1980), καθώς και οι Papadopoulos και Rowell (1988), μελέτησαν τη συγκράτηση του Cd από τον ασβεστίτη, και βρήκαν ότι η επιφάνεια του ασβεστίτη εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με το Cd. Η αντίδραση του Cd και της επιφάνειας του ασβεστίτη μπορούσε να περιγραφεί με μία γραμμική ισόθερμο προσροφήσεως όταν οι συγκεντρώσεις του Cd ήταν χαμηλές (<1 $\mu\text{mol/g}$). Οι παραπάνω ερευνητές, όπως και ο Sposito (1983), καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι κατά το σχηματισμό δευτερογενούς CaCO_3 , ιόντα, όπως, Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ή Cd^{2+} , αντικαθιστούν το Ca^{2+} . Σε αντίθεση με τα ανωτέρω, όταν το Cd βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις, τότε ο μηχανισμός της συγκατακρημνίσεώς του με τα ανθρακικά άλατα ως CdCO_3 (οκταβίτης) υπερτερεί κάθε άλλου μηχανισμού συγκρατήσεώς του από αυτά.

Οι O'Connor και συν. (1984), σε πειράματα προσροφήσεως Cd σε εδάφη με ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3 , 5,0%-11,0 %), αναφέρουν ως εξήγηση στην παρατηρηθείσα μείωση, στην ποσότητα του προσροφημένου Cd, το σχηματισμό ιζήματος με τη μορφή CdCO_3 .

1.1.2.4. Cd συνδεδεμένο με την οργανική ουσία

Είναι γνωστό ότι σημαντικές ποσότητες ανόργανων κατιόντων και μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται και τα τοξικά μέταλλα, συγκρατούνται από την οργανική ουσία (χουμικά και φουλβικά οξέα) με μηχανισμούς ιονικής ανταλλαγής (Adriano, 1986). Εκτός όμως της ιονικής ανταλλαγής, το Cd μπορεί να συγκρατηθεί από τις ενεργές ομάδες των χουμικών και φουλβικών οξέων με δημιουργία χημικού δεσμού. Στην περίπτωση αυτή η κινητοποίησή του και συνεπώς η απελευθέρωσή του στο εδαφικό διάλυμα είναι δυσκολότερη από την περίπτωση της συγκρατήσεώς του ηλεκτροστατικά.

Επί πλέον των ανωτέρω το Cd σχηματίζει σύμπλοκα με τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα και ιδιαίτερα με τις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες των οξέων αυτών (Chen και Stevenson, 1986). Ο σχηματισμός υδατοδιαλυτών συμπλόκων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκεντρώσεως του Cd στο εδαφικό διάλυμα διότι το προστατεύει από τους διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι τείνουν να το αδρανοποιήσουν (προσρόφηση, ιζηματοποίηση). Ωστόσο υπάρχουν και περιπτώσεις, όπου το Cd συγκρατείται ισχυρά από την οργανική ουσία μέσω του σχηματισμού οργανικών συμπλόκων με τα χουμικά οξέα σε τιμές pH συνηθισμένες στα φυσικά περιβάλλοντα, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθεσιμότητάς του (Bolton et al, 1996).

1.1.3. Εκτίμηση του διαθέσιμου Cd στο έδαφος

Η εκτίμηση των διαθέσιμων μορφών ενός οποιουδήποτε στοιχείου είναι μία πολύ σημαντική διαδικασία καθώς αποτυπώνει την εικόνα της περιεκτικότητας του εδάφους στο συγκεκριμένο στοιχείο και μάλιστα της ποσότητας εκείνης, που μπορεί να προσληφθεί από τα φυτά. Κατά καιρούς έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη ή με μικρότερη επιτυχία διάφορα εκχυλιστικά διαλύματα για τον προσδιορισμό των διαθέσιμων μορφών του Cd όπως και των άλλων μικροθρεπτικών αλλά και τοξικών στοιχείων. Τα εκχυλιστικά, που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση του Cd μπορούν να καταταχθούν στις παρακάτω κατηγορίες (Beckett, 1990):

1. **Υδατικά διαλύματα ουδέτερων αλάτων** (CaCl_2 , NH_4Cl): Παραλαμβάνουν το ανταλλάξιμο και το υδατοδιαλυτό Cd.
2. **Αραιά διαλύματα ισχυρών οξέων** (HCl , H_2SO_4): Παραλαμβάνουν το Cd του εδαφικού διαλύματος, το ανταλλάξιμο, και αυτό, που απελευθερώνεται με διαλυτοποίηση από τα ανθρακικά άλατα, τα οξυ-υδροξείδια Fe, Mn και την άργιλο.
3. **Διαλύματα, που περιέχουν στη σύνθεσή τους ενώσεις, οι οποίες σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με το Cd** (DTPA, EDTA): Αποτελούν τη συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ομάδα εκχυλιστικών. Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης η προσθήκη των ενώσεων αυτών στο εκχυλιστικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υδατοδιαλυτών χηλικών ενώσεων με το Cd, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται τη μετακίνηση Cd από τη

στερεή φάση, προς αναπλήρωση των απωλειών του εδαφικού διαλύματος. Ο τρόπος δράσεως αυτής της ομάδας των εκχυλιστικών θεωρείται ότι προσομοιάζει περισσότερο με τη δράση του ριζικού συστήματος των φυτών.

Μεταξύ των εκχυλιστικών, που χρησιμοποιήθηκαν εκτενέστερα για την παραλαβή των διαθέσιμων μορφών του Cd εξέχουσα θέση κατέχει το DTPA.

1.1.3.1. Παρασκευή εκχυλιστικού διαλύματος DTPA

0,005 M DTPA, 0,01 M CaCl₂ και 0,1 M TEA, το οποίο σταθεροποιείται σε τιμή pH=7,3 με HCl. Για την παρασκευή 1L του διαλύματος αυτού διαλύονται 14,92 g του αντιδραστηρίου TEA, 1,967 g του αντιδραστηρίου DTPA και 1,47 g CaCl₂·2H₂O σε 900 mL αποσταγμένου ύδατος. Στο διάλυμα που προέκυψε με αυτόν τον τρόπο προστίθεται ποσότητα διαλύματος HCl 1N έτσι ώστε το pH να σταθεροποιηθεί στην τιμή $7,3 \pm 0,05$.

Το διάλυμα που προκύπτει, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL η οποία συμπληρώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Πριν τη χρησιμοποίηση του διαλύματος αυτού γίνεται έλεγχος για την τιμή του pH και τη σταθεροποίηση της τιμής του σε $7,3 \pm 0,05$.

1.1.3.2. Πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000 mg L⁻¹

Παρασκευάζονται με διάλυση του περιεχομένου της αντίστοιχης αμπούλας (1g) σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με διάλυμα HNO₃ 1% κ.ο. Μέθοδος:

Σε κωνική φιάλη των 125mL προστίθενται 10g αεροξηραθέντος εδάφους. Κατόπιν προστίθενται 20mL διαλύματος DTPA. Πραγματοποιείται ανακίνηση για 2 ώρες με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα. Κατόπιν ακολουθεί διήθηση με ηθμό Whatmann No 42. Παράλληλα πραγματοποιείται και τυφλός προσδιορισμός σε διάλυμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδραστήρια εκτός από τα 10g εδάφους.

Για την κατασκευή των πρότυπων καμπυλών και στην συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων, χρησιμοποιούνται διαλύματα τα οποία παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL μεταφέροντας τις κατάλληλες ποσότητες των πρότυπων διαλυμάτων και

συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης με το εκχυλιστικό διάλυμα DTPA.

Όλα τα σκεύη τα οποία έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο ή με το έδαφος ή με το διήθημα, ξεπλένονται με διάλυμα HNO_3 1:1, με άφθονο αποσταγμένο ύδωρ και με διάλυμα HNO_3 1% κ.ο. Τα εκχυλίσματα του εδάφους που δεν αναλύονται μέσα σε 2-3 μέρες τοποθετούνται σε ψυγείο, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η μικροβιακή δραστηριότητα.

1.1.3.3. Υπολογισμοί

Υπολογίζεται σε mg kg^{-1} ξηρού εδάφους η συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων εδάφους. Για την συγκέντρωση του μετάλλου (M) στο αεροξηραθέν έδαφος ισχύει ο παρακάτω τύπος :

$$20 \times \frac{\text{mg M L}^{-1} \text{ στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M L}^{-1} \text{ στο τυφλό διάλυμα}}{10} = \text{mg M kg}^{-1} \text{ αεροξηραθέντος εδάφους}$$

1.1.3.4. Γενικές παρατηρήσεις για τους υπολογισμούς

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατό να εκφράζονται ως mg k^{-1} εδάφους, το οποίο ισοδυναμεί με ppm και ισούται με το διπλάσιο της συγκέντρωσης του διηθήματος. Μερικές φορές είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η αντιστοιχία ανάμεσα στη μάζα και στον όγκο του εδάφους : έτσι τα 10 g εδάφους ισοδυναμούν με $8,5 \text{ cm}^3$ εδάφους.

Για ένα τυπικό ιλυοπυλώδες έδαφος με 2,5% οργανική ουσία, το οποίο μπορεί να περάσει από κόσκινο 10mesh, έχει πυκνότητα $1,18 \text{ g mL}^{-1}$, σε σχέση με την τιμή $1,32 \text{ g mL}^{-1}$ που παρουσιάζει ένα αδιατάραχτο δείγμα εδάφους.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα εκφράζονται σε μονάδες μάζας ξηρού εδάφους και γιαυτό είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η υγρασία των εδαφικών δειγμάτων. Ο παραπάνω τύπος όταν είναι γνωστή η υγρασία του εδάφους μετασχηματίζεται ως εξής:

$$20 \times \frac{\text{mg M L}^{-1} \text{ στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M L}^{-1} \text{ στο τυφλό διάλυμα}}{10-10 \times \text{υγρασία}/100} = \text{mg M kg}^{-1} \text{ ξηρού εδάφους}$$

1.1.4. Κλασμάτωση των μορφών Cd στη στερεή φάση

Η ανάγκη για το διαχωρισμό των μορφών, με τις οποίες το Cd εμφανίζεται κυρίως στη στερεή φάση των εδαφών και ιδίως αυτών, που έχουν δεχθεί τη χρήση της ύλης αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, οδήγησε στο να χρησιμοποιηθούν και άλλες διαδικασίες παραλαβής των μορφών αυτών. Οι διαδικασίες αυτές είναι γνωστές ως διαδοχική εκχύλιση, αφού διάφορα εκχυλιστικά διαλύματα εφαρμόζονται διαδοχικά στην ίδια ποσότητα εδάφους και παραλαμβάνουν διαφορετικές μορφές. Ο Shum an (1991), όπως και ο Beckett (1990), συζητούν διεξοδικά τα διάφορα σχήματα διαδοχικής εκχυλίσεως, που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές.

Όσον αφορά στον Ευρωπαϊκό χώρο, η διαδικασία της διαδοχικής εκχυλίσεως για την παραλαβή των διάφορων μορφών εδαφικού Cd, που περιγράφεται από τους Ure και συν. (1993), προτείνεται από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Αναφοράς, BCR (Community Bureau Reference).

Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές τιμές των μορφών-κλασμάτων Cd, όπως αυτές προέκυψαν από διαδοχικές εκχυλίσεις, που πραγματοποίησαν διάφοροι ερευνητές θέλοντας να μελετήσουν τις μορφές Cd στη στερεή φάση των εδαφών. Οι Sposito και συν. (1982), εφαρμόζοντας ένα σχήμα διαδοχικής εκχυλίσεως με 4 εκχυλιστικά διαλύματα το 0,5 M KNO₃, το H₂O, το 0,5 M NaOH, το 0,05M Na₂EDTA και το 4M HNO₃ σε δύο εδάφη, τα οποία δέχθηκαν την προσθήκη ύλης αστικών αποβλήτων, βρήκαν το Cd σε ποσοστά >60% στο κλάσμα Cd-Na₂EDTA (συνδεδεμένο με τα ανθρακικά), σε ποσοστά 20-30 % στο κλάσμα Cd-NaOH (συνδεδεμένο με την οργανική ουσία) και τέλος σε ποσοστά 20-40% στο κλάσμα Cd-HNO₃ (υπολειμματικό). Οι Singh και συν. (1998), σε επιφανειακά εδάφη του Βελγίου, που αναπτύχθηκαν σε αποθέσεις ιζημάτων εφάρμοσαν το σχήμα διαδοχικής εκχυλίσεως των Ure και συν. (1993), και βρήκαν το Cd σε ποσοστά 40-60% στο κλάσμα του οξικού οξέος (ανταλλάξιμο) ενώ το Cd, που ήταν στα κλάσματα της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (έγκλειστου στα οξείδια Fe και Mn) και του οξικού

αμμωνίου (συνδεδεμένου με την οργανική ουσία και τα σουλφίδια), σε ποσοστά μεταξύ 15-40% και 5-10% αντίστοιχα.

1.1.5. Οι παράγοντες, που επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd από τα φυτά

Οι μηχανισμοί μετακίνησης των διάφορων στοιχείων προς το ριζικό σύστημα των φυτών είναι τρεις :

1. η πρόσληψη λόγω της αναπτύξεως των ριζών σε επαφή με νέες μάζες εδάφους (root interception)
2. η μαζική ροή των στοιχείων από το εδαφικό διάλυμα προς τις ρίζες (mass-flow)
3. και η διάχυση των στοιχείων από περιοχές με υψηλότερη συγκέντρωση σε περιοχές με μικρότερη.

Στην περίπτωση του Cd, σύμφωνα με τους Grant και συν. (1998) και Marschner (1995), η διάχυση φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός τροφοδοσίας των ριζών. Η πρόσληψη του Cd από τα φυτά επηρεάζεται από ένα σύνολο παραγόντων. Οι Lugon-Moulin και συν. (2004), στον όρο παράγοντες συμπεριλαμβάνουν εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών και αγρονομικές πρακτικές, όπως λίπανση, άρδευση, ασβέστωση οξίνων εδαφών, προσθήκη εδαφοβελτιωτικών (κοπριά), καθώς και τις συνθήκες του περιβάλλοντος, που αναπτύσσονται τα φυτά. Μεταξύ των εδαφικών παραγόντων κυρίαρχη θέση κατέχουν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών και κυρίως η περιεκτικότητα των εδαφών σε Cd, το pH, η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα ανταγωνιστικών προς το Cd κατιόντων, ή ανιόντων με τα οποία το Cd σχηματίζει υδατοδιαλυτά ιονικά ζεύγη και η περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία (Jansson, 2002, McBride, 2002, Alloway, 1995, Wagner, 1993, Adriano, 1986), ενώ στους φυτικούς παράγοντες το είδος του φυτού αλλά και η ποικιλία του κάθε φυτικού είδους (Kuboi, 1986, Yang, 1995).

1.1.5.1. Ιδιότητες του εδάφους

Στις επόμενες ενότητες ο σχολιασμός αφορά τις ιδιότητες του εδάφους, όπως:

1. η περιεκτικότητα των εδαφών σε ολικό Cd
2. το pH

3. η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, (I.A.K.)
4. η οργανική ουσία, και
5. η σύσταση του εδαφικού διαλύματος και ιδιαίτερα η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους, ως αποτέλεσμα των εκκρίσεων του ριζικού συστήματος αλλά και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα, που επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd από τα φυτά.

Η συζήτηση για το ρόλο των ιδιοτήτων του εδάφους στην πρόσληψη του Cd από τα φυτά και ιδιαίτερα από τον καπνό περιλαμβάνει και τη συζήτηση, που θα χρειαζόταν να αναπτυχθεί σχετικά με λοιπούς συναφείς εδαφικούς παράγοντες, όπως οι αγρονομικές πρακτικές. Και τούτο γιατί οι αγρονομικές πρακτικές, όπως η λίπανση, η άρδευση, η προσθήκη υλικού ασβεστόσεως ή κοπριάς στα εδάφη, στην ουσία μεταβάλλουν τις εδαφικές ιδιότητες και συνεπώς δεν υπάρχει λόγος για ξεχωριστή συζήτηση.

1.1.5.1.1. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε Cd

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε ολικό Cd είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, που έχει διαπιστωθεί ότι επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του Cd και άρα και την πρόσληψή του από τα φυτά. Οι Lechoczky και Kiss (2002), καλλιέργησαν gye-grass σε δοχεία και βρήκαν ότι η συσχέτιση μεταξύ της ολικής περιεκτικότητας του Cd (εκχύλιση με HNO_3 και H_2O_2) και της προσλήψεως του Cd ήταν υψηλότερη από τη συσχέτιση μεταξύ του διαθέσιμου Cd (εκχύλιση με KCl και EDTA) και της προσλήψεως από φυτά gye-grass. Οι Kabata Pendias και Pendias (2001), παραθέτουν δεδομένα, που δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Cd σε στελέχη πατάτας και κόκκους κριθαριού εμφάνισαν μία γραμμική συσχέτιση με την ολική συγκέντρωση του Cd των εδαφών, στα οποία καλλιεργήθηκαν τα παραπάνω φυτά. O Alloway (1995), βρήκε ότι η ολική συγκέντρωση του Cd συσχετιζόταν με τη συγκέντρωση του Cd στο εδάδιμο τμήμα λάχανου, καρότου, μαρουλιού και ρεπανιού, όταν αυτά καλλιεργήθηκαν σε 50 διαφορετικά εδάφη, τα οποία είχαν ρυπανθεί με Cd από διαφορετικές πηγές. Ο ίδιος ερευνητής αναφέρει ότι εκτός από την ολική περιεκτικότητα των εδαφών σε Cd σημασία έχει και η προέλευση του Cd, η οποία καθορίζει και τις μορφές (διαθέσιμες ή μη), με τις οποίες αυτό εμφανίζεται στο έδαφος και συνεπώς και την πρόσληψή του από τα φυτά.

1.1.5.1.2. Το pH του εδάφους

Το pH του εδάφους είναι ίσως η σημαντικότερη ιδιότητα, η οποία καθορίζει την διαθεσιμότητά του από τα φυτά. Σε τιμές pH < 6,0 το Cd, όπως και άλλα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις με κυρίαρχη μορφή αυτή του ελεύθερου κατιόντος, Cd²⁺. Οι de Villargoel και συν. (1993), όπως και οι Holm και συν. (1995), έδειξαν ότι το ιόν Cd²⁺, μπορεί να αποτελέσει το 40-90% του συνολικού Cd του εδαφικού διαλύματος. Σε τιμές pH 6-8, εμφανίζεται ως έλασσον κλάσμα μετά το Cd²⁺, το ιονικό ζεύγος CdOH⁻, ενώ σε τιμές pH υψηλότερες, 7,0-7,5 με αποκορύφωμα τιμές 8,2-9,0 το ιονικό ζεύγος CdOH⁺ και τέλος ιονικό ζεύγος το Cd(OH)₂ σε τιμές pH>9,0 (Naidu ,1994).

Ο King (1988), σε πειράματα με καπνό, που καλλιεργήθηκε σε όξινα εδάφη με τιμές pH, που κυμαίνονταν μεταξύ 4,1 και 6,2, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή της τιμής του pH από το 5,7 μέχρι και το 7,0 (μετά από προσθήκη CaCO₃) προκάλεσε δραστική μείωση στη συγκέντρωση του Cd στα φύλλα του καπνού. Η μείωση μάλιστα ήταν μεγαλύτερη στα κατώτερα φύλλα, τα οποία εμφάνισαν και τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cd. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Khan και συν. (1992), σε πειράματα με καπνό τύπου Maryland. Οι Adamu και συν. (1989), σε εδάφη καλλιεργούμενα με καπνό τύπου Maryland, βρήκαν ότι η τιμή του pH των εδαφών συσχετιζονταν αρνητικά (r = -0,39) με τη συγκέντρωση του Cd στα φύλλα του καπνού. Η συσχέτιση μάλιστα αυτή εμφανίζονταν να είναι στατιστικώς σημαντική για πιθανότητα 99% .

Όσον αφορά άλλα φυτά, οι Tyler και Olsson (2001), σε πειράματα προσλήψεως 55 στοιχείων από φυτά gye-grass που καλλιεργήθηκαν σε όξινο έδαφος, βρήκαν ότι η μεταβολή της τιμής του pH από το 5,2 στο 7,8 προκάλεσε σημαντική μείωση στη συγκέντρωση των περισσότερων στοιχείων και μεταξύ αυτών και του Cd.

Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι όχι μόνο η αύξηση της τιμής του pH αλλά και η αύξηση της συγκεντρώσεως των HCO₃⁻ και Ca²⁺ ως συνέπεια της αυξήσεως του pH, συμβάλλει στη μεταβολή της διαλυτότητας και συνεπώς της πρόσληψης του Cd από τα φυτά. Σε παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή μείωσης της συγκεντρώσεως του Cd σε διάφορα φυτά (gye-grass, σιτάρι, καρότο, μαρούλι, τριτικάλε, ηλιάνθο, μπιζέλια, φασόλια) ως αποτέλεσμα της αυξήσεως της τιμής του pH κατέληξαν και οι Reed και συν. (2002), Cieccko και συν. (2001), Fernandes και συν. (1999), Oliver και

συν. (1998), Krebs και συν. (1998), Singh και συν. (1995), Handreck (1994) και τέλος οι Xue και Harison (1991).

1.1.5.1.3. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους

Τα αποτελέσματα όσον αφορά το ρόλο της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων στην πρόσληψη του Cd από τα φυτά ποικίλουν. Οι Miner και συν. (1997), σε πειράματα με τεύτλα και μαρούλια ακολουθούμενα από καπνό και φυστίκια στα ίδια πειραματικά τεμάχια, βρήκαν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της I.A.K. και του διαθέσιμου Cd (εκχύλιση με Mehlich 3, DTPA και EDTA). Στην περίπτωση μάλιστα του καπνού βρήκαν συσχέτιση μεταξύ της I.A.K. και της συγκεντρώσεως του Cd στον καπνό. Αντίθετα ο King (1988), σε πειράματα με φυτά καπνού, που καλλιεργήθηκαν σε εδαφοδοχεία, βρήκε ότι η I.A.K. δεν συμπεριλαμβάνονταν στις ιδιότητες του εδάφους, οι οποίες επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd από τον καπνό.

1.1.5.1.4. Η οργανική ουσία του εδάφους

Η οργανική ουσία του εδάφους μπορεί να θεωρηθεί ο δεύτερος σε σημαντικότητα, μετά το pH, παράγοντας που επηρεάζει την πρόσληψη του Cd από τα φυτά. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το Cd σχηματίζει με τις οργανικές ενώσεις είτε σύμπλοκα, είτε χηλικές ενώσεις. Οι χηλικές ενώσεις του Cd, οι οποίες σχηματίζονται με οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως για παράδειγμα με τα φουλβικά οξέα είναι συνήθως διαλυτές και συνεπώς διαθέσιμες για τα φυτά. Αντίθετα οι χηλικές ενώσεις του Cd, οι οποίες σχηματίζονται με οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως τα χουμικά οξέα είναι συνήθως δυσδιάλυτες και συνεπώς μη διαθέσιμες για τα φυτά (Alloway, 1995, Brady and Weil, 1996).

Εκτός από τον σχηματισμό συμπλόκων και χηλικών ενώσεων του Cd με τις οργανικές ενώσεις, το Cd ως κατιόν μπορεί να συγκρατηθεί από τα χουμικά και φουλβικά οξέα σε θέσεις ιονικής ανταλλαγής. Άλλωστε είναι γνωστό ότι σημαντικό μέρος της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων των εδαφών οφείλεται στην παρουσία της οργανικής ουσίας (Alloway, 1995). Οι αναφορές σχετικά με το ρόλο της οργανικής ουσίας είναι αντικρουόμενες. Έτσι ο Shum (1998), σε έρευνά του με εδάφη διαφορετικής μηχανικής σύστασης μελέτησε την επίδραση, που είχε η προσθήκη 5 διαφορετικών οργανικών υλικών φυσικής ή εμπορικής προέλευσης στις

διαθέσιμες μορφές του εδαφικού Cd. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε ήταν ότι το Cd μετατρέπεται σε περισσότερο ή λιγότερο διαθέσιμες μορφές ανάλογα με το προστιθέμενο οργανικό υλικό αλλά και τη μηχανική σύσταση του εδάφους. Πιο συγκεκριμένα μεταξύ των προστεθέντων οργανικών υλικών, εκείνα που προέρχονται από υπολείμματα καλλιέργειας μανιταριών ή από εμπορικά σκευάσματα χουμικών οξέων μείωσαν τις ποσότητες του εδαφικού ανταλλάξιμου Cd στα εδάφη, ενώ αύξησαν το κλάσμα του Cd το συνδεδεμένο με την οργανική ουσία μόνο στο αμμώδες έδαφος. Από την άλλη πλευρά η προσθήκη οργανικού υλικού προερχόμενου από υπολείμματα πουλερικών είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ανταλλάξιμου Cd αλλά και του συνδεδεμένου με την οργανική ουσία.

Άλλοι, όπως οι Neal και Sposito (1986), έδειξαν ότι η χρήση των υπολειμμάτων αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ως εδαφοβελτιωτικών για τα εδάφη οδηγούν στις περισσότερες περιπτώσεις σε αύξηση των διαθέσιμων μορφών του εδαφικού Cd εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας, που εμφανίζουν οι οργανικές ενώσεις αυτών των υλικών. Οι παραπάνω συγγραφείς, σε πειράματα με διαφορετικά εδάφη, βρήκαν ότι όταν οι συγκεντρώσεις του Cd στο εδαφικό διάλυμα είναι πολύ χαμηλές (0,001-12 μM), η συγκράτηση του Cd από τη στερεή φάση εμποδίζεται από τη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων, που το Cd σχηματίζει με τα οργανικά μόρια.

1.1.5.1.5. Τα οργανικά οξέα μικρού M.W. ως εκκρίσεις των ριζών

Αν και ο ρόλος των οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στο τμήμα της συζήτησης το σχετικό με την οργανική ουσία, λόγω του ενδιαφέροντος που απέκτησε η μελέτη τους, ως παραγόντων που επηρεάζουν την διαθεσιμότητα μικροθρεπτικών άλλα και τοξικών στοιχείων όπως το Cd και το Al, σχετικά πρόσφατα, προτιμήθηκε ο ρόλος τους στην πρόσληψη του Cd, να σχολιασθεί ξεχωριστά από την οργανική ουσία.

Τα οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους, (Low Molecular Weight Organic Acids, LMW OA), εμφανίζονται στο εδαφικό διάλυμα λόγω της αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας του εδάφους από τις εκκρίσεις μυκήτων και από τις εκκρίσεις του ριζικού συστήματος των φυτών. Καθοριστικό ρόλο στην παρουσία τους στο εδαφικό διάλυμα παίζει η μικροβιακή μάζα του εδάφους (Jones, 1998, Strobel, 2001). Μία μικρή ποσότητα των οξέων αυτών μπορεί να προστεθεί στα εδάφη ως ατμοσφαιρική απόθεση (βρόχινο νερό), ενώ έρευνες έχουν δείξει ότι τα οξέα αυτά βρίσκονται και

ως συστατικό της κοπριάς φρέσκιας ή και χωνεμένης, που συχνά χρησιμοποιείται στα γεωργικά εδάφη (Baziram ankenga and Sim ard, 1998).

Τα οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους, που έχει αναφερθεί η παρουσία τους στο εδαφικό διάλυμα γεωργικών και δασικών εδαφών, είναι το μυρμηκικό οξύ (μία καρβοξυλική ομάδα), το οξικό (μία καρβοξυλική ομάδα), το οξαλικό (δύο καρβοξυλικές ομάδες), το ηλεκτρικό (δύο καρβοξυλικές ομάδες), το τρυγικό (δύο καρβοξυλικές ομάδες), το μηλικό (δύο καρβοξυλικές ομάδες), το μηλονικό (δύο καρβοξυλικές ομάδες) και τέλος το κιτρικό (τρεις καρβοξυλικές ομάδες).

Τα οξέα αυτά χαρακτηρίζονται από MB <300 και από την παρουσία μίας ή περισσοτέρων καρβοξυλικών ομάδων οι οποίες δίστανται με συνέπεια να φορτίζονται αρνητικά και ως εκ τούτου να σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα και χηλικές ενώσεις με κατιόντα και συνεπώς και με το Cd, που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.

Σύμφωνα με τους Strobel (2001), Hees και συν. (2000), Jones (1998), Jones και Branssington (1998), Harter και Naidu (1995), Fox και Comerfold, (1990), ο ρόλος των οργανικών οξέων μικρού MB στην κινητοποίηση του Cd είναι πολύ σημαντικός καθώς τα σύμπλοκα, που σχηματίζονται στο εδαφικό διάλυμα συγκρατούνται από τη στερεή φάση, ενώ προστατεύουν το Cd από έκπλυση και ταυτόχρονα μπορούν να το μετατρέψουν σε διαθέσιμο για το ριζικό σύστημα των φυτών.

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων μικρού MB είναι υψηλότερες στο εδαφικό διάλυμα, που προέρχεται από το επιφανειακό στρώμα του εδάφους, όπου ο συνολικά περιεχόμενος άνθρακας στα οξέα αυτά αποτελεί το 10% του συνολικά διαλυμένου οργανικού άνθρακα.

Οι συγκεντρώσεις των συνήθως εμφανιζόμενων οργανικών οξέων με δύο και τρία καρβοξύλια, όπως είναι το οξαλικό, το ηλεκτρικό, το τρυγικό και το κιτρικό οξύ, κυμαίνονται μεταξύ 0-50 μM με τις υψηλότερες να εμφανίζονται στο διάλυμα εδαφών προερχόμενων από λιβάδια και δασικά εδάφη παρά από γεωργικά εδάφη. Σε αντίθεση, οι συγκεντρώσεις στο εδαφικό διάλυμα των οργανικών οξέων με ένα καρβοξύλιο, όπως για παράδειγμα το οξικό κυμαίνονται μεταξύ 0-1 mM, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα δασικών και γεωργικών εδαφών (Strobel, 2001, Jones, 1998).

Η χημική συμπεριφορά των οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους στο εδαφικό διάλυμα προσομοιάζει με εκείνη των διαλυτών ενώσεων του χούμου, δηλαδή

με τη συμπεριφορά των φουλβικών οξέων, καθώς τα καρβοξυλικά ανιόντα δεσμεύουν το κατιόν Cd^{2+} με τη μορφή συμπλόκων και συνεπώς το καθιστούν «εν δυνάμει διαθέσιμο» για τις ρίζες των φυτών. Οι Cieslinski και συν. (1998), σε πειράματά τους σε γλάστρες με 3 διαφορετικά εδάφη, στα οποία καλλιεργήθηκαν δύο ποικιλίες σκληρού σιταριού με διαφορετικότητα ως προς την πρόσληψη Cd, αναφέρουν ότι :

α) ο τύπος του εδάφους επηρέασε τη συνολική ποσότητα των οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους στο εδαφικό διάλυμα, δείχνοντας ότι οι χημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους μπορούν να μεταβάλλουν τη σύνθεση αλλά και την ποσότητα των οξέων στο διάλυμα,

β) τα οξέα ήταν παρόντα στη ριζόσφαιρα και όχι στο υπόλοιπο έδαφος γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η προέλευσή τους οφείλεται στις εκκρίσεις του ριζικού συστήματος και στη μικροβιακή δράση,

γ) το 84-93% της συνολικής ποσότητας ήταν το οξικό και το ηλεκτρικό οξύ,

δ) η ποικιλία σκληρού σιταριού υψηλής πρόσληψης σε Cd, που δοκιμάστηκε, βρέθηκε να έχει στην περιοχή της ριζόσφαιρας μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους από ότι η αντίστοιχη ποικιλία χαμηλής πρόσληψης σε Cd.

Σε επιβεβαίωση των ανωτέρω, μελέτες προσροφήσεως του Cd από τη στερεή φάση των εδαφών με ή χωρίς την παρουσία στο διάλυμα των οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους έδειξαν ότι:

α) η παρουσία του Cd στο διάλυμα είναι με τη μορφή συμπλόκου Cd-ανιόν οξέος,

β) η κινητικότητα του συμπλόκου Cd-ανιόν οξέος οφείλεται κυρίως στη διάχυση και

γ) η συνεχής απελευθέρωση των οργανικών οξέων ως εκκρίσεων από τις ρίζες των φυτών έχει ως αποτέλεσμα τη διαρκή παρουσία διαθέσιμων μορφών του Cd στο διάλυμα (Krishna, 1997).

Σε πειράματα προσροφήσεως, που πραγματοποίησαν οι Chubin και Street (1981), με δύο κλάσματα αργίλου, διαπίστωσαν ότι η παρουσία κιτρικού ανιόντος στο διάλυμα συνετέλεσε στη μείωση της προσροφήσεως του Cd από τη στερεή φάση κατά 25% , κάτω από όξινες συνθήκες. Οι Naidu και Harter (1998), βρήκαν ότι η παρουσία οργανικών οξέων στο διάλυμα κάτω από όξινες συνθήκες οδήγησε στην μετακίνηση «εκρόφηση» ποσοτήτων Cd από τη στερεή φάση προς το εδαφικό διάλυμα με τα

ιόντα του μηλικού οξέος να μετακινούν μεγαλύτερες ποσότητες σε σύγκριση με αυτά του οξικού οξέος. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Qin και συν. (2004).

1.1.5.1.6. Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων

Η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα ανταγωνιστικών με το Cd κατιόντων ως προς την προσρόφηση του από τα στερεά συστατικά του εδάφους συμβάλλει στη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων Cd στο εδαφικό διάλυμα και επομένως αυξάνει την πρόσληψη του από τα φυτά. Σύμφωνα με τους Garcia-Miragaya και Page (1976), τρεις είναι οι βασικοί μηχανισμοί, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μείωση της συγκρατήσεως του Cd από τη στερεή φάση εξαιτίας της παρουσίας ανταγωνιστικών και άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα:

1. ο ανταγωνισμός των άλλων υπαρχόντων κατιόντων με το Cd^{2+} για θέσεις ιονικής ανταλλαγής,
2. η μείωση της ενεργότητας του Cd^{2+} στο διάλυμα και
3. ο σχηματισμός μη φορτισμένων ή και αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων του Cd με τα υπάρχοντα ανιόντα στο διάλυμα.

Ο Christensen (1984b), αναφέρει ότι αν και ο Zn δεν ανταγωνίζεται ισχυρά το Cd, εν τούτοις η παρουσία του στο εδαφικό διάλυμα αλλά και η παρουσία κατιόντων, όπως το Ca^{2+} και το H^+ είναι δυνατόν να αντικαταστήσουν το Cd στις θέσεις συγκρατήσεως στα εδαφικά τεμαχίδια και κατά αυτόν τον τρόπο να αυξήσουν τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα. Αντίθετα με τα παραπάνω, οι Abdel-Sabour και συν. (1987), σε πειράματα με ένα ιλλοπηλώδες έδαφος, στο οποίο προστέθηκαν Cd και Zn και καλλιεργήθηκε στη συνέχεια με καλαμπόκι και τεύτλα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της προσθήκης του Zn σε τιμές >50 $\mu\text{g/g}$ εδάφους, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκεντρώσεως του Cd στα φυτά αυτά.

Ειδικότερα για το Ca, οι Tem minghoff και συν. (1995), Boekhold και συν. (1993), Cowan και συν. (1991), έδειξαν ότι η παρουσία του στο διάλυμα μειώνει την προσρόφηση του Cd από τη στερεή φάση λόγω ανταγωνισμού για τις θέσεις προσροφήσεως και αυξάνει τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα.

Εκτός των κατιόντων που αναφέρθηκαν η παρουσία και άλλων κατιόντων, όπως NH_4^+ , K^+ στο εδαφικό διάλυμα φαίνεται ότι επηρεάζει την πρόσληψη του Cd από τα φυτά. Οι Lorenz και συν. (1994), με πειράματά σε δοχεία με φυτά ρεπανιού, που καλλιεργήθηκαν σε ένα αμμώδες έδαφος, έδειξαν ότι η προσθήκη περίσσειας

λιπασμάτων αζώτου (NH_4NO_3) και καλίου (KNO_3) προκάλεσε μείωση της τιμής του pH, αύξηση των βασικών κατιόντων (K, Mg) αλλά και των βαρέων μετάλλων (Mn, Cd) στο εδαφικό διάλυμα καθώς και αύξηση στην πρόσληψη του Cd από φυτά ρεπανιού. Σύμφωνα με την ερμηνεία, που έδωσαν οι ερευνητές αυτοί τα παραπάνω οφείλονται σε μηχανισμούς ιονικής ανταλλαγής και διαλυτοποίησης των ανθρακικών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την απελευθέρωση των ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.

1.1.5.2. Φυτικοί παράγοντες

Μεταξύ των φυτικών παραγόντων το είδος του φυτού και η ποικιλία είναι οι παράγοντες εκείνοι, που επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd. Τα διάφορα φυτικά είδη όπως και οι ποικιλίες του ίδιου φυτικού είδους έχουν διαφορετική ικανότητα στο να προσλαμβάνουν, συσσωρεύουν αλλά και να ανέχονται την παρουσία του Cd στους φυτικούς τους ιστούς. Οι Kuboi και συν. (1986), ανέπτυξαν διάφορα φυτικά είδη σε θρεπτικά διαλύματα και κατέληξαν στο ότι:

1. φυτά με χαμηλή βιοσυσώρευση Cd είναι, όσα ανήκουν στα ψυχανθή (φασόλι, μπιζέλι, κλπ)
2. φυτά με μέτρια βιοσυσώρευση Cd είναι, όσα ανήκουν στα αγρωστώδη (σιτάρι, κριθάρι, αραβόσιτος, κλπ), κολοκυνθώδη (κολοκύθι, πεπόνι, αγγούρι, κλπ), λιλιανθή (κρεμμύδι, σκόρδο, υάκινθος κλπ), σκιαδοφόρα (καρότο) και
3. φυτά με μεγάλη βιοσυσώρευση είναι, όσα ανήκουν στα σολανώδη (καπνός, τομάτα, πατάτα, κλπ), στα σταυρανθή (κουνουπίδι, λαχανίδα, μπρόκολο, ελαιοκράμβη, ρεπάνι κλπ), στα χηνοποδοειδή (σπανάκι, παντζάρι, κλπ), και τέλος στα σύνθετα (ηλίανθος, χαμομήλι, κλπ).

Οι Mench και συν. (1994), σε πειράματα με φυτά καπνού και gye-grass, σε εδάφη ρυπασμένα με Cd βρήκαν ότι ο καπνός συσώρευσε 10 φορές περισσότερο Cd από ότι τα φυτά gye-grass. Οι Mc Laughlin και συν. (1994b), βρήκαν σημαντικές διαφορές ως προς την πρόσληψη του Cd από 14 ποικιλίες πατάτας, που καλλιεργήθηκαν σε διαφορετικές τοποθεσίες, με μία μέση συγκέντρωση που κυμαίνονταν μεταξύ 30-50 $\mu\text{g/g}$ χλωρού φυτικού βάρους.

Οι Xue και Harison (1991), βρήκαν ότι ανάμεσα σε 6 ποικιλίες μαρουλιών υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς την πρόσληψη του Cd από τα φύλλα με

αποτέλεσμα η κατανάλωση της ποικιλίας με την μικρότερη πρόσληψη να μπορεί να μειώσει τη ημερήσια πρόσληψη Cd στον καταναλωτή κατά 40% .

Οι Wagner και Yeargan (1986), έδειξαν ότι μεταξύ των ειδών του καπνού *Nicotiana tabacum* και *Nicotiana rustica*, το μεν πρώτο βιοσυσσωρεύει το Cd στα φύλλα και στις ρίζες, ενώ το δεύτερο κυρίως στις ρίζες εμφανίζοντας τη μισή συγκέντρωση Cd στα φύλλα από την αντίστοιχη του *Nicotiana tabacum*. Επί πλέον έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cd ήταν μεγαλύτερη στα παλαιότερα φύλλα και στις νεότερες ρίζες (ριζικά τριχίδια). Επιπρόσθετα από την επίδραση της ποικιλίας του φυτού στην πρόσληψη του Cd, η μεταφορά του και η βιοσυσσώρευση του στα διάφορα τμήματα του φυτού ποικίλει. Γενικά θεωρείται ότι οι συγκεντρώσεις του Cd είναι χαμηλότερες στους σπόρους, και στα στελέχη σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις Cd στις ρίζες και στα φύλλα, όπως αυτό προκύπτει από σχετικές έρευνες στο λάχανο, στο σπανάκι και στον καπνό (Adriano, 1986).

1.2. Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

1.2.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεολίθων είναι ένα τετράεδρο πυριτίου ή αργιλίου που το περιστοιχίζουν τέσσερα οξυγόνα. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα αρνητικό φορτίο λιγότερο απ' ό τι το Si, το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{+2} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεολίθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

1. Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση
2. Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο
3. Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν ο ευλανδίτης, ο σωλβίτης, ο brewsterite.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεολίθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα, που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).

1.2.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm^{-3} .

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τομσονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλάματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεολίθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων μειώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K^+ και το Na^+ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca^{+2} αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από

τη μία θέση στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^{+2} και όχι K^{+} (Gottardi, G. 1985).

1.2.3. Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική τους σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα σε κατιόντα και τον λόγο Si/Al. Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το K^{+} , το Na^{+} και το Ca^{+2} . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται σε μερικούς ζεόλιθους.

Αν και το κάλιο περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του. Ο κανονικός αριθμός των ατόμων K^{+} , Na^{+} , Ca^{+2} ατόμων στον σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από την σχέση $\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca} = \text{Al}$.

Αντικαταστάσεις των ιόντων Al^{+3} από Si^{+4} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al από Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο tomonidine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/Al = 1.

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{+3} από Si^{+4} είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{+2} και Al^{+3} από K^{+} , Na^{+} και Si. Γίνεται αντικατάσταση επίσης Ca^{+2} από Na^{+} και K^{+} χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσής του και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984). Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης

μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά τα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από την οικονομική άποψη. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως περιβάλλοντα, κατά την διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

1.2.4. Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

Ιαπωνία: Για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο, καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

Η.Π.Α: Η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις στον τομέα αυτό. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τώρα τελευταία έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart, M. 1984).

Κούβα: Έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή σε Na. Χρησιμοποιείται στη γεωργία και τη κτηνοτροφία (Kuzvart, M. 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία.

1.2.5. Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία.

Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

1. Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
2. Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

1. Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα. Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρος όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος
- Η Δ. Θράκη (Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι:στιλβίτη, λαβμονίτη
- Η Λήμνος όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου, Δομσονίτη
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου, αναλκίμου.

2. Ζεόλιθοι σε τουφικά υλικά. Στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τουφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ.Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φέρρες όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).
- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύσταση τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύονται από σεμκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάτε στη δυτική λεκάνη της Σάμου (Καρλόβασι) όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ και πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K-άστριου και σμεκτίτη.
- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεσίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.
- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Είναι μοντέλο σχηματισμού σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες(πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι.

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

1.2.6. Χρήσεις ζεόλιθων

Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεόλιθων (Dyer. A, 1984).

1. Ως προσθετικά χαρτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν άλλα όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων που ανέρχεται σε 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.
2. Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000-6.000 τόννοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Άρα η λίπανση που συνήθως εκπλένεται από τα επιφανειακά νερά, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.
3. Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση χρωστικών ουσιών, καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του τριφωσφορικού άλατος νατρίου το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά που περιέχουν το φωσφορικό άλας.

Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4. Στην κτηνοτροφία. Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κόττες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου, το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.
5. Στις ιχθυοκαλλιέργειες. Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου». Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.
6. Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι

περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του SO_2 από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης η απομάκρυνση του SO_2 και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό, μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO_2 /gr ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO_2 . Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

7. Καθαρισμός υγρών. Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.
8. Στα οικοδομικά υλικά. Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

9. Κατάλυση. Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

1.3. Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1.3) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\text{FeO}(\text{OH})$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε

περιοχές της Γερμανίας.



Εικόνα 1.3 Ορυκτό του γκαιτίτη

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. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου.

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι μόνο στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λιμονίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις, κοκκινόχρωμα (Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ($\alpha\text{-FeOOH}$) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H_2O . Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκατατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

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.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος, 2004) .

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων:

- Zn
- Pb
- Ni
- Cd
- Cu

και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για της βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά απόβλητα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino, 1995).

1.4. Μπετονίτης

Ο μπετονίτης χαρακτηρίζεται σαν ακάθαρτο αργιλικό πέτρωμα. Ο μοντμοριλλονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου, με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλες των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Υπάρχουν διάφοροι τύποι μπετονίτη και τα ονόματά τους εξαρτώνται από τα κυρίαρχα στοιχεία:

- K
- Na
- Ca
- Al

Ο μπετονίτης διαμορφώνεται συνήθως από την αποσάθρωση της ηφαιστειακής τέφρας, τις περισσότερες φορές με την παρουσία νερού.

Για βιομηχανικούς σκοπούς, δύο κύριες κατηγορίες μπετονίτη υπάρχουν:

1. μπετονίτης νατρίου και
2. μπετονίτης ασβεστίου.

Σε στρωματογραφία αναφέρονται συνήθως ως K-μπετονίτες (μπετονίτες καλίου) όταν το κυρίαρχο είδος πηλού είναι ο ιλλίτης. Τα πιο κυρίαρχα είδη είναι ο μοντμοριλλονίτης και ο καολινίτης.

1.4.1. Μπετονίτης νατρίου

Ο μπετονίτης νατρίου διαστέλλεται όταν είναι υγρός, επειδή απορροφά αρκετές φορές σε νερό την ξηρή μάζα του. Εξαιτίας της εξαιρετικής κολλοειδούς ιδιότητάς του χρησιμοποιείται σε λάσπη γεωτρήσεων για πετρέλαιο και φυσικό αέριο και για γεωτεχνικές και περιβαλλοντικές έρευνες. Η ικανότητά του να διαστέλλεται κάνει επίσης τον μπετονίτη νατρίου να χρησιμοποιείται ως στεγανωτικό υλικό.

Ο μπετονίτης νατρίου χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των γεω-συνθετικών χιτώνων (GCL) επειδή μπορεί να "συγκολλήσει" μεταξύ τους συνθετικά υλικά. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται επειδή:

- επιτρέπει την πιο εύκολη μεταφορά και την εγκατάσταση
- μειώνει σημαντικά τον όγκο του μπετονίτη νατρίου που απαιτείται

1.4.1.1. Τα μπετονικά γεωσύνθετα

Τα μπετονικά γεωσύνθετα (GCL) :

1. Χρησιμοποιούνται σαν αργιλικό υπόστρωμα κάτω από τη γεωμεμβράνη και σαν πρωτεύουσα στεγανοποίηση κυρίως στην κάλυψη χωματερών.
2. Διαστρώνεται ελεύθερα με επικάλυψη φύλλων. Στην επικάλυψη συνήθως μεταξύ των φύλλων στρώνεται χύμα μπετονίτης για να επιτευχθεί στεγανότητα της διεπιφάνειας.

Στην Ελλαδική αγορά υπάρχουν όλα τα είδη GCL. Γεωσύνθετα ειδικού τύπου μπετονίτη χρησιμοποιούνται στην κατασκευή στεγανολεκανών

1.4.2. Μπετονίτης ασβεστίου

Μπετονίτη ασβεστίου χρησιμοποιούμε σαν προσροφητικό των ιόντων στο διάλυμα. Ο μπετονίτης ασβεστίου μπορεί να μετατραπεί σε μπετονίτη νατρίου (που ονομάζεται εμπλουτισμός νατρίου ή ενεργοποίηση του νατρίου) και να παρουσιάζει πολλές από τις ιδιότητες του μπετονίτη νατρίου από μια διαδικασία γνωστή ως ανταλλαγή ιόντων. Συνήθως αυτό σημαίνει την προσθήκη 5-10% σε διαλυτό άλας νατρίου όπως ανθρακικό νάτριο υγρό μπετονίτη ασβεστίου.

1.4.2.1. Χρήσεις μπετονίτη ασβεστίου

Ο ακατέργαστος ή κατεργασμένος ασβεστούχος μπετονίτης είναι σημαντικός για τις ισχυρές προσροφητικές του ικανότητες. Ορισμένες χρήσεις του αναφέρονται:

1. Σαν προσροφητικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
2. Συνδετικό υλικό
3. Καταλύτης
4. Υλικό κατακράτησης
5. Σαν σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και σαν πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
6. Καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις, κ.α.

1.4.3. Μπετονίτης καλίου

Επίσης γνωστός ως μπετονίτης καλίου ή Κ-μπετονίτης. Ο μπετονίτης καλίου είναι πηλός πλούσιος σε ιλλίτη και σχηματίζεται από τις μεταβολές της ηφαιστειακής τέφρας.

1.4.4. Ιστορικά δεδομένα

Η παγκόσμια παραγωγή μπετονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπετονίτη είναι οι Η.Π.Α με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη κατέχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπετονίτη με τη Ελλάδα να παράγει το 32,5% της συνολικής παραγωγής της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

1.5. Καπνός



Ο καπνός είναι μονοετές, ποώδες φυτό, ανήκει στην οικογένεια των σολανωδών (Solanaceae) και στο γένος Nicotiana. Καλλιεργείται για τα φύλλα του, τα οποία μετά από κατάλληλη επεξεργασία χρησιμοποιούνται για κάπνισμα.

1.5.1. Χαρακτηριστικά

Ο βλαστός του καπνού φτάνει το ύψος των 2 μέτρων, τα άνθη του είναι σωληνόμορφα λευκού, ροζ ή κόκκινου χρώματος και σχηματίζουν ταξιανθίες. Ο καρπός είναι κάψα και περιέχει μερικές χιλιάδες σπόρια. Ο καπνός γονιμοποιείται εύκολα με τα έντομα και τον άνεμο. Τα φύλλα του εναλλάσσονται και είναι είτε με μίσχους είτε χωρίς, φτάνοντας στο μήκος τα 80 εκατοστά. Ο βλαστός του είναι τριχοειδής με μικρές ίνες που εκκρίνουν ένα ιξώδες υγρό.

Το χαρακτηριστικό του καπνού είναι η νικοτίνη, ένα αλκαλοειδές της ομάδας των πυριδινών, που βρίσκεται κυρίως στα φύλλα. Είναι εθιστικό και χαρακτηρίζεται σαν ναρκωτικό. Η ποσότητα της νικοτίνης στο φυτό εξαρτάται από το είδος, την ποικιλία και τις κλιματολογικές συνθήκες. Στα καπνά των πούρων επειδή υφίστανται ειδική επεξεργασία με διάφορες ζυμώσεις, χάνεται αρκετή ποσότητα νικοτίνης.

Ο προσδιορισμός της ποιότητας του καπνού έχει να κάνει με το πάχος και το μήκος του φύλλου, την ελαστικότητα, το χρωματισμό, την υφή και διάφορα χημικά χαρακτηριστικά. Επίσης ένας τύπος καπνού θεωρείται καλός όταν έχει προτίμηση από πολλούς καπνιστές και είναι αρωματικός, πολύ ή λιγότερο, δυνατός ή ελαφρύς με γλυκιά ή λιγότερο γλυκιά γεύση.

1.5.2. Τύποι καπνού

Δύο είναι οι βασικοί τύποι καπνού:

1. **Αμερικάνικα καπνά:** Είναι 3 οι βασικοί τύποι των Αμερικάνικων καπνών. Ο τύπος **Βιρτζίνια** που κάθε φυτό έχει 25 περίπου φύλλα μεγάλου μεγέθους με χρώμα κιτρινωπό που οφείλεται κυρίως στη σύσταση του εδάφους των αγρών που καλλιεργείται. Τα καπνά τύπου **Μπέρλεϋ** (Burley) των οποίων τα φύλλα είναι μικρότερα από τα Βιρτζίνια και το χρώμα των φύλλων τους είναι πράσινο ανοιχτό ο βλαστός τους δε λευκοκίτρινος. Ο τύπος αυτός καλλιεργείται και στην Ελλάδα. Τέλος τα καπνά τύπου **Fire-cured** με τα φύλλα τους να έχουν μαύρο χρώμα, σκληρή υφή και ιδιαίτερη βαριά γεύση.
2. **Ανατολικά καπνά:** Καλλιεργούνται σε εδάφη ξηρά και φτωχά είναι δε ποικιλίες καπνών με μικρά και κοντά φύλλα. Θεωρούνται αρκετά εύγευστα καπνά και πολύ καλής ποιότητας. Βρίσκονται σε καλλιέργειες στην Ελλάδα, Βουλγαρία, Σερβία, Τουρκία, Συρία και αλλού. Τα καλύτερης ποιότητας ανατολικά καπνά φύονται στις Μεσογειακές χώρες και ωριμάζουν κυρίως τις ξηρές περιόδους χωρίς πολλές βροχές.

1.5.3. Σχέση του Cd με τον καπνό και τα προϊόντα καπνίσματος

Ο καπνός ως είδος έχει την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύει Cd σε μεγαλύτερες ποσότητες συγκρινόμενος με άλλα φυτά. Ο Mc Lean (1976), αναφέρει ότι μεταξύ 10 ειδών, που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος με ολικό Cd 0,65 μg/g εδάφους, και επιπλέον δέχθηκε την προσθήκη 5 μg/g Cd, τα φύλλα του καπνού εμφάνισαν την υψηλότερη συγκέντρωση Cd, που ήταν 11,6 μg/g ξ.ο. Ο Isermann (1983), με πειράματα σε εδαφοδοχεία με διαφορετικές ποικιλίες 6 ειδών, όπως μαρούλια, σπανάκια, σέλινια, πατάτες, κριθάρι και καπνό, τα οποία καλλιεργήθηκαν σε αργιλλοπηλώδες έδαφος με pH=7,2, το οποίο ρυπάνθηκε με προσθήκη 20-40 μg/g εδάφους Cd, διαπίστωσε ότι τα φύλλα του καπνού είχαν την υψηλότερη συγκέντρωση Cd (56,5 μg/g ξ.ο.). Η συγκέντρωση μάλιστα αυτή ήταν σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη στο σέλινο,

που ήταν το δεύτερο φυτικό είδος με την υψηλότερη συγκέντρωση Cd (28,8 μg/g ξ.ο στα φύλλα και 20,1 μg/g ξ.ο. στους βολβούς). Οι Wagner και Yeargan (1986), αναφέρουν τον καπνό ως είδος που κατεξοχήν συσσωρεύει το Cd στα φύλλα και στις ρίζες. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και ο Adriano (1986), ο οποίος αναφέρει ότι το Cd συγκεντρώνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στα φύλλα του καπνού από ότι σε άλλα φυτικά μέρη. Ο Wagner (1993), αναφέρει ότι ο καπνός έχει την ιδιότητα να συσσωρεύει μεγάλες ποσότητες Cd, όταν αυτός βρεθεί σε συνθήκες υψηλής εκθέσεως σε Cd και ότι αυτό οφείλεται κυρίως στην ανεκτικότητα του ως προς το Cd συγκρινόμενος με άλλα φυτά, όπως είναι το σπανάκι και η σόγια.

Το Cd μέσω των φύλλων του καπνού, που είναι και το εμπορεύσιμο τμήμα του φυτού εισέρχεται στα προϊόντα καπνίσματος δηλαδή στα τσιγάρα, τα πούρα, τον καπνό μασήματος κλπ. Η υψηλή πτητικότητα του Cd κατά τη διάρκεια της καύσεως του καπνού επιτρέπει την απευθείας μεταφορά του 5-20% του Cd στο κύριο ρεύμα του καπνού και δια αυτού στον ανθρώπινο οργανισμό. Ιατρικές έρευνες δείχνουν ότι το 10-20% της περιεκτικότητας ενός τσιγάρου σε Cd εισπνέεται από τον άνθρωπο. Οι ίδιες έρευνες δείχνουν ότι το 45-50 % του εισπνεομένου Cd μπορεί να απορροφηθεί κυρίως από τους πνεύμονες και δευτερευόντως από το έντερο. Επίσης βρέθηκε ότι οι καπνιστές έχουν 4-5 φορές περισσότερο Cd στο αίμα τους και 2-3 περισσότερο Cd στα νεφρά τους από ότι οι μη καπνιστές. Αντίθετα βρέθηκε ότι οι παθητικοί καπνιστές, ακόμη και σε συνθήκες υψηλής εκθέσεως σε Cd, παρουσίασαν χαμηλή συγκέντρωση Cd (Westcott and Spincer, 1974).

Είναι γενικώς παραδεκτό ότι τα τρόφιμα, τα προερχόμενα από τα φυτά, αποτελούν την κύρια πηγή του Cd του εισερχόμενου στον ανθρώπινο οργανισμό και μάλιστα σε ποσοστό >70% . Επίσης είναι παραδεκτό ότι το κάπνισμα συντελεί στην αύξηση της προσλήψεως του Cd από τον άνθρωπο. Η καθημερινή πρόσληψη του Cd από τον ανθρώπινο οργανισμό, η προερχόμενη από φυτικά τρόφιμα, έχει υπολογισθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 10 και 50 μg ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 1992) ανέρχεται σε 70 μg για ένα μέσο άνδρα 70 κιλών και 60 μg για μία μέση γυναίκα 60 κιλών.

Όσον αφορά στη συμμετοχή των προϊόντων του καπνίσματος στην ημερήσια πρόσληψη του Cd από τους καπνιστές, θα πρέπει να αναφερθεί ότι πολλές έρευνες ανά τον κόσμο έχουν μελετήσει την περιεκτικότητα των τσιγάρων σε Cd. Οι Watanabe και συν. (1987), σε έρευνά τους με 331 διαφορετικές ετικέτες τσιγάρων,

προερχόμενων από 20 χώρες, αναφέρουν περιεκτικότητες Cd στα τσιγάρα που κυμαίνονται μεταξύ 0,29 και 3,38 μg/g. Οι Bell και Mulhi (1990), σε επισκόπηση με 10 ετικέτες Αμερικανικών τσιγάρων από τα πλέον εμπορικά, αναφέρουν περιεκτικότητες Cd, που κυμαίνονται μεταξύ 0,89 και 1,08 μg/g. Επιπρόσθετα οι Jung και Thornton (2004), σε έρευνα με τσιγάρα προερχόμενα από την Κορεατική και τη Βρετανική καπνοβιομηχανία, αναφέρουν μέσες περιεκτικότητες Cd 1,02 μg/g και 0,90 μg/g αντίστοιχα. Με βάση τις παραπάνω περιεκτικότητες των τσιγάρων σε Cd και με δεδομένο ότι το 10-20% της περιεκτικότητας αυτής εισπνέεται από τον καπνιστή, η εισερχόμενη ποσότητα Cd στον ανθρώπινο οργανισμό δια του καπνίσματος κυμαίνεται μεταξύ 0,05 και 0,2 μg/τσιγάρο (Phu Lich et al, 1990, Jung and Thornton 2004, WHO, 1992). Συνεπώς το κάπνισμα και ειδικά στις περιπτώσεις εκείνες, που γίνεται κατάχρηση από τον καπνιστή, είναι μία συνήθεια, η οποία μπορεί να συντελέσει στην αύξηση της ημερήσιας προσλήψεως του Cd από τον άνθρωπο κατά 20-30 μg.

1.5.4. Πρόσληψη, μετακίνηση και αποθήκευση του Cd στα διάφορα φυτικά μέρη του καπνού - Ο ρόλος του στη φυσιολογία του καπνού

Η πρόσληψη του Cd από τον καπνό γίνεται, όπως και για τα άλλα φυτά από το ριζικό του σύστημα, το μεγαλύτερο ποσοστό, του οποίου βρίσκεται σε βάθος 0-20 cm και είναι πλούσιο θυσανωτό, αποτελούμενο από μία κεντρική ρίζα και πολλές πλευρικές ρίζες και ριζικά τριχίδια. Η συμβολή του ριζικού συστήματος του καπνού (μήκος και μέγεθος ρίζας) μελετήθηκε πρόσφατα από τους Keller και συν. (2003). Σε πειράματά τους με διάφορα φυτά, που εμφανίζουν υψηλή βιομάζα αλλά και με ένα φυτό, το οποίο αποδεδειγμένα υπερσυσσωρεύει Cd, το *Thlaspi caerulescens*, έδειξαν ότι όσον αφορά στην πρόσληψη του Cd από το ριζικό σύστημα, ο καπνός κατατάσσεται στη δεύτερη θέση μετά τον υπερσυσσωρευτή Cd.

Από το μέρος του Cd που εισέρχεται στον καπνό, το μικρότερο σε ποσότητα παραμένει στις ρίζες, ενώ το μεγαλύτερο μετακινείται προς τα φύλλα με προτίμηση, λόγω του ότι είναι γενικά δυσκίνητο στοιχείο, τα παλαιότερα από ότι τα νεότερα φύλλα. Οι Wagner και Yeagan (1986), σε πειράματα με νεαρά αλλά και με ώριμα φυτά καπνού, που καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικά διαλύματα, στα οποία προστέθηκε Cd

επιβεβαιώνουν τα παραπάνω. Οι Clarke και Brennan (1983), βρήκαν συγκεντρώσεις Cd σε φύλλα καπνού διπλάσιες από τις αντίστοιχες στις ρίζες.

Οι μηχανισμοί της συμπεριφοράς και της συσσωρεύσεως του Cd στα φυτά δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Πιστεύεται ότι μηχανισμοί του ριζικού συστήματος είναι βασικά υπεύθυνοι για τη μετακίνηση του Cd προς τα φύλλα. Οι Wagner και συν. (1988), εμβολίασαν βλαστούς από είδη καπνού, που βιοσυσσωρεύουν πολύ Cd, σε ρίζες, που βιοσυσσωρεύουν λιγότερο Cd και το αντίθετο. Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν, απέδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cd στα φύλλα ελέγχεται από την ποσότητα του Cd, που απελευθερώνουν οι ρίζες.

Ένα ιδιαίτερο φυσιολογικό γνώρισμα του Cd, που αναδεικνύεται από πληθώρα μελετών, είναι ότι το Cd στο εσωτερικό των κυττάρων σχηματίζει με τις μικρού μοριακού βάρους ανιονικές πρωτεΐνες σύμπλοκα, τα ονομαζόμενα πεπτίδια ή φυτοχηλατίνες (Reese and Wagner, 1987). Οι Vogeli-Lange και Wagner (1996), αναφέρουν ότι κάτω από συνθήκες υψηλής εκθέσεως σε Cd τα πεπτίδια, που αυτό σχηματίζει, εναποτίθενται στα χυμοτόπια των κυττάρων. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι στα χυμοτόπια των κυττάρων το Cd συσσωρεύεται κυρίως ως σύμπλοκο με ενδογενή οργανικά οξέα, των οποίων η παρουσία είναι ανεξάρτητη από την παρουσία ή μη των φυτοχηλατινών (Krotz et al, 1989). Ο σχηματισμός των φυτοχηλατινών, σύμφωνα με πολύ πρόσφατες έρευνες, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα καλό προειδοποιητικό σύστημα της τοξικής δράσεως του Cd για τα φυτά καλαμποκιού και σιταριού (Keltjens and Beusichem, 1998).

1.5.5. Ιστορικά δεδομένα

Στην Αμερική πολύ πριν ανακαλυφθεί από τον Κολόμβο οι Ινδιάνοι χρησιμοποιούσαν τον καπνό και πίστευαν ότι έχει σπουδαίες φαρμακευτικές ιδιότητες. Τον κάπνιζαν ή τον μασούσαν και έπαιζε σημαντικό ρόλο στις διάφορες τελετουργίες. Η εισαγωγή του στην Ευρώπη έγινε το 1556 όταν έφτασε στη Γαλλία και στη συνέχεια στην Πορτογαλία και την Ισπανία. Οι ιδιότητές του έγιναν γνωστές χάρη στον Γάλλο πρεσβευτή στην Πορτογαλία Jean Nicot στον οποίον οφείλεται και η επιστημονική του ονομασία, *Nicotiana tabacum*. Από εκεί με τους Πορτογάλους και Ισπανούς θαλασσοπόρους μεταφέρθηκε σε ολόκληρο τον κόσμο. Στην Ελλάδα ο

καπνός έφτασε στις αρχές του 17ου αιώνα και καλλιεργήθηκε πρώτα στην Ξάνθη και
αργότερα στη Μακεδονία.

1.6. Μηδική



Φυτό ποώδες που ανήκει στην οικογένεια των ψυχανθών, το γνωστό μας ήμερο τριφύλλι. Θεωρείται το κυριότερο κτηνοτροφικό φυτό, το πιο διαδομένο και από την αρχαιότητα ακόμη. Οι αρχαίοι Έλληνες το καλλιεργούσαν και το ονόμαζαν μηδική πόα.

Σήμερα η μηδική καλλιεργείται συστηματικά στα τεχνητά λιβάδια. Τέτοια τεχνητά λιβάδια με μηδική μπορούν να διαρκέσουν από 4 μέχρι 7 χρόνια. Η μηδική περιέχει αρκετή ποσότητα πρωτεϊνών και φυτό-οιστρογόνων, που ενισχύουν τις αναπαραγωγικές ικανότητες των ζώων. Η μηδική καλλιεργείται μέχρι και στο υψόμετρο των 1.000 μέτρων και τον πρώτο χρόνο της καλλιέργειάς της είναι δυνατό να θεριστεί 3 - 4 φορές.

Ο θερισμός γίνεται όταν έχουν ανοίξει περίπου τα δύο τρίτα των λουλουδιών. Η θερισμένη μηδική, αφού μαραθεί λίγο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί φρέσκια για τη διατροφή των ζώων ή ακόμη μπορεί να μείνει στο χωράφι, μέχρι να γίνει σανός και να αποθηκευτεί για να χρησιμοποιηθεί αργότερα. Σήμερα η αποξήρανση γίνεται και τεχνητά και στη συνέχεια αλέθεται και μετατρέπεται σε μηδικάλευρο που μπορεί κατόπιν να χρησιμοποιηθεί στη διατροφή των ζώων.

1.7. Lolium



Πολυετές φυτό, μεσαίου μεγέθους. Τα στελέχη του είναι όρθια, με μήκος από (10 - 90) εκατοστά. Τα φύλλα του είναι στενά από (2 - 6 mm), σκούρα πράσινα, με χαρακτηριστική λάμψη στην κάτω πλευρά. Ο μέγιστος αριθμός φύλλων ανά φυτό φθάνει τα 3. Έχει πυκνό ριζικό σύστημα το οποίο μπορεί να φθάσει το 1 - 1,5 μ βάθος αν και η μεγάλη πλειοψηφία των ριζών βρίσκεται στα πρώτα 15 εκατοστά του εδάφους. Η ανάπτυξη των ριζών ξεκινά νωρίς την άνοιξη, περίπου 1 με 2 μήνες πριν αυξηθούν τα φύλλα. Ο ρυθμός επιβραδύνεται το καλοκαίρι και αυξάνει το φθινόπωρο.

Είναι αρκετά ευαίσθητο στις υψηλές θερμοκρασίες και λιγότερο ευαίσθητο στο κρύο. Επίσης είναι αρκετά ευαίσθητο στην σκιά. Έχει υψηλές απαιτήσεις σε νερό και είναι ευαίσθητο στην ξηρασία. Περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξή του είναι οι πλημμύρες του χειμώνα. Η βέλτιστη ανάπτυξη παρατηρείται στα καλά στραγγιζόμενα εδάφη. Ξηρά ή υγρά εδάφη δεν είναι κατάλληλα. Απαιτεί εδάφη πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ελαφρώς όξινα έως ουδέτερα. Η υφή του εδάφους δεν παίζει καθοριστικό ρόλο. Τα πηλώδη και αργιλώδη εδάφη είναι ωστόσο τα πιο κατάλληλα. Αμμώδη εδάφη μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αν η παροχή νερού και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών είναι επαρκείς. Σπανιότερα χρησιμοποιείται σε τυρφώδη εδάφη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά προσρόφησης

2.1.1. Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρι - γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

2.1.2. Ζεόλιθος – Γκαιτίτης κίτρινος

Για την Παρασκευή του ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90 ml KOH και συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100 ml από την φιάλη και προστίθενται 20 gr ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες 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.

2.1.3. Μπετονίτης

Ο μπετονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος. Είχε χρώμα λεύκο και ήταν σε μορφή πούδρας.

2.2. Κατηγορίες εδαφών

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες εδαφών:

1. Αμμώδες
2. Πηλώδες
3. Αργιλώδες

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα.

	EC mS/cm	pH	Οργανική Ουσία %	Ολικό Άζωτο mgN/100gr εδάφους	Αφομ.Φώσφορος ppm	Ανταλ.Κάλιο meq/100gr εδάφους
Αμμώδες S	1,04 Κανονικό	8,33 Ισχυρά αλκαλικό	1,4 Πτωχό	40 Πολύ πτωχό	3,2 Πολύ ανεπαρκής	0,36 Μέτρια επαρκής
Πηλώδες L	0,8 Κανονικό	8,29 Ισχυρά αλκαλικό	1,8 Πτωχό	70 Πολύ πτωχό	6,4 Ανεπαρκής	0,58 Επαρκής
Αργιλώδες C	2,3 Κανονικό	8,34 Ισχυρά αλκαλικό	2,1 Μέτρια εφοδιασμένο	110 Πτωχό	12,8 Ανεπαρκής	0,79 Υπερεπαρκής

Πίνακας 2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών

2.3. Καλλιέργειες

Οι καλλιέργειες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

1. Μηδική
2. Καπνός
3. Lolium

2.4. Διαδικασία του πειράματος

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκήπιο, στο αγρόκτημα του πανεπιστημίου. Οι τρεις κατηγορίες εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν (αμμώδες, πηλώδες, αργιλώδες) τοποθετήθηκαν σε εδαφοδοχεία και η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1 Kg. Έπειτα εγκαταστάθηκαν οι τρεις καλλιέργειες :

1. Μηδική
2. Καπνός
3. Lolium

Οι ποσότητες των εδαφοβελτιωτικών που τοποθετήθηκαν σε κάθε εδαφοδοχείο ήταν :

1. Μπετονίτης 25 gr
2. Ζεόλιθος 25 gr
3. Ζεόλιθος – Γκαιτίτης 5 gr

Η ποσότητα του καδμίου που τοποθετήθηκε σε κάθε εδαφοδοχείο ήταν 2000 μg και τοποθετήθηκε 32 ημέρες μετά την έναρξη του πειράματος. Την 40 ημέρα αφαιρέθηκαν τα φυτά και τα εδάφη. Ο προσδιορισμός του διαθέσιμου Cd του εδάφους έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με εκχυλιστικό DTPA.

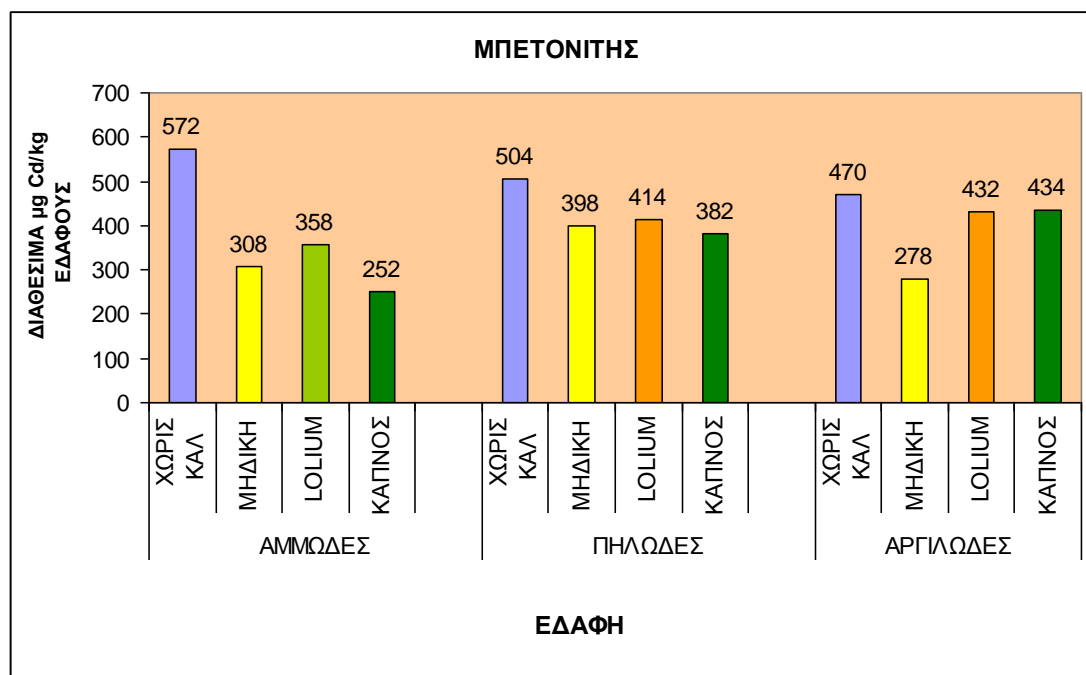
Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 288 εδαφοδοχεία τα οποία περιείχαν και καλλιέργεια και εδαφοβελτιωτικό και 24 εδαφοδοχεία τα οποία περιείχαν μόνο έδαφος, για να γίνει πιο κατανοητή η συμπεριφορά του καδμίου. Τέλος οι επαναλήψεις του πειράματος ήταν τρεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Διαθέσιμο Cd ανά καλλιέργεια

Σε κάθε κατηγορία εδάφους ανά καλλιέργεια υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του Cd στο έδαφος από το σύνολο των 2000 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους που προστέθηκαν. Μετά την προσθήκη 2000 $\mu\text{g Cd}$ και 25 ή 5 gr εδαφοβελτιωτικού (25 gr μπετονίτη, 25 gr ζεόλιθου και 5 gr ζεόλιθου – γκαιτίτη) σε 1 kg έδαφος κάθε κατηγορίας και μετά από κάθε καλλιέργεια (που μελετήθηκε) προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ($\mu\text{g Cd/Kg}$ έδαφος). Την περιεκτικότητα αυτή του διαθέσιμου Cd σε συνάρτηση με την καλλιέργεια και την κατηγορία του εδάφους παριστάνουν τα γραφήματα που ακολουθούν.

3.1.1. Διαθέσιμο Cd – Μπετονίτης



Γράφημα 1. Η επίδραση του μπετονίτη στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις κατηγορίες εδαφών.

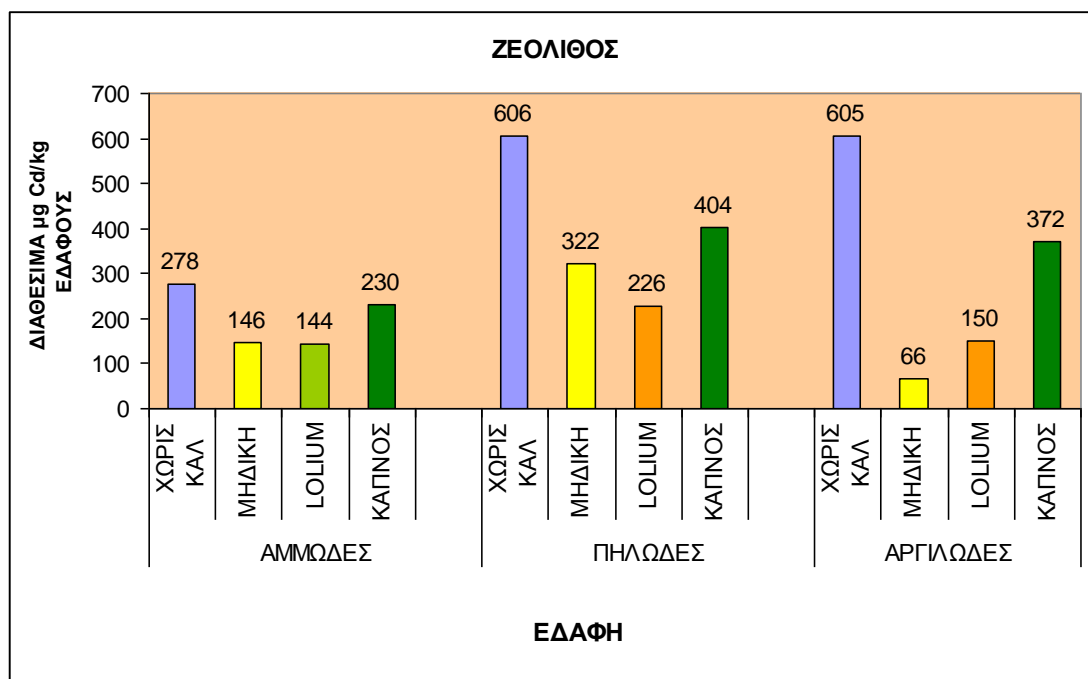
Μελετώντας την συμπεριφορά του μπετονίτη, από το γράφημα 1 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε είναι η μεγαλύτερη και η μικρότερη στο αργιλώδες. Αυτό εξηγείται από το γεγονός

ότι και ο μπετονίτης είναι αργιλικό ορυκτό με μεγάλη I.A.K επομένως μεγάλη δεσμευτική ικανότητα και μικρή διαθεσιμότητα. Αντίθετα το αμμώδες έδαφος έχει μικρή δεσμευτική ικανότητα και επομένως μεγάλη διαθεσιμότητα.

Επίσης σε όλα τα μη καλλιεργούμενα εδάφη σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ήταν μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στο ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετρήθηκε μετά την καλλιέργεια, επομένως ένα μέρος του εδαφικού διαθέσιμου Cd μεταφέρθηκε στα φυτά.

Από την μελέτη της επίδρασης του μπετονίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την καλλιέργεια της μηδικής (από το γράφημα 1) προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση προκάλεσε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος και ακολούθησε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο αμμώδες και πηλώδες αντίστοιχα. Ενώ το Lolium και ο καπνός προκάλεσαν την μεγαλύτερη μείωση του εδαφικού διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος και στην συνέχεια στο πηλώδες και αργιλώδες αντίστοιχα.

3.1.2. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος

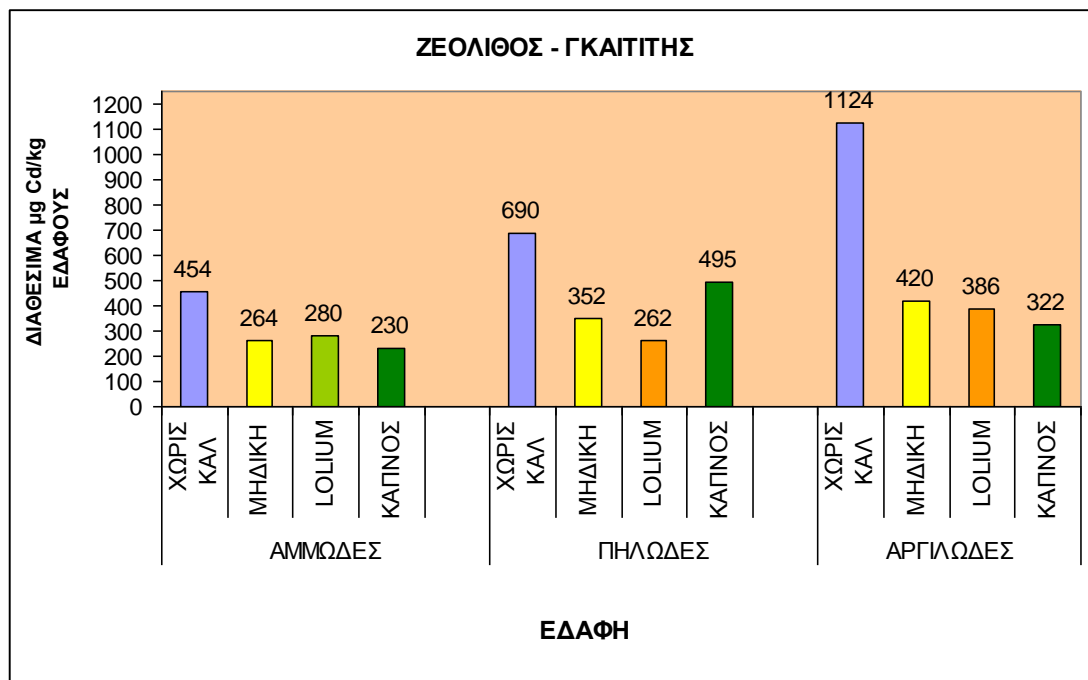


Γράφημα 2. Η επίδραση του ζεόλιθου στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις κατηγορίες εδαφών.

Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου, από το γράφημα 2 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε είναι η μικρότερη και η μεγαλύτερη στο πηλώδες. Επίσης σε όλα τα μη καλλιεργούμενα εδάφη σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ήταν μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στο ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετρήθηκε μετά την καλλιέργεια, επομένως ένα μέρος του εδαφικού διαθέσιμου Cd μεταφέρθηκε στα φυτά.

Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την καλλιέργεια της μηδικής (από το γράφημα 2) προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση προκάλεσε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος και ακολούθησε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο αμμώδες και πηλώδες αντίστοιχα. Ενώ το Lolium και ο καπνός προκάλεσαν την μεγαλύτερη μείωση του εδαφικού διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος και στην συνέχεια στο αργιλώδες και πηλώδες αντίστοιχα.

3.1.3. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος - Γκαϊτίτης



Γράφημα 3. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις κατηγορίες εδαφών.

Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου - γκαϊτίτη, από το γράφημα 3 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε είναι η μικρότερη και η μεγαλύτερη στο αργιλώδες. Επίσης σε όλα τα μη καλλιεργούμενα εδάφη σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ήταν μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στο ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετρήθηκε μετά την καλλιέργεια, επομένως ένα μέρος του εδαφικού διαθέσιμου Cd μεταφέρθηκε στα φυτά.

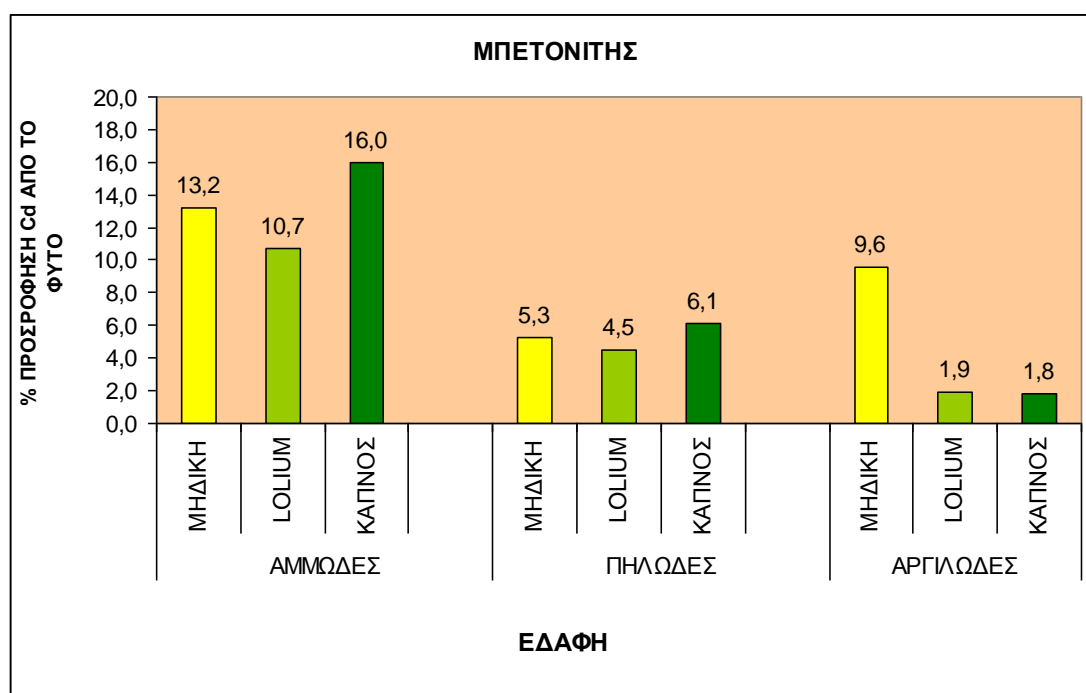
Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την καλλιέργεια της μηδικής (από το γράφημα 3) προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση προκάλεσε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο αμμώδες έδαφος και ακολούθησε η μηδική που καλλιεργήθηκε στο πηλώδες και αργιλώδες αντίστοιχα. Το Lolium προκάλεσε την μεγαλύτερη μείωση του εδαφικού διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος και στην συνέχεια στο αμμώδες και αργιλώδες αντίστοιχα. Τέλος ο καπνός προκάλεσε την μεγαλύτερη μείωση του εδαφικού

διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος και στην συνέχεια στο αργιλώδες και πηλώδες αντίστοιχα.

3.2. % Προσρόφηση Cd από το φυτό ανά καλλιέργεια

Για κάθε κατηγορία εδάφους ανά καλλιέργεια υπολογίστηκε το ποσοστό της ποσότητας του καδμίου που προσροφήθηκε από το φυτό προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο έδαφος. Στη συνέχεια εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις για τα τρία είδη εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν.

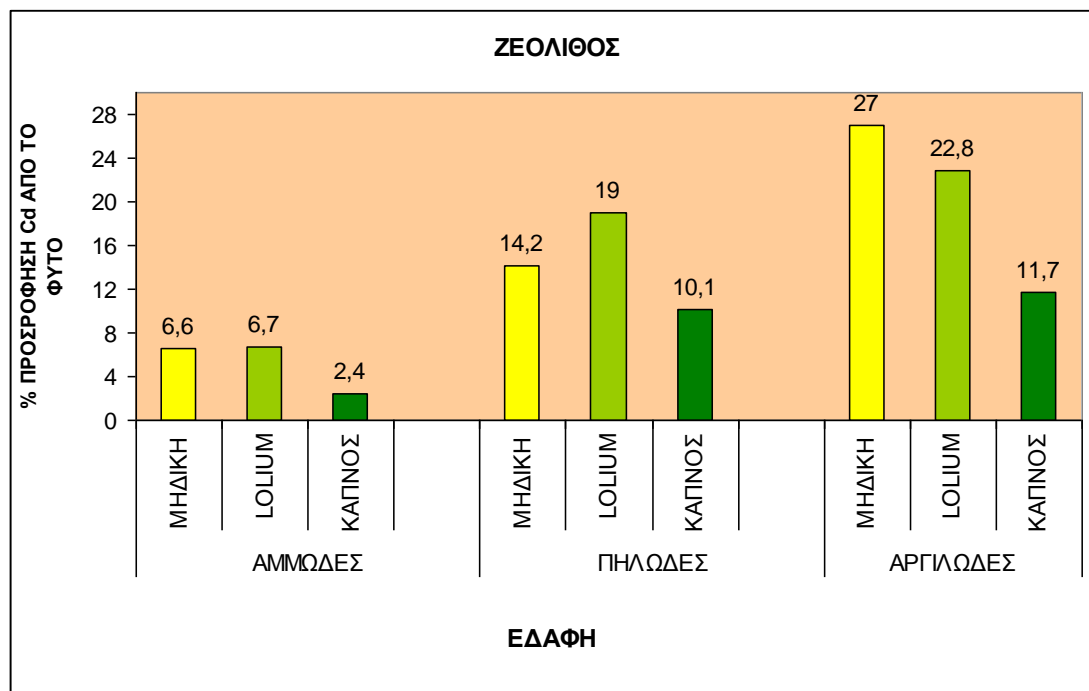
3.2.1. % Προσρόφηση Cd από το φυτό – Μπετονίτης



Γράφημα 4. Η επίδραση του μπετονίτη στο ποσοστό της προσρόφησης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

Το γράφημα 4 παριστά την επίδραση των εδαφών και του μπετονίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από το φυτό στο αμμώδες και πηλώδες έδαφος είχε ο καπνός (16% και 6,1% αντίστοιχα) και το μικρότερο το Lolium (10,7% και 4,5% αντίστοιχα). Ενώ στο αργιλώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από το φυτό είχε η μηδική με ποσοστό (9,6%) και το μικρότερο ο καπνός με (1,8%).

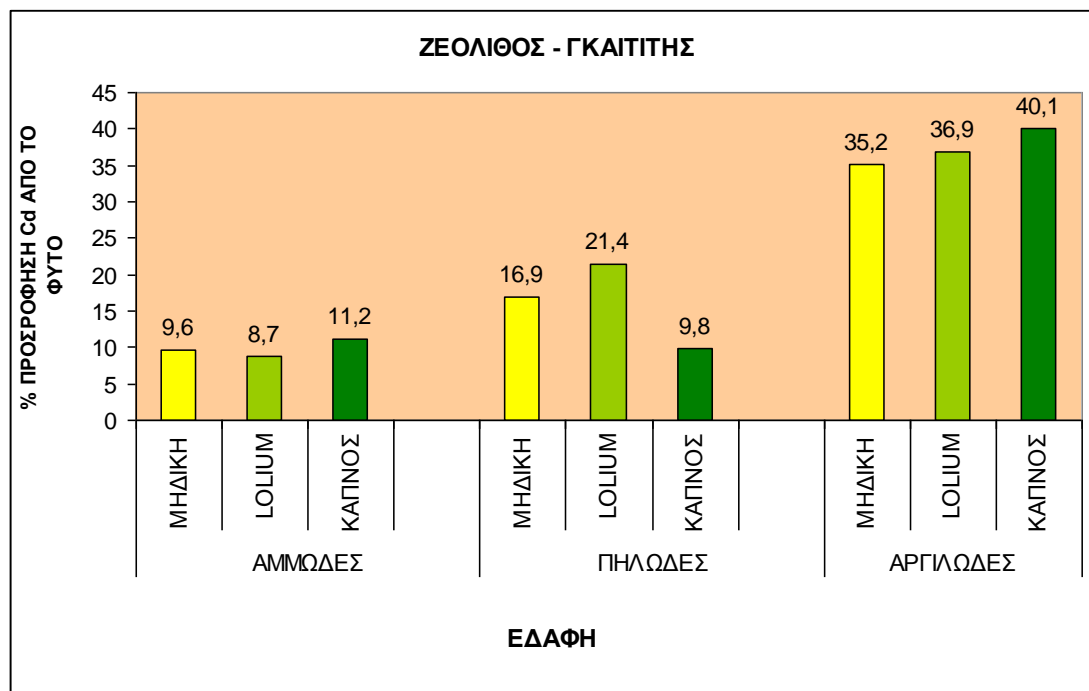
3.2.2. % Προσρόφηση Cd από το φυτό – Ζεόλιθος



Γράφημα 5. Η επίδραση του ζεόλιθου στο ποσοστό της προσρόφησης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

Το γράφημα 5 παριστά την επίδραση των εδαφών και του ζεόλιθου ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από το φυτό στο αμμώδες και πηλώδες έδαφος είχε το Lolium (6,7% και 19% αντίστοιχα) και το μικρότερο ο καπνός (2,4% και 10,1% αντίστοιχα). Ενώ στο αργιλώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από το φυτό είχε η μηδική με ποσοστό (27%) και το μικρότερο ο καπνός με (11,7%).

3.2.3. % Προσρόφηση Cd από το φυτό – Ζεόλιθος - Γκαιτίτης



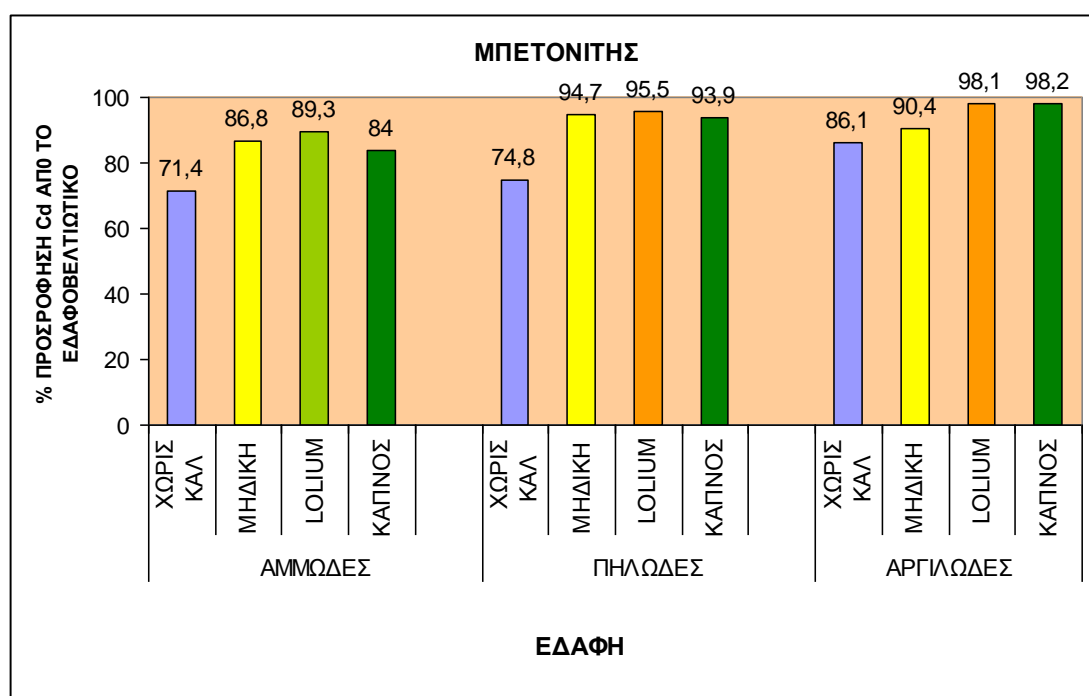
Γράφημα 6. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο ποσοστό της προσρόφησης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

Το γράφημα 6 παριστά την επίδραση των εδαφών και του ζεόλιθου – γκαιτίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από το φυτό στο αργιλώδες είχε ο καπνός (40,1%) και το μικρότερο η μηδική (35,2%). Στο πηλώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από το φυτό είχε το Lolium με ποσοστό (21,4%) και το μικρότερο ο καπνός με (9,8%), ενώ στο αμμώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από το φυτό είχε ο καπνός με ποσοστό (11,2%) και το μικρότερο το Lolium με (8,7%).

3.3. % Προσρόφηση Cd από το εδαφοβελτιωτικό ανά καλλιέργεια

Για κάθε κατηγορία εδάφους ανά καλλιέργεια υπολογίστηκε το ποσοστό της προσρόφησης του Cd από το εδαφοβελτιωτικό, δηλαδή το ποσοστό της ποσότητας του Cd που προσροφήθηκε από το εδαφοβελτιωτικό προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο έδαφος. Στη συνέχεια εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις για τα τρία είδη εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν.

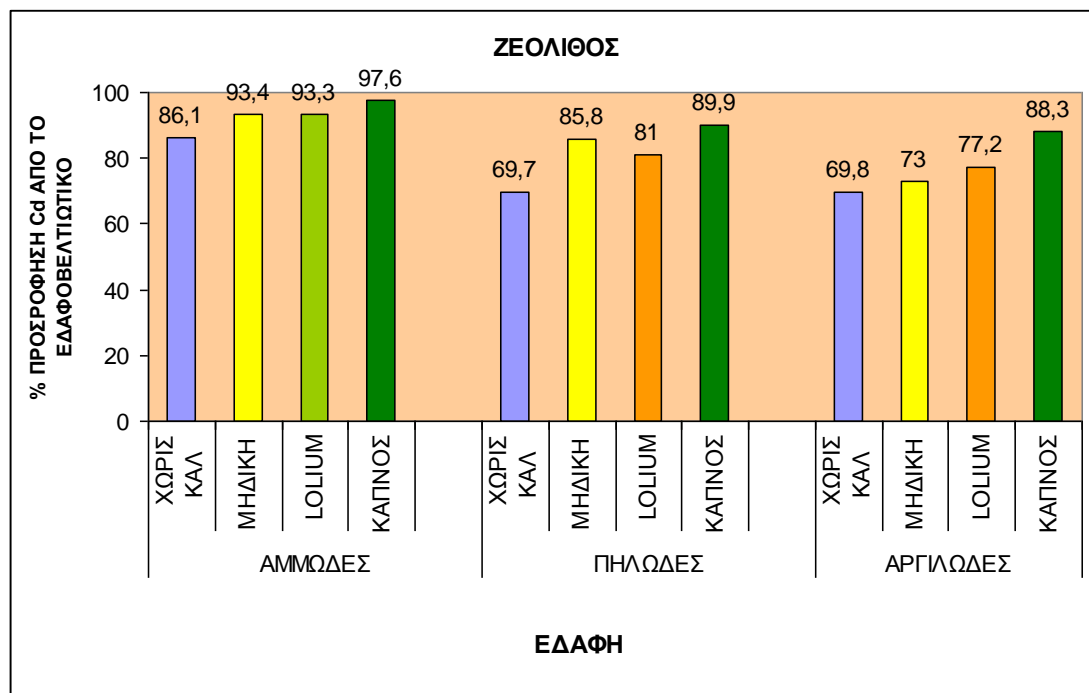
3.3.1. % Προσρόφηση Cd από τον Μπετονίτη



Γράφημα 7. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη στις τρεις κατηγορίες εδαφών πριν και μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

Όπως προκύπτει από το γράφημα 7 το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη στο αμμώδες και πηλώδες έδαφος παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με Lolium (89,3% και 95,5% αντίστοιχα) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί (71,4% και 74,8% αντίστοιχα). Ενώ στο αργιλώδες το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με καπνό (98,2%) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί με (86,1%).

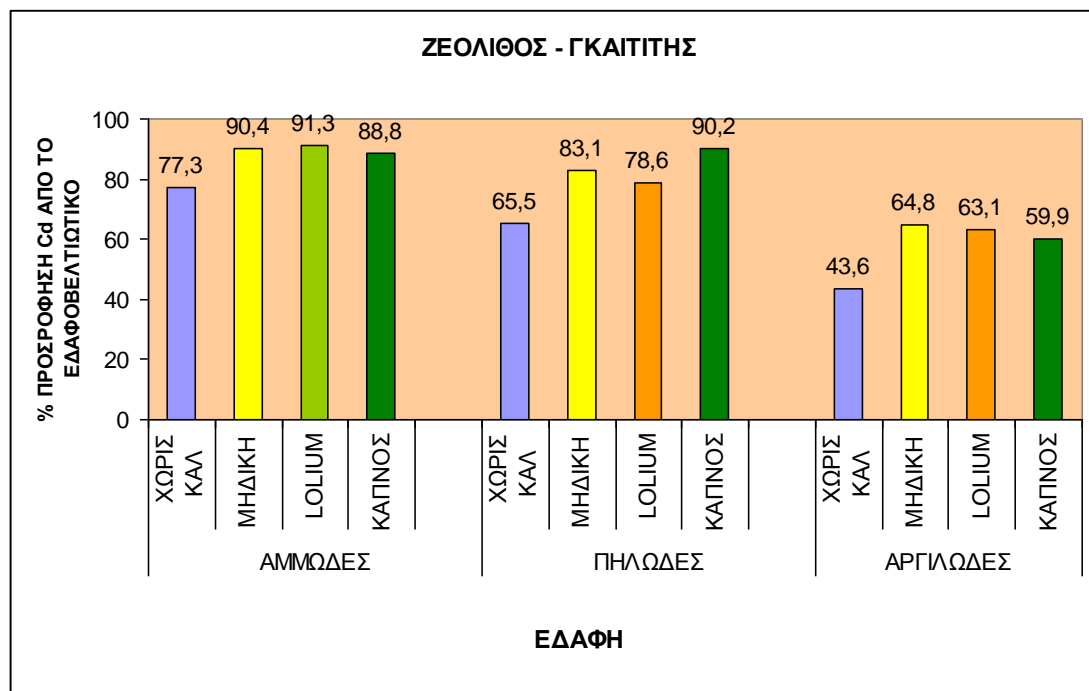
3.3.2. % Προσρόφηση Cd από τον Ξεόλιθο



Γράφημα 8. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο στις τρεις κατηγορίες εδαφών πριν και μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

Όπως προκύπτει από το γράφημα 8 το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο στο αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες έδαφος παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με καπνό (97,6%, 89,9% και 88,3% αντίστοιχα) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί (86,1%, 69,7% και 69,8% αντίστοιχα).

3.3.3. % Προσρόφηση Cd από τον Ξεόλιθο - Γκαϊτίτη



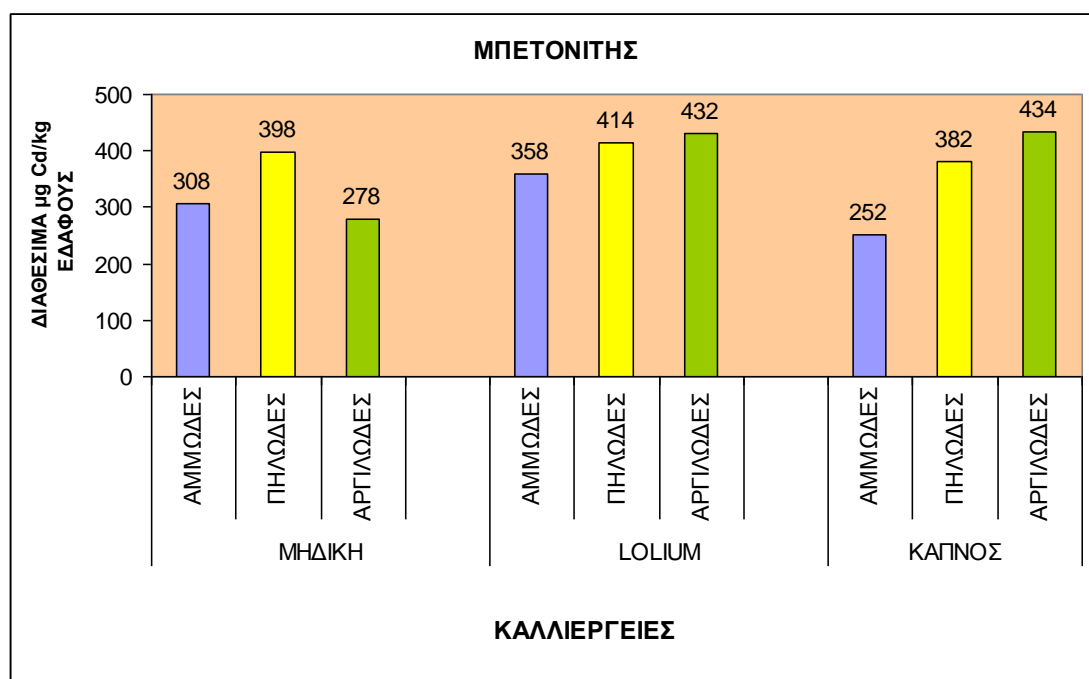
Γράφημα 9. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο - γκαϊτίτη στις τρεις κατηγορίες εδαφών πριν και μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

Όπως προκύπτει από το γράφημα 9 το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο - γκαϊτίτη στο αμμώδες έδαφος παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με Lolium με (91,3%) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί με (77,3%). Στο πηλώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο - γκαϊτίτη παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με καπνό (90,2%) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί με (65,5%). Στο αργιλώδες έδαφος το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ξεόλιθο - γκαϊτίτη παρατηρείται όταν καλλιεργηθεί με μηδική (64,8%) και το μικρότερο όταν το έδαφος δεν καλλιεργηθεί με (43,6%).

3.4. Διαθέσιμο Cd ανά έδαφος

Σε κάθε καλλιέργεια ανά κατηγορία εδάφους υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του Cd στο έδαφος από το σύνολο των 2000 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους που προστέθηκαν. Μετά την προσθήκη 2000 $\mu\text{g Cd}$ και 25 ή 5 gr εδαφοβελτιωτικού (25 gr μπετονίτη, 25 gr ζεόλιθου και 5 gr ζεόλιθου – γκαϊτίτη) σε 1 kg έδαφος κάθε κατηγορίας και μετά από κάθε καλλιέργεια (που μελετήθηκε) προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ($\mu\text{g Cd/Kg}$ έδαφος). Την περιεκτικότητα αυτή του διαθέσιμου Cd σε συνάρτηση με την καλλιέργεια και την κατηγορία του εδάφους παριστάνουν τα γραφήματα που ακολουθούν.

3.4.1. Διαθέσιμο Cd – Μπετονίτης

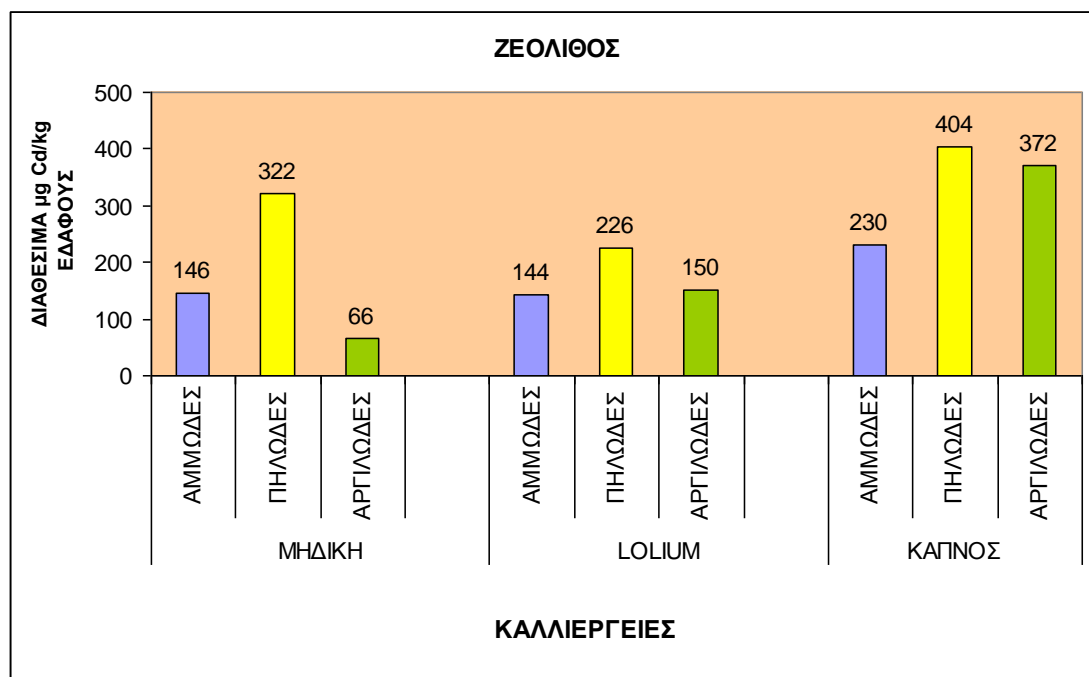


Γράφημα 10. Η επίδραση του μπετονίτη στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

Από την μελέτη της επίδρασης του μπετονίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες (από το γράφημα 10) προκύπτει ότι :

- Στην μηδική η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε στο πηλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος.
- Στο *Lolium* και τον καπνό η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκαν στο αργιλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκαν στο αμμώδες έδαφος.

3.4.2. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος

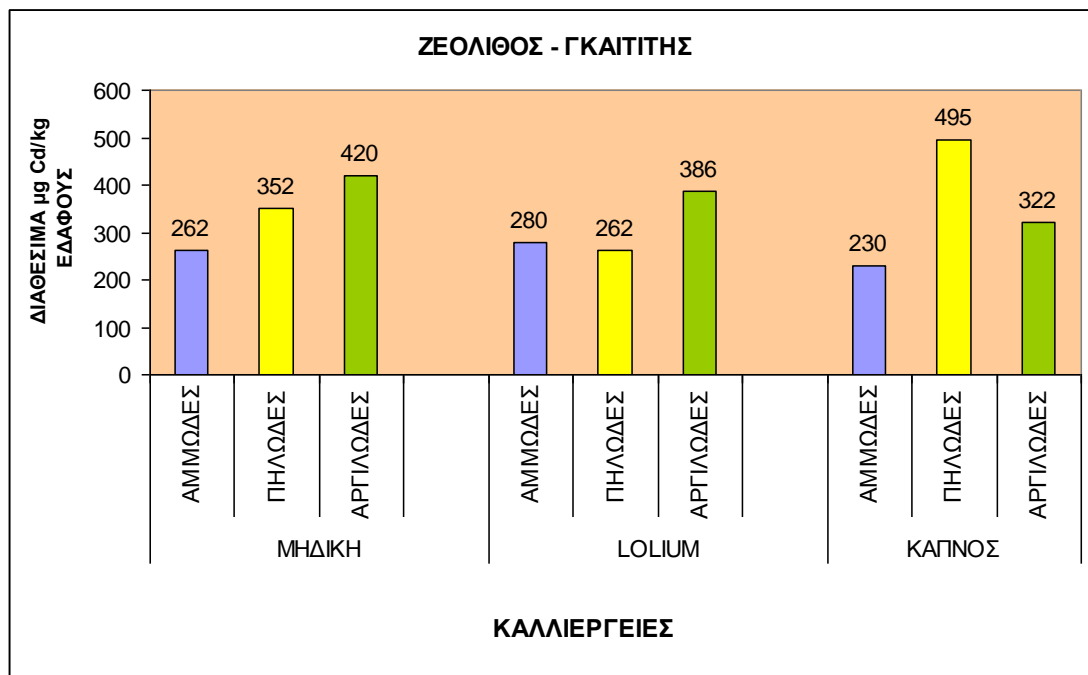


Γράφημα 11. Η επίδραση του ζεόλιθου στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες (από το γράφημα 11) προκύπτει ότι :

- Στην μηδική η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε στο πηλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος.
- Στο Lolium και τον καπνό η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκαν στο πηλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκαν στο αμμώδες έδαφος.

3.4.3. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος - Γκαϊτίτης



Γράφημα 12. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

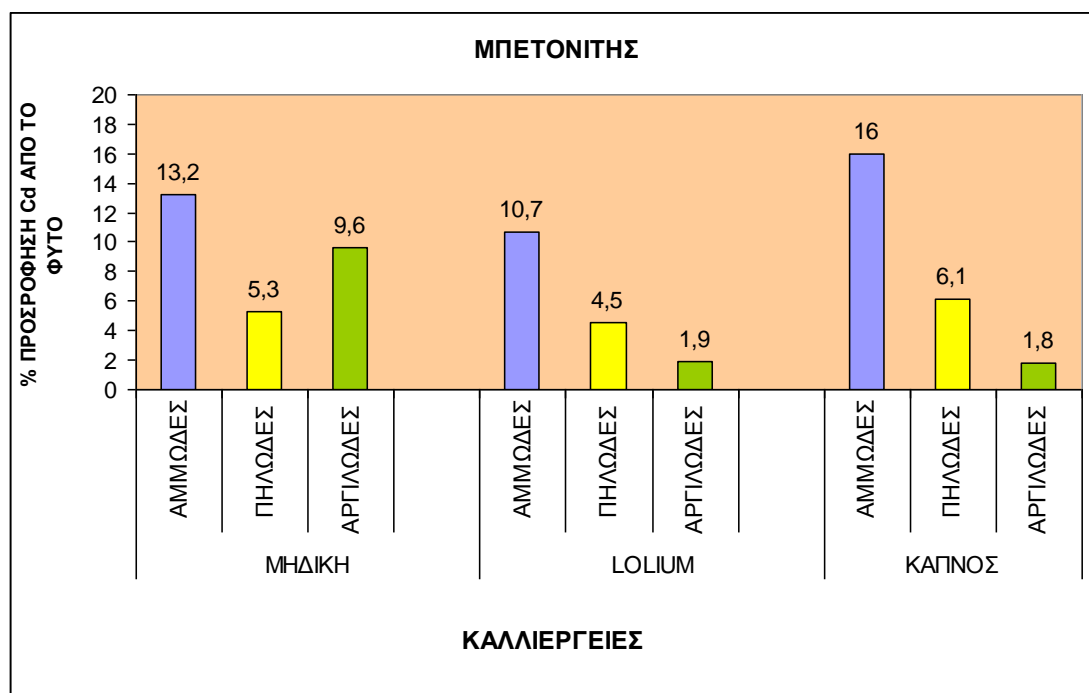
Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες (από το γράφημα 12) προκύπτει ότι :

- Στην μηδική η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκε στο αμμώδες έδαφος.
- Στο Lolium η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε στο αργιλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκε στο πηλώδες έδαφος.
- Στον καπνό η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα εδαφικού Cd παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε στο πηλώδες έδαφος και η μικρότερη όταν καλλιεργήθηκε στο αμμώδες έδαφος.

3.5. % Προσρόφηση Cd από το φυτό ανά έδαφος

Για κάθε καλλιέργεια ανά κατηγορία εδάφους υπολογίστηκε το ποσοστό της ποσότητας του καδμίου που προσροφήθηκε από το φυτό προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο έδαφος. Στη συνέχεια εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις για τα τρία είδη εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν.

3.5.1. % Προσρόφηση Cd από το φυτό – Μπετονίτης



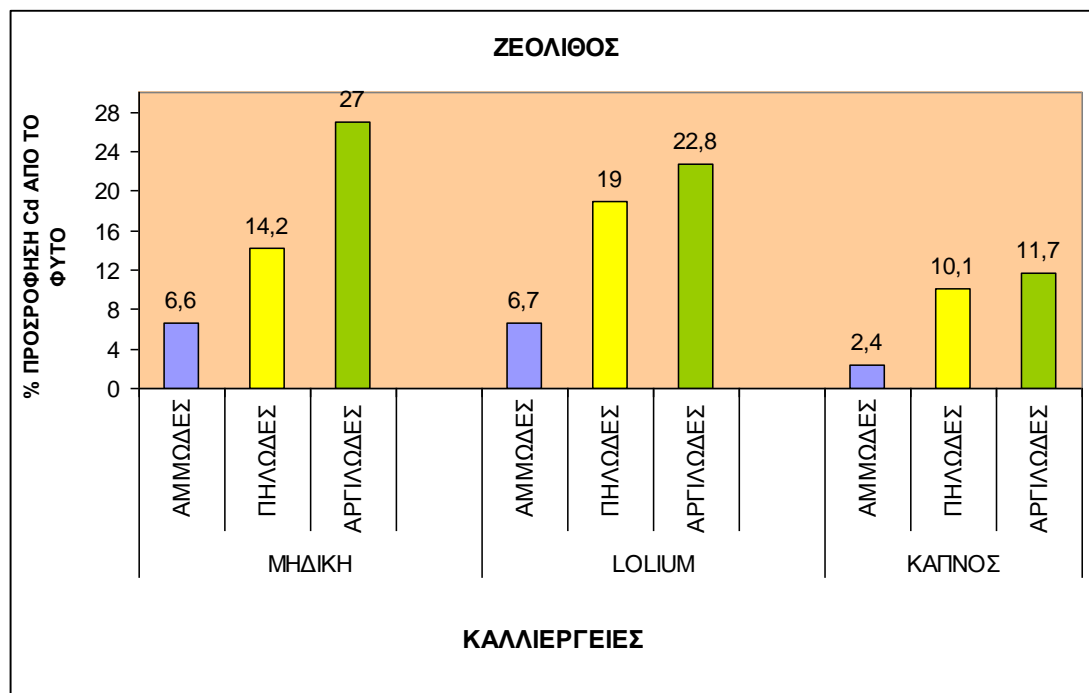
Γράφημα 13. Η επίδραση του μπετονίτη στο ποσοστό της προσρόφησης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

Το γράφημα 13 παριστά την επίδραση των εδαφών και του μπετονίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από τη μηδική παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο πηλώδες έδαφος με (13,2% και 5,3% αντίστοιχα).

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από το Lolium παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (10,7% και 1,9% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από τον καπνό παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (16% και 1,8% αντίστοιχα).

3.5.2. % Προσρόφηση Cd από το φυτό – Ζεόλιθος

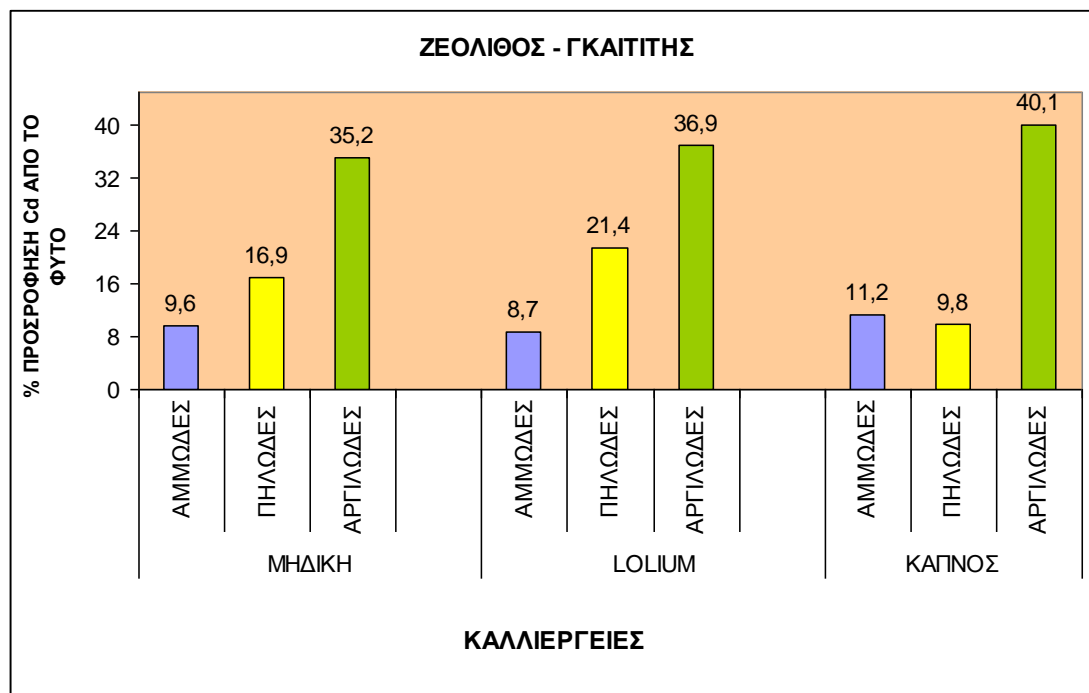


Γράφημα 14. Η επίδραση του ζεόλιθου στο ποσοστό της προσρόφησης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

Το γράφημα 14 παριστά την επίδραση των εδαφών και του ζεόλιθου ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από τη μηδική παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (27% και 6,6% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από το Lolium παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (22,8% και 6,7% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Cd από τον καπνό παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (11,7% και 2,4% αντίστοιχα).

3.5.3. % Προσρόφιση Cd από το φυτό – Ζεόλιθος - Γκαιτίτης



Γράφημα 15. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο ποσοστό της προσρόφισης του Cd από τα φυτά στα διάφορα εδάφη.

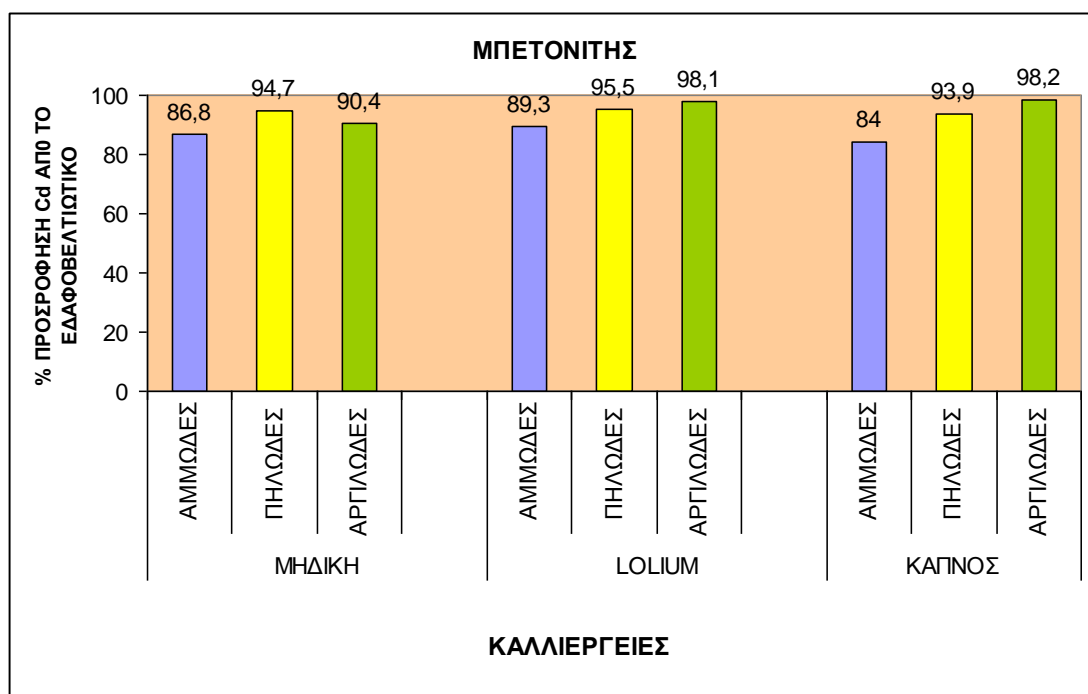
Το γράφημα 15 παριστά την επίδραση των εδαφών και του ζεόλιθου - γκαιτίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφισης του Cd από τη μηδική παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (35,2% και 9,6% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφισης του Cd από το Lolium παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (36,9% και 8,7% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφισης του Cd από τον καπνό παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο πηλώδες έδαφος με (40,1% και 9,8% αντίστοιχα).

3.6. % Προσρόφηση Cd από το εδαφοβελτιωτικό ανά έδαφος

Για κάθε καλλιέργεια ανά κατηγορία εδάφους υπολογίστηκε το ποσοστό της προσρόφησης του Cd από το εδαφοβελτιωτικό, δηλαδή το ποσοστό της ποσότητας του Cd που προσροφήθηκε από το εδαφοβελτιωτικό προς την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο έδαφος. Στη συνέχεια εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις για τα τρία είδη εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν.

3.6.1. % Προσρόφηση Cd από τον Μπετονίτη



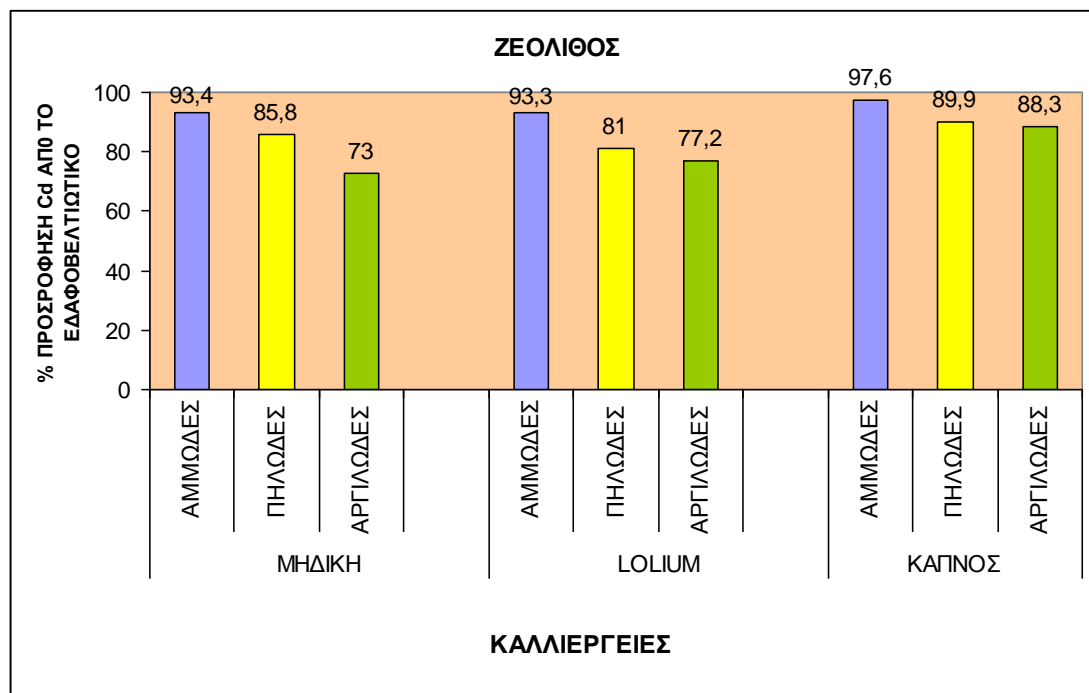
Γράφημα 16. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη στις τρεις κατηγορίες εδαφών μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

Το γράφημα 16 παριστά το ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη στο αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες έδαφος μετά την προσθήκη καλλιέργειας. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη μετά από καλλιέργεια μηδικής παρουσιάστηκε στο πηλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (94,7% και 86,8% αντίστοιχα).

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη μετά από καλλιέργεια *Lolium* παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το μικρότερο στο αμμώδες έδαφος με (98,1% και 89,3% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη μετά από καλλιέργεια καπνού παρουσιάστηκε στο αργιλώδες και το στο μικρότερο αμμώδες έδαφος με (98,2% και 84% αντίστοιχα).

3.6.2. % Προσρόφηση Cd από τον Ζεόλιθο

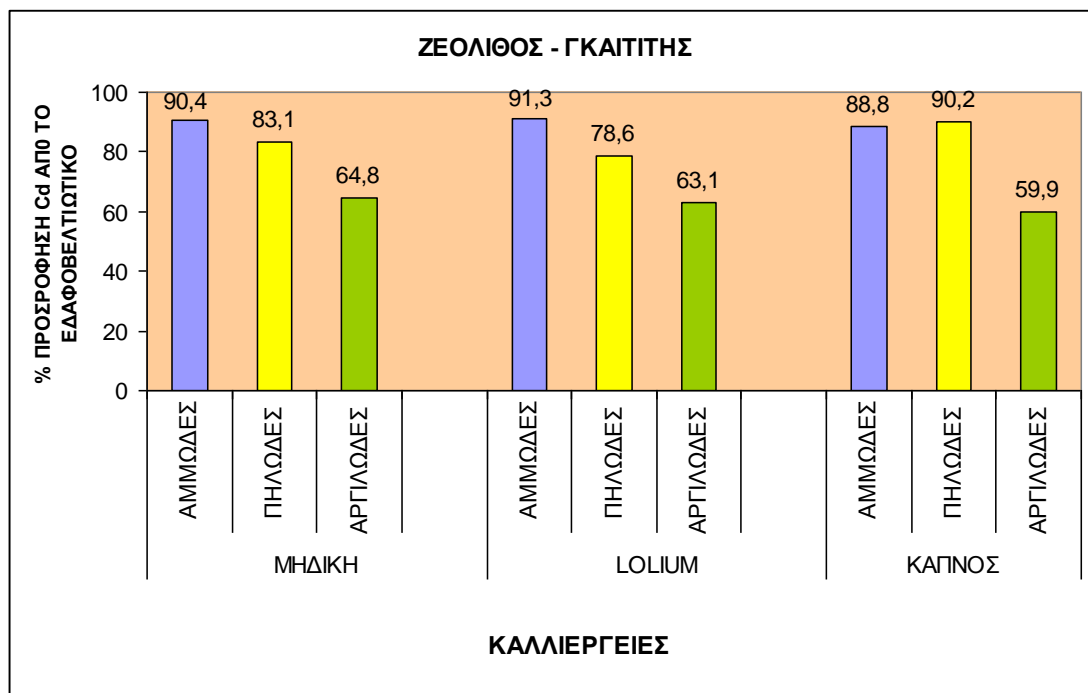


Γράφημα 17. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο στις τρεις κατηγορίες εδαφών μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

Το γράφημα 17 παριστά το ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο στο αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες έδαφος μετά την προσθήκη καλλιέργειας. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο μετά από καλλιέργεια μηδικής παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (93,4% και 73% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο μετά από καλλιέργεια Lolium παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (93,3% και 77,2% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο μετά από καλλιέργεια καπνού παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (97,6% και 88,3% αντίστοιχα).

3.6.3. % Προσρόφηση Cd από τον Ζεόλιθο - Γκαιτίτη



Γράφημα 18. Το % ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο - γκαιτίτη στις τρεις κατηγορίες εδαφών μετά την προσθήκη καλλιέργειας.

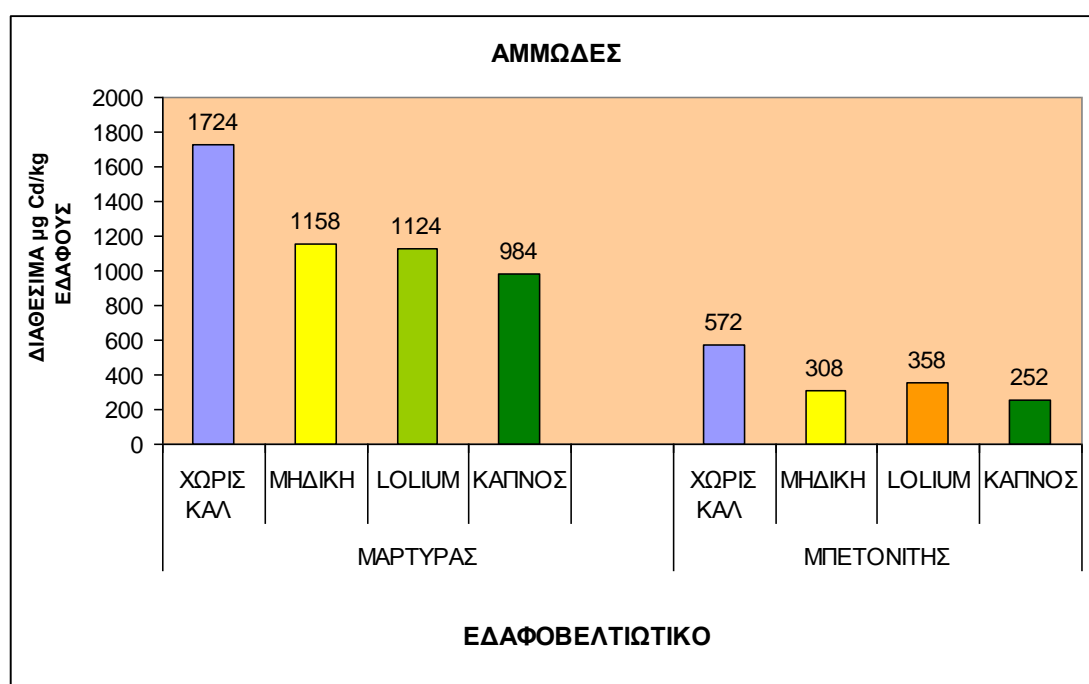
Το γράφημα 18 παριστά το ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο - γκαιτίτη στο αμμώδες, πηλώδες και αργιλώδες έδαφος μετά την προσθήκη καλλιέργειας. Από την μελέτη του γραφήματος προκύπτει ότι :

- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο – γκαιτίτη μετά από καλλιέργεια μηδικής παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (90,4% και 64,8% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο – γκαιτίτη μετά από καλλιέργεια Lolium παρουσιάστηκε στο αμμώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (91,3% και 63,1% αντίστοιχα).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο – γκαιτίτη μετά από καλλιέργεια καπνού παρουσιάστηκε στο πηλώδες και το μικρότερο στο αργιλώδες έδαφος με (90,2% και 59,9% αντίστοιχα).

3.7. Διαθέσιμο Cd ανά έδαφος πριν και μετά την προσθήκη εδαφοβελτιωτικού

Σε κάθε καλλιέργεια ανά κατηγορία εδάφους πριν και μετά την προσθήκη εδαφοβελτιωτικού υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του Cd στο έδαφος από το σύνολο των 2000 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους που προστέθηκαν. Μετά την προσθήκη 2000 $\mu\text{g Cd}$ και 25 ή 5 gr εδαφοβελτιωτικού (25 gr μπετονίτη, 25 gr ζεόλιθου και 5 gr ζεόλιθου – γκαιίτη) σε 1 kg έδαφος κάθε κατηγορίας και μετά από κάθε καλλιέργεια (που μελετήθηκε) προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ($\mu\text{g Cd/Kg}$ έδαφος). Την περιεκτικότητα αυτή του διαθέσιμου Cd σε συνάρτηση με την καλλιέργεια και την κατηγορία του εδάφους παριστάνουν τα γραφήματα που ακολουθούν.

3.7.1. Διαθέσιμο Cd – Μπετονίτης – Αμμώδες



Γράφημα 19. Η επίδραση του μπετονίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

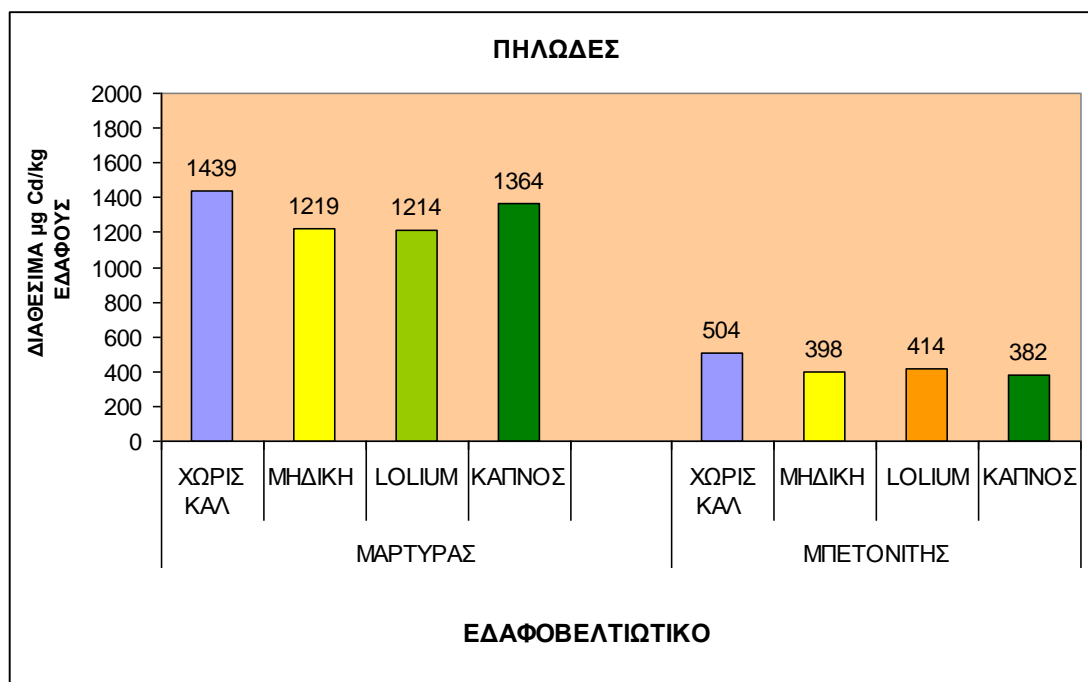
Μελετώντας την συμπεριφορά του μπετονίτη στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 19 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι

μεγαλύτερη 1724 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 572 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1158 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 308 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1124 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 358 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 984 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 252 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.

3.7.2. Διαθέσιμο Cd – Μπετονίτης – Πηλώδες



Γράφημα 20. Η επίδραση του μπετονίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

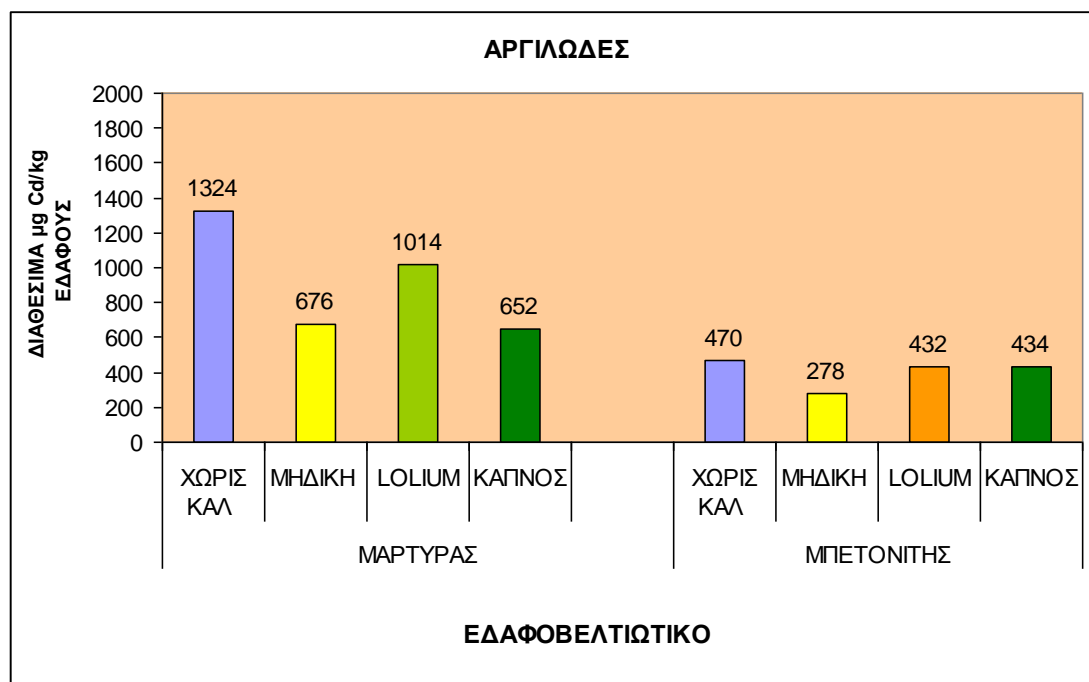
Μελετώντας την συμπεριφορά του μπετονίτη στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 20 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1439 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 504 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1219 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 398 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1214 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την

περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 414 μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1364 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 382 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.3. Διαθέσιμο Cd – Μπετονίτης – Αργιλώδες



Γράφημα 21. Η επίδραση του μπετονίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

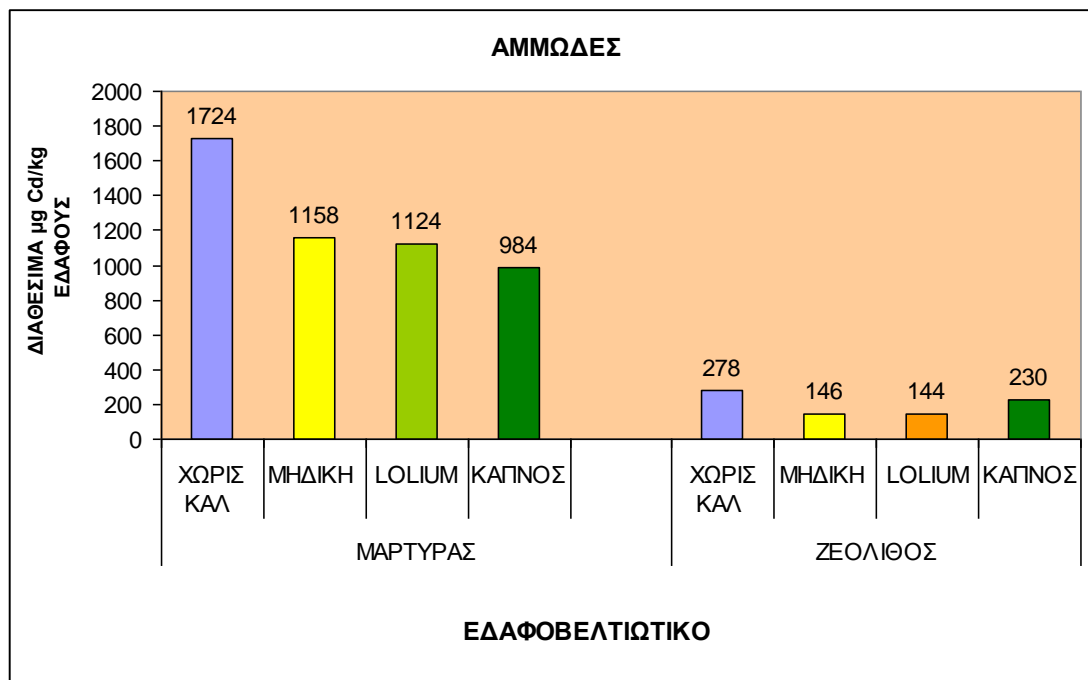
Μελετώντας την συμπεριφορά του μπετονίτη στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 21 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1324 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 470 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 676 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 278 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1014 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την

περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 432
μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή μπετονίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 652 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή μπετονίτη 434 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.4. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος – Αμμώδες



Γράφημα 22. Η επίδραση του ζεόλιθου πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

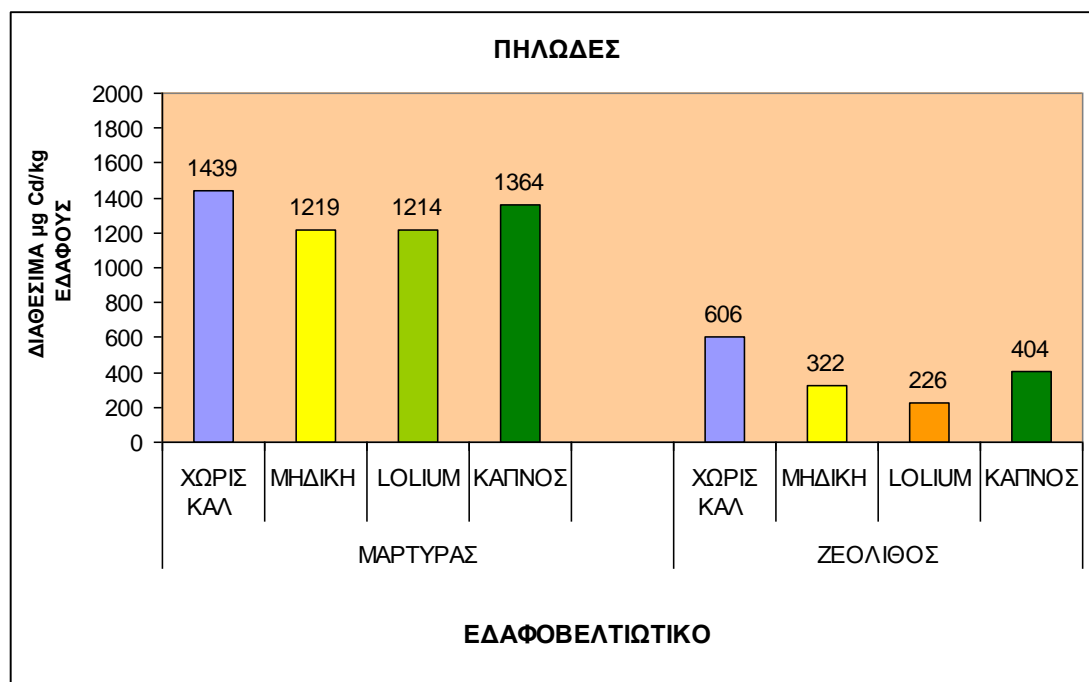
Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 22 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1724 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 278 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1158 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 146 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1124 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την

περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 144
μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 984 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 230 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.5. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος – Πηλώδες



Γράφημα 23. Η επίδραση του ζεόλιθου πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

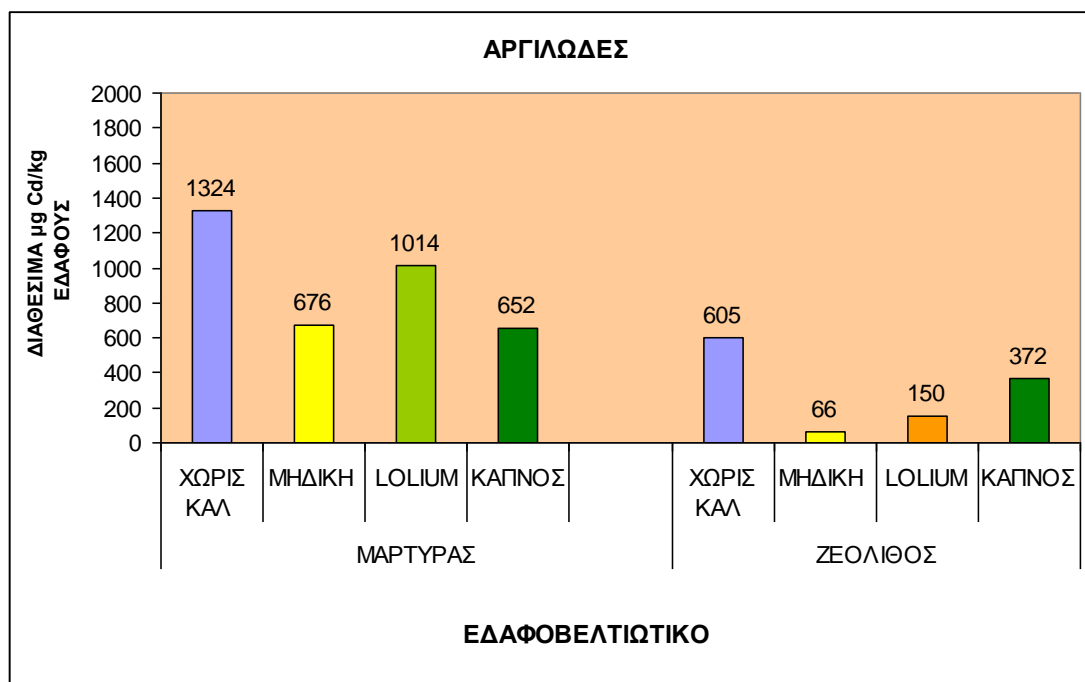
Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 23 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1439 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 606 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1219 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 322 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1214 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την

περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 226
μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1364 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 404 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.6. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος – Αργιλώδες



Γράφημα 24. Η επίδραση του ζεόλιθου πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

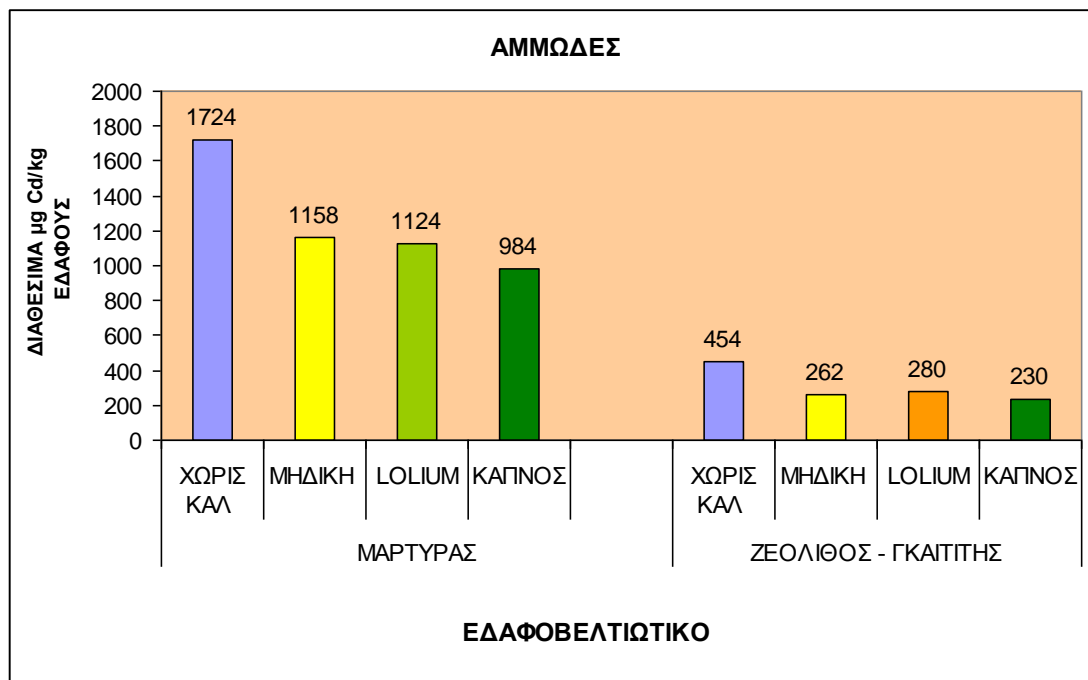
Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 24 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1324 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 605 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 676 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 66 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1014 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την

περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 150
μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 652 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου 372 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.7. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος - Γκαιτίτης – Αμμώδες



Γράφημα 25. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαιτίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

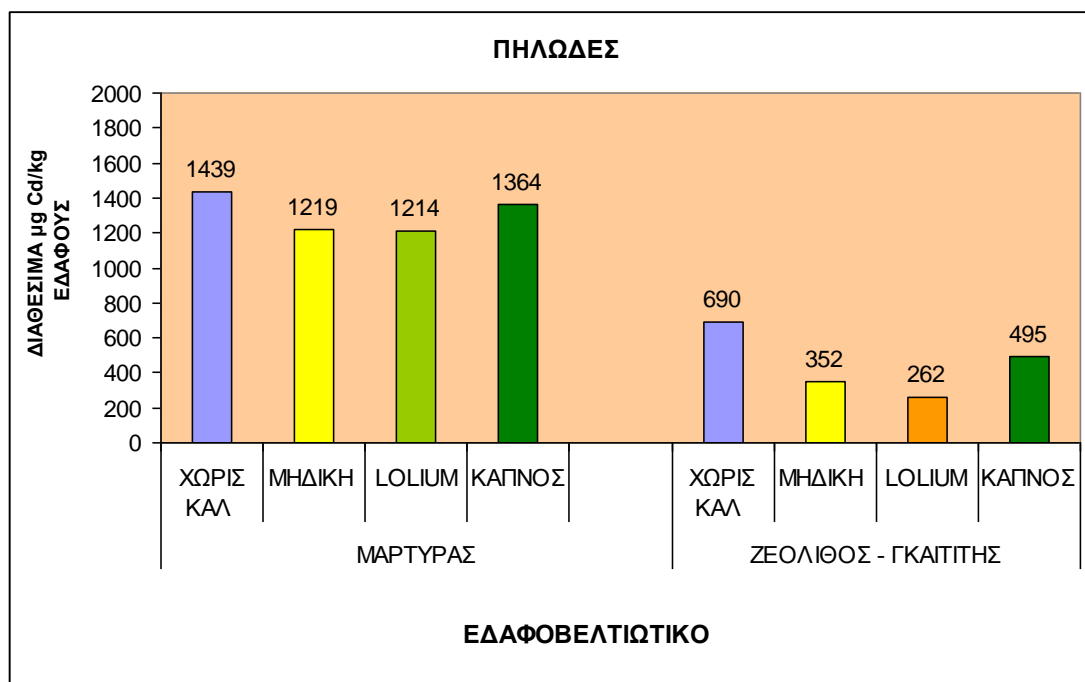
Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 25 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαιτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1724 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαιτίτη 454 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαιτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1158 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαιτίτη 262 μg Cd/Kg εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαιτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1124 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση

με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου
- γκαϊτίτη 280 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αμμώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 984 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 230 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.

3.7.8. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος - Γκαϊτίτης – Πηλώδες



Γράφημα 26. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαϊτίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

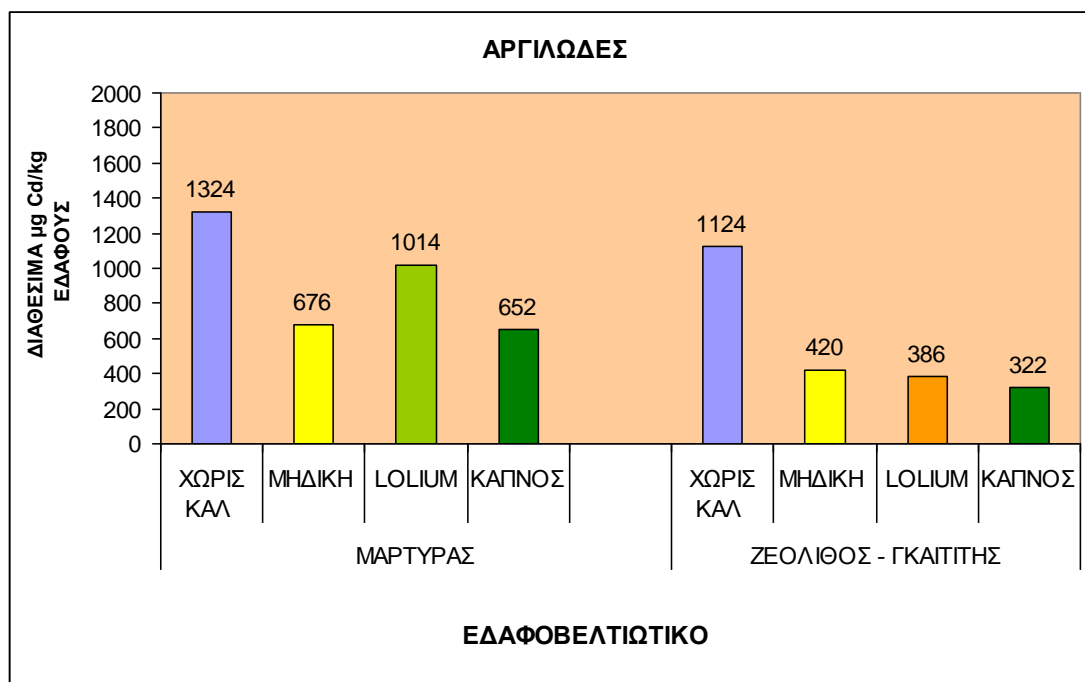
Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 26 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1439 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 690 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1219 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 352 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1214 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση

με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου
- γκαϊτίτη 262 μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο πηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1364 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 495 μg Cd/Kg εδάφους.

3.7.9. Διαθέσιμο Cd – Ζεόλιθος - Γκαϊτίτης – Αργιλώδες



Γράφημα 27. Η επίδραση του ζεόλιθου - γκαϊτίτη πριν και μετά την εφαρμογή του στην διαθεσιμότητα του εδαφικού Cd στις τρεις καλλιέργειες.

Μελετώντας την συμπεριφορά του ζεόλιθου - γκαϊτίτη στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του από το γράφημα 27 προκύπτει ότι :

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1324 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 1124 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με μηδική πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 676 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 420 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους.
- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με Lolium πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 1014 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους σε σύγκριση

με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου
- γκαϊτίτη 386 μg Cd/Kg εδάφους.

- Η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd στο αργιλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καπνό πριν την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη (μάρτυρας) είναι μεγαλύτερη 652 μg Cd/Kg εδάφους σε σύγκριση με την περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετά την εφαρμογή ζεόλιθου - γκαϊτίτη 322 μg Cd/Kg εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Σε όλα τα μη καλλιεργούμενα εδάφη σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα, η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd ήταν μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στο ότι η περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd μετρήθηκε μετά την καλλιέργεια, επομένως ένα μέρος του εδαφικού διαθέσιμου Cd μεταφέρθηκε στα φυτά.
- Από την μελέτη της επίδρασης του μπετονίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση του διαθέσιμου Cd προκάλεσε ο μπετονίτης όταν προστέθηκε σε αμμώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός με 252 μg Cd/Kg εδάφους και την μικρότερη όταν προστέθηκε σε αργιλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός με 434 μg Cd/Kg εδάφους.
- Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση του διαθέσιμου Cd προκάλεσε ο ζεόλιθος όταν προστέθηκε αργιλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε μηδική με 66 μg Cd/Kg εδάφους και την μικρότερη όταν προστέθηκε σε πηλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός με 404 μg Cd/Kg εδάφους.
- Από την μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου - γκαιτίτη στην περιεκτικότητα του διαθέσιμου Cd προκύπτει ότι, την μεγαλύτερη μείωση του διαθέσιμου Cd προκάλεσε το σύστημα ζεόλιθος- γκαιτίτης όταν προστέθηκε σε αμμώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός με 230 μg Cd/Kg εδάφους και την μικρότερη όταν προστέθηκε σε πηλώδες έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καπνός με 495 μg Cd/Kg εδάφους.
- Από την μελέτη της επίδρασης των εδαφών και του μπετονίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό προέκυψε ότι, το μεγαλύτερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (16%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί μπετονίτης και το μικρότερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (1,8%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί μπετονίτης.
- Από την μελέτη της επίδρασης των εδαφών και του ζεόλιθου ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό προέκυψε ότι, το μεγαλύτερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από την μηδική (27%) η οποία

καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος και το μικρότερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (2,4%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος.

- Από την μελέτη της επίδρασης των εδαφών και του ζεόλιθου - γκαιίτη ως προς το ποσοστό του Cd που προσροφήθηκε από κάθε φυτό προέκυψε ότι, το μεγαλύτερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από τον καπνό (40,1%) ο οποίος καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος-γκαιίτης και το μικρότερο ποσοστό Cd προσροφήθηκε από το Lolium (8,7%) το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος στο οποίο είχε προστεθεί ζεόλιθος-γκαιίτης.
- ❖ Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον μπετονίτη (98,2%) παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε καπνός σε αργιλώδες έδαφος και το μικρότερο ποσοστό (71,4%) σε αμμώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε.
- ❖ Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο (97,6%) παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε καπνός σε αμμώδες έδαφος και το μικρότερο ποσοστό (69,8%) σε πηλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε.
- ❖ Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Cd από τον ζεόλιθο – γκαιίτη (91,3%) παρατηρήθηκε όταν καλλιεργήθηκε Lolium σε αμμώδες έδαφος και το μικρότερο ποσοστό (43,6%) σε αργιλώδες έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε.
- ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του μπετονίτη στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1724 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 252 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε καπνός.
- ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του μπετονίτη στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1439 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 382 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε καπνός.
- ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του μπετονίτη στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1324 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν

- καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 278 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε μηδική.
- ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1724 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 144 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε Lolium.
 - ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1439 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 226 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε Lolium.
 - ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1324 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 66 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε μηδική.
 - ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο αμμώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1724 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 230 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε καπνός αντίστοιχα.
 - ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο πηλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1439 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 262 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε Lolium αντίστοιχα.
 - ✓ Από την μελέτη της συμπεριφοράς του ζεόλιθου - γκαιτίτη στο αργιλώδες έδαφος πριν και μετά την εφαρμογή του προέκυψε ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαθέσιμου Cd 1324 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, μετρήθηκε στο έδαφος που δεν καλλιεργήθηκε και η μικρότερη 322 $\mu\text{g Cd/Kg}$ εδάφους, στο έδαφος που καλλιεργήθηκε καπνός.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adriano, D.C, 1986. Trace elements in the terrestrial environmental Springer-Verlag, New York Inc.
- Alloway, B.J. 1995. Cadmium p. 123-151. In B.J. Alloway (ed). Heavy metals in soils. 2nd ed. Blackie Academic & Professional-London.
- Cieslinski, G., K.C.J. Van Rees, A.M. Szmigielska, G.S.R. Krishnamurti, and P.M. Huang. 1998. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. Plant and Soil.
- Harter, R.D., and R. Naidu. 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. Ch.7. Elements of group II. Cadmium p.143-157. Third edition. CRC Press. Washington D.C.
- Khan, M .A., C. Mulchi, and C.G. Mc kee. 1992. Influence of pH and soils on the bioaccumulation of trace elements in Maryland tobacco.
- Mc Bride, M .B. 1980. Chemisorption of cadmium on calcite surfaces.
- Mulchi, C. L., C. A. Adamu, P. F. Bell. and R. L. Chaney. 1991c. Residual Heavy Metal Concentrations in Sludge Amended Coastal Plain Soils – II. Predicting metal concentrations in tobacco from soil test information.
- Neal, R.H., and G. Sposito. 1986. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations.
- Oliver, D.P., K.G. Tiller, A.M . Alston, G.D. Cozens, and R.H. Merry. 1998. Effects of soil pH and applied cadmium on cadmium concentration in wheat grain.
- Papadopoulos, P., and D.L. Rowell. 1988. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces.
- Sanchez-Martin, M.J., and M. Sanchez-Camazano. 1993. Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils.
- Sanita di Toppi, L., and R. Gabbrielli. 1999. Response to cadmium in higher plants.
- Shuman, L.M ., and J. Wang. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils.
- Sposito, G. and A.L. Page, 1984. In Metal Ions in Biological Systems.

- Tiller, K.G. 1990. Heavy metals in soils and their environmental significance.
- Tills, A.R., and B.J. Alloway. 1983. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soil solution from polluted soils.
- Tsadilas, C.D., D. Dimoyiannis, and V. Samaras. 1997. Effect of zeolite application and soil pH on cadmium sorption in soils.
- Bingham, F.T., G. Sposito, and J.E. Strong. 1986. The effect of sulfate on the availability of cadmium.
- Aery, N.C., and B. L. Jagetiya. 1997. Relative toxicity of cadmium, lead, and zinc on barley.
- Beckett, P.H.T. 1990. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils.
- Christensen, T. 1984.b. Cadmium soil sorption at low concentrations.
- Fernandes, M.L., M.M. Abreu, F. Calouro, and M.C. Vaz. 1999. Effects of liming and cadmium application in an acid soil on cadmium availability to sudangrass.
- Forstner, U. 1995. Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem.
- Hernandez, L.E., R. Carpena-Ruiz, A. Garate. 1996. Alterations in the mineral nutrition of pea seedling exposed to cadmium.
- Kasap, Y., S. Irmak, and H. Gunal. 1998. Path analysis of some heavy metal adsorption by soil. Precision Agriculture.
- Bolton, K. A., S. Sjoberg and L. J. Evans 1996. Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a quasi-particle model.
- Baziram ankenga, R., and R.R. Simard. 1998. Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manures.
- Cieslinski, G., K.C.J. Van Rees, A.M. Szmigielska, G.S.R. Krishnamurti, and P.M. Huang. 1998. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. Plant and Soil.
- Brady, N.C., and R.R. Weil. 1996. The Nature and Properties of Soils.
- Davis, R.D. 1984. Cadmium in sludge used as fertilizer.
- Garcia-Miragaya, J., and A.L. Page. 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite.

- Grant, C.A., W .T. Buckley, L.D. Bailey, and F. Selles. 1998. Cadmium accumulation in crops.
- Harter, R.D., and R. Naidu. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*.
- Isenbeck, M., J. Schroter, T. Taylor, M. Fic, A. Pekdegen, and G. Matthes. 1987. Adsorption/desorption and solution/precipitation behavior of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material.
- Jeng, A.S., and B.R. Singh. 1995. Cadmium status of soils and plants from a long-term fertility experiment in southeast Norway. *Plant and Soil*.
- Jones, D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere-a critical review. *Plant and Soil*.
- Janson, G. 2002. Cadmium in arable crops. The influence of soil factors and liming. Doctoral Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences.
- King, L.D. 1988. Effect of selected soil properties on cadmium content of tobacco.
- Krebs, R., S.K. Gupta, G. Furrer, and R. Schulin. 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-am ended soils.
- Kuboi, T., A. Noguchi, and J. Yazaki. 1986. Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants. *Plant and Soil*.
- Lugon-Moulin N., M. Zhang, F. Gadani, L. Rossi, D. Koller, M. Krauss, and G.J. Wagner. 2004. Critical review of the science and options for reducing cadmium in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) and other plants.
- Macnicol, R.D., and P.H.T. Beckett. 1985. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*.
- Mc Bride, M.B. 1980. Chemisorption of cadmium on calcite surfaces.
- Marchner, H. 1995. Mineral nutrition of higher plants.
- Mench, M., and E. Martin. 1991. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., and *Nicotiana rustica*.
- Mc Laughlin, M.J., C.M .J. Williams, A. Mc kay, R. Kirkham , J. Gunton, K.J. Jakson, R. Thomson, B. Dowling, D. Partington, M .K. Smart, and K.G. Tiller, 1994 b. Effect of cultivar on uptake of cadmium by potato tubers.

- Miner, G.S., R. Gutierrez, and L.D. King. 1997. Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, copper, and zinc on sludge-amended soils.
- Mulchi, C. L., C. A. Adamu, P. F. Bell, and R. L. Chaney. 1991c. Residual Heavy Metal Concentrations in Sludge Amended Coastal Plain Soils – II.
- Neal, R.H., and G. Sposito. 1986. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations.
- O' Connor and G.R. Cline. 1984. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition.
- Sauve, S.W., A. Norvell, M. Mc Bride, and W. Hendershot. 2000. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions.
- Shuman, L.M. . 1998. Effect of organic waste amendments on Cd and Pb in Soil fractions of two soils.
- Singh, B.R., R.P. Narval, A.S. Jeng, and A. Almas. 1995. Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high metals at different pH levels.
- Strobel, B.W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review.
- Mortvedt. Cadmium. Micronutrients in Agriculture.
- Wagner, G.J. 1993. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health.
- Wilkens, B.J., and P.G. Loch. 1997. Accumulation of cadmium and zinc from diffuse emission on acid sandy soils, as a function of soil composition.
- Xue, Q., H.C. Harison. 1991. Effect of soil zinc, pH, and cultivar on cadmium uptake in leaf lettuce.
- Ryan, J.A., H. R. Pahren, and J.B. Lucas. 1982. Controlling cadmium in the human chain: review and rationale based on health effects.
- Jones, D.L., and D.S. Brassington. 1998. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere.
- Handreck, K.A. 1994. Effect of pH on the uptake of cadmium, copper, and zinc from soilless media containing sewage sludge.
- Gupta, U.C., and S.C. Gupta. 1998. Trace elements toxicity relationships to crop production and livestock and human health: implications for management.

- Ure, A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities.
- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. Minerals and Rocks.
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology.
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος.
- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry.
- World Health Organization (WHO). 1992. Environmental health criteria. Cadmium International Program on Chemical Safety (IPCS).
- Westcott, D.T., and D. Spincer. 1974. The cadmium, nickel and lead content of tobacco and cigarette smoke.
- Watanabe, T., M. Kashahara, H. Nakatsuka and M. Ikeda. 1987. Cadmium and lead contents of cigarettes produced in various areas of the world.
- Reese, R.N., and G.J. Wagner. 1987. Effects of buthione sulfoximine on Cd binding peptide levels in suspension-cultured tobacco cells treated with Cd, Zn, or Cu.
- Mc Lean, A.J. 1976. Cadmium in different species and its availability in soils as influenced by organic matter and addition of lime phosphorus cadmium and zinc.
- Keltjens, W.G., and M.L. van Beusichem. 1998a. Phytochelatin as biomarkers for heavy metal toxicity in maize: single metal effects of copper and cadmium.
- Krotz, R.M., B.P. Evangelou, and G. J. Wagner. 1989. Relationships between cadmium, zinc, cd-peptide, and organic acid in tobacco suspension cells.
- Keller, C., D. Hammer, A. Kayser, W. Richner, M. Brodbeck, and M. Sennhauser. 2003. Root development and heavy metal phytoextraction efficiency: comparison of different plant species in the field. Plant and Soil.
- Clarke, B.B., and E. Brennan. 1983. Tobacco leaves accumulate cadmium from root applications of the heavy metal.
- Bell, P.F., C.L. Mulchi. 1990. Heavy metal concentrations in cigarette blends.

- Isermann, K., P. Karch, and A. Schmidt. 1983. Cd-content of the edible plant parts of different varieties of several crop species grown on highly Cd contaminated neutral loam soil.
- Jung, M.C., and I. Thornton. 2004. Arsenic, cadmium, copper, lead, and zinc concentrations in cigarettes produced in Korea and the United Kingdom.
- Vogeli-Lange, R., and Wagner, C.J. 1996. Subcellular localization of cadmium and cadmium-binding peptides in tobacco leaves.