

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

**«Δυναμική εξασθενούς χρωμίου και καδμίου σε ρυπασμένο έδαφος και σε
καλλιέργεια ρίγανης (*Origanum vulgare*)»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΜΕΝΤΕΣΙΔΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Εφαρμοσμένης
Εδαφολογίας

Βόλος, 2019

«Δυναμική εξασθενούς χρωμίου και καδμίου σε ρυπασμένο έδαφος και σε καλλιέργεια ρίγανης (*Origanum vulgare*)»

«Hexavalent chromium and cadmium in soil and in oregano (*Origanum vulgare*)»

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

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

Λεβίζου Ευθυμία, (Μέλος) Επίκουρη Καθηγήτρια Φυσιολογίας Φυτών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Γκόλια Ευαγγελία, (Μέλος) Μέλος Ε.ΔΙ.Π., Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την παρούσα διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του ΤΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Αντωνιάδη Βασίλειο Αναπληρωτή Καθηγητή Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την εμπιστοσύνη και την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής τις κυρίες καθηγήτρια Λεβίζου Ευθυμία Επίκουρη Καθηγήτρια Φυσιολογίας Φυτών στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και Γκόλια Ευαγγελία Μέλος Ε.ΔΙ.Π. στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την στήριξη των επιλογών μου, την αγάπη και την κατανόηση που μου προσέφεραν καθώς και για την βοήθεια τους για το Πανεπιστήμιο αλλά και την ζωή έξω από αυτό.

Στην οικογένεια μου...

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

Περίληψη

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό μέταλλο στο έδαφος, αλλά η επίδρασή του στη ρίγανη δεν έχει μελετηθεί αρκετά. Σκοπός της διατριβής ήταν να μελετηθεί η δυναμική του Cr(VI) στη ρίγανη σε εδάφη με και χωρίς αζωτούχο λίπανση. Σε ένα πείραμα σε γλάστρες, εφαρμόστηκαν 3 επίπεδα Cr(VI), 0, 50 και 150 mg kg⁻¹ και 2 επίπεδα N (αναλογούν σε 9 και 99 kg N/στρ) σε 10 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη Cr(VI) παρεμπόδισε την ανάπτυξη του φυτού με αποτέλεσμα να μειωθεί η βιομάζα του στο υπέργειο και στο υπόγειο τμήμα του (ρίζα). Το φυτό σταμάτησε την απορρόφηση συστατικών από το έδαφος λόγω της παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI) καθώς επίσης και της προσθήκης αζώτου. Ακόμη φαίνεται ότι η παρουσία ικανοποιητικών επιπέδων αζώτου στο έδαφος βοήθησε στην αναγωγή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων Cr(VI) σε Cr(III) στο έδαφος. Συμπεραίνεται ότι το Cr(VI) ανάγεται ταχέως σε αδρανές Cr(III), αλλά η επίδρασή του, ιδίως στις υψηλές δόσεις χορήγησης, είναι επιβλαβής για τη ρίγανη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 Βαρέα μέταλλα.....8

1.1.1 Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος.....9

1.1.1.1 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η
διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.....12

1.1.2 Απορρόφηση βαρέων μετάλλων από τα φυτά.....14

1.2 Ρίγανη (*Origanum vulgare*).....16

1.3 Σκοπός της εργασίας.....17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά και μέθοδοι

2.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....18

2.2 Μέθοδοι ανάλυσης.....20

2.3 Στατιστική επεξεργασία.....21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα – Συζήτηση

3.1 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....22

3.2 Συμπεράσματα.....39

Βιβλιογραφία.....40

Παράρτημα.....43

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Βαρέα μέταλλα

Πολλοί είναι οι ορισμοί που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για το τι είναι βαρέα μέταλλα. Αυτοί σχετίζονται είτε με τον ατομικό αριθμό (ατομικός αριθμός >21-σκάνδιο και <84 - πολώνιο), την ατομική μάζα, την πυκνότητα ($>5\text{g/cm}^{-3}$) κ.ά. Δύο από αυτά είναι το χρώμιο (εξασθενές στην συγκεκριμένη μελέτη) και το κάδμιο (Αλεξιάδου, 2016).

Το περιβάλλον ρυπαίνεται από βαρέα μέταλλα εξαιτίας ποικίλων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι διάφορες ενώσεις του χρωμίου και ειδικότερα του εξασθενούς έχουν εφαρμογές σε βιομηχανίες χρωμάτων, σε εργοστάσια επιμετάλλωσης, βιομηχανίες συντηρητικών βερνικιών ξύλου, τσιμεντοβιομηχανίες και αλλού. Αντίστοιχα, το κάδμιο έχει εφαρμογές στην κατασκευή μπαταριών, στα λιπάσματα, στις διάφορες χρωστικές, σε κράματα συγκόλλησης κ.ά. (Δασενάκης, 2015).

Το χρώμιο (Cr) απαντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, αλλά οι κυριότερες και οι πιο ενδιαφέρουσες είναι αυτή του στοιχειακού χρωμίου Cr (0) που είναι άοσμο, μη πτητικό, δεν συναντάται στη φύση και έχει υψηλό σημείο τήξης, του τρισθενούς χρωμίου Cr(III), που θεωρείται η σταθερότερη μορφή του χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), το οποίο πολύ σπάνια υπάρχει στη φύση από λιθογενή προέλευση και συνήθως προέρχεται από τις διάφορες δραστηριότητες του ανθρώπου όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω (Τανός, 2013).

Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), είναι ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί να επιφέρει βλάβες στα διάφορα συστήματα σε ζώα και φυτά. Θεωρείται χημικός επιμολυντής γιατί οι ενώσεις του έχουν μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα (Τανός, 2013). Απαντάται σε πάρα πολλές ενώσεις. Σε διαλύματα με όξινο περιβάλλον απαντάται ως χρωμικό ανιόν αναλόγως του pH (με το χρωμικό ανιόν, CrO_4^{-2} , να είναι χαρακτηριστικό σε πιο υψηλό pH και το όξινο χρωμικό, HCr_2^{-} , σε χαμηλότερα pH). Σε ουδέτερες προς αλκαλικές τιμές pH οι μορφές του Cr(VI) είναι CrO_7^{2-} , HCrO_4^{-1} , CrO_2^{-1} . Μια επίσης άφθονη μορφή του είναι το διχρωμικό ανιόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ή το όξινο διχρωμικό ανιόν ($\text{HCr}_2\text{O}_7^{-}$) (Palmer & Puls, 1994). Επειδή δεν υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον σαν Cr^{+6} (ελεύθερο κατιόν) και στην πραγματικότητα όλα τα Cr^{+6} είναι οξείδια, η συμπεριφορά του είναι ταυτόσημη

με εκείνη όλων των υπόλοιπων ανιόντων με σθένος -2 παρά σαν κατιόν με σθένος +6 (Τανός, 2013).

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) ανάγεται, όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, σε τρισθενές χρώμιο Cr(III): αυτό μπορεί να συμβαίνει όταν έρχεται σε επαφή με το νερό, το έδαφος και διάφορους ζωντανούς οργανισμούς. Επομένως μπορεί να βρεθεί στα υπόγεια ύδατα σε διάφορες μορφές και υδροξείδια. Οι παράγοντες που ρυθμίζουν τη σταθερότητα του σε έδαφος και νερό είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH (Κόλλια, 2011).

Το κάδμιο με ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112,4, πυκνότητα 8,65 g/cm³, σημείο τήξης 321° C και σημείο ζέσης 767° C βρίσκεται στην 12^η ομάδα του περιοδικού συστήματος. Έχει τα (n-1)d τροχιακά συμπληρωμένα και επιπλέον δύο ns εξωτερικά ηλεκτρόνια. Έχει εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση 5s²4d¹⁰ και η οξειδωτική κατάσταση +2 είναι η μόνη σταθερή. Οι διάφορες μορφές του (σουλφίδιο, βρωμίδιο, σεληνίδιο, τελλουρίδιο κ.ά) έχουν χρήσεις σε πάρα πολλές εφαρμογές (Βαλαβάνη, 2012).

Από τα δεκαεννέα (19) ισότοπα του καδμίου τα οκτώ (8) είναι σταθερά ενώ τα υπόλοιπα έντεκα (11) ασταθή. Τα ισότοπα ¹¹¹Cd και ¹¹³Cd έχουν πυρηνικό spin ½ και χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιολογικές μελέτες και την πυρηνική βιομηχανία ανεπτυγμένων χωρών (Βαλαβάνη, 2012).

Η τοξικότητά του από τις βιομηχανίες εξόρυξης, τα απόβλητα ορυχείων και άλλων εφαρμογών μπορεί να προκαλέσει βιοσυσσώρευση στη χλωρίδα και επομένως και στα ζώα σαν αποδέκτες μέσω της τροφής (Βαλαβάνη, 2012).

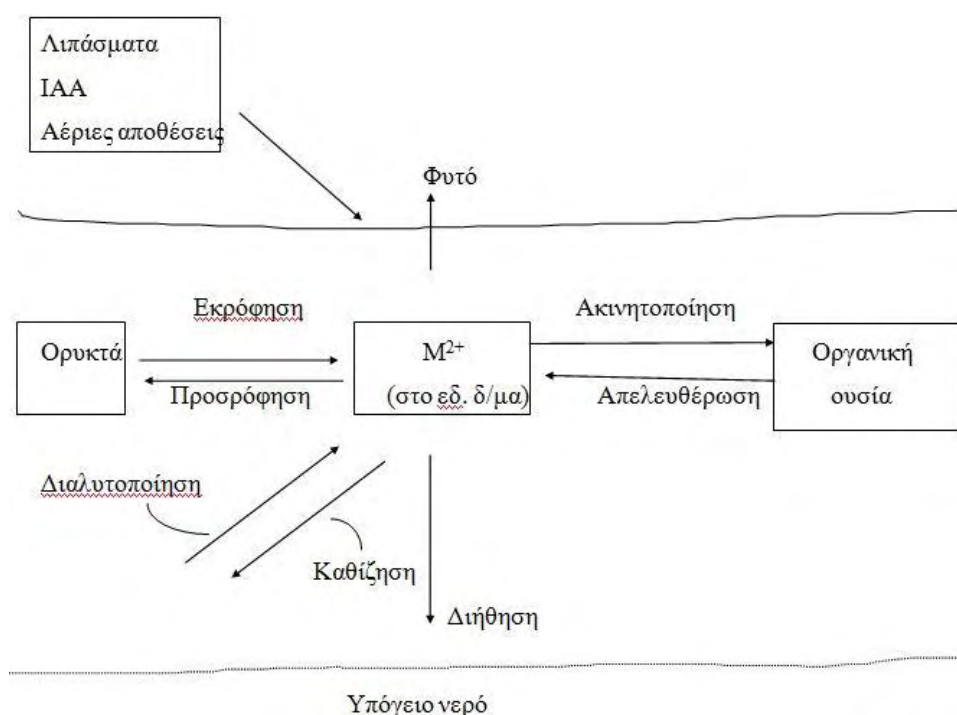
Η παρουσία του καδμίου σε φωσφορικά λιπάσματα και όχι μόνο έχει αρνητικό αντίκτυπο σε όλες σχεδόν τις δραστηριότητες της αλυσίδας ζώων, φυτών και ανθρώπου. Το κάδμιο περνά στην τροφική αλυσίδα μέσω τροφίμων που παράγονται από μολυσμένα φυτά (σιτηρά). Οι ποσότητες του εξαρτώνται από το γεωλογικό υπόβαθρο, τα απόβλητα, τα υπόγεια νερά άρδευσης και τις πρακτικές γεωργίας που χρησιμοποιούνται από τους αγρότες. Έχουν παρατηρηθεί πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε περιοχές χωρών με μεγάλη βιομηχανική δραστηριότητα (Αλεξιάδου, 2016).

Η εύκολη πρόσληψή του από τα φυτά είτε ριζικά είτε μέσω των φύλλων και κυρίως μέσω των φωσφορικών λιπασμάτων αυτής της μορφής (διαφυλλικά) είναι η αιτία μακροχρόνιας συσσώρευσής του στο έδαφος και κατά συνέπεια σε όλους τους οργανισμούς που υπάρχουν σε αυτό (Αλεξιάδου, 2016).

1.1.1 Διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα βαρέα μέταλλα εισάγονται στο έδαφος (όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1) με διάφορους τρόπους:

- Είτε από τα αιωρούμενα σωματίδια (*aerial depositions*) που διασκορπίζονται σε περιοχή μεγάλης ακτίνας όπου ασκούν τις δραστηριότητές τους βιομηχανίες.
- Είτε από φωσφορικά λιπάσματα (*fertilizers*) όπως προαναφέρθηκε, όπου γίνεται πρόσμιξη καδμίου σε αυτά.
- Είτε από την ιλύ (λυματολάσπη) (*sewage sludge*) αστικών αποβλήτων (Αντωνιάδης, 2001).



Εικόνα 1.1: Χημικές διεργασίες στο εδαφικό διάλυμα (Αντωνιάδης, 2001).

Επομένως κατά ανάλογο τρόπο με χημικές και βιολογικές διεργασίες κάποιο ποσοστό αυτών θα εκπλυθεί προς τα υπόγεια ύδατα και κάποιο θα απορροφηθεί από τα φυτά.

Το κλάσμα των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που ονομάζεται διαθέσιμο ή και βιο-διαθέσιμο (*available* ή *bio-available*) θα υποδεικνύει την ποσότητα των βαρέων μετάλλων που θα είναι διαθέσιμη για απορρόφηση από τα φυτά. Άρα όσο πιο μεγάλη είναι η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων τόσο περισσότερο ενέχει ο κίνδυνος παρουσίας τους στην τροφική αλυσίδα και την προσχώρηση στα υπόγεια ύδατα. Θεωρείται επίσης ότι όσο πιο κινητικό (*mobile*) είναι στο έδαφος ένα μέταλλο, τόσο πιο μεγάλη διαθεσιμότητα έχει (Αντωνιάδης, 2001).

Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και καδμίου Cd από το έδαφος ακολουθεί διαφορετική τάση, η οποία εξαρτάται από το εάν το μέταλλο έχει μορφή κατιονική ή ανιονική στο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά τα κατιόντα, η δέσμευσή αυξάνεται με την αύξηση του pH, ενώ για τα ανιόντα συμβαίνει το αντίθετο (η δέσμευσή τους μειώνεται με την αύξηση του pH) (Κωστάκος, 2017).

Η ρύπανση του εδάφους έχει μεγαλύτερη σημασία αν προέρχεται από βαρέα μέταλλα και αυτό γιατί υπάρχουν ήδη στα ορυκτά πετρώματα και έτσι μένουν στο έδαφος οπότε τα ποσοστά τους δε σημαίνουν αναγκαστικά και ρύπανση. Η χρήση τους από τις βιομηχανίες έχει σαφώς αυξήσει τη συγκέντρωσή τους στη συγκεκριμένη εδαφική κάλυψη και τα προβλήματα από τη χρήση τους μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη μελέτη και την κατανόηση των εδαφικών ιδιοτήτων τους.

1.1.1.1 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος

- pH

Όπως λέχθηκε και προηγουμένως ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων είναι το pH του εδάφους. Οι χαμηλές τιμές pH (όξινο) αυξάνουν τη διαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων που έχουν μορφή κατιόντος στο διάλυμα και οι υψηλές τιμές pH τη μειώνουν. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η διαλυτότητα (το πόσο ενεργό είναι δηλαδή το ελεύθερο ιόν του μετάλλου) των βαρέων μετάλλων είναι συνάρτηση του γινομένου διαλυτότητας της στερεής ουσίας με την οποία τα βαρέα μέταλλα δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις σε τιμές υψηλού pH (δημιουργία στερεών επιφανειών με $-OH^-$, $-Cl^-$, $-HCO_2^-$, $-PO_4^{3-}$, οργανική ουσία, άργιλο κ.ά.) (Αντωνιάδης, 2001).

- Στερεές επιφάνειες του εδάφους

Η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μειώνεται όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση οργανικής ουσίας, αργίλου και άλλων στερεών επιφανειών του εδάφους (Αντωνιάδης, 2001).

- Δυναμικό οξειδοαναγωγής εδάφους

Σε εδάφη όπου η περιεκτικότητα σε νερό είναι μεγάλη (αναγωγικές συνθήκες) έχουμε μείωση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Από την άλλη βέβαια σε καλά αεριζόμενα εδάφη όπου επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνεται (Αντωνιάδης, 2001).

Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι σε αναγωγικές συνθήκες τα βακτήρια του εδάφους αναπνέουν αναερόβια και επομένως δεν αποδίδουν H_2O αλλά HS^- . Αντιδρώντας αυτό με το κάδμιο παράγεται θειούχο κάδμιο (CdS) το οποίο μειώνει την ποσότητα του καδμίου στο διάλυμα εδάφους και άρα τη διαθεσιμότητά του όταν καθιζάνει (Αντωνιάδης, 2001).

- Αλατότητα εδάφους

Η αύξηση συγκέντρωσης ανιόντων Cl^- , απόρροια της αύξησης αλατότητας προκαλεί αντίδρασή τους με το Cd και έτσι δημιουργούνται ευδιάλυτα σύμπλοκα CdCl_2^0 ή CdCl^+ τα οποία διατηρούν το Cd σε κατάσταση διάλυσης και άρα υψηλής διαθεσιμότητας. Επομένως στην περίπτωση μας η βιοδιαθεσιμότητα του Cd αυξάνεται σε εδάφη με συγκεντρώσεις υψηλής αλατότητας. Το ίδιο συμβαίνει και με όλα τα βαρέα μέταλλα (Αντωνιάδης, 2001). Το αν τα φυτά θα απορροφήσουν βαρέα μέταλλα που απαντώνται στο έδαφος, εξαρτάται από το είδος του φυτού. Υπάρχουν φυτά που προσλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά οι φυσιολογικές τους λειτουργίες. Τέτοια φυτά ονομάζονται υπερσυσσωρευτές (hyperaccumulators) (Kortsik, 2014).

- Γονότυπος φυτών

Η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα διάφορα φυτά διαφέρει ακόμη και στον ίδιο επίπεδο μολυσμένα εδάφη. Τα φυτά τα οποία μας είναι χρήσιμα και γενικά βρώσιμα για το υπόγειο τμήμα τους (βολβοί όπως η πατάτα, τα καρότα, τα παντζάρια κ.ά.) θεωρούνται και είναι πιο επιρρεπή στη μόλυνση γιατί τα βαρέα μέταλλα είναι δύσκολο να μετακινηθούν στα φύλλα και γενικά στο υπέργειο τμήμα του φυτού (Αντωνιάδης, 2001).

- Κλίμα

Είναι βέβαιο πως οι κλιματικές συνθήκες παίζουν ρόλο στη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Σε περιοχές με αυξημένη βροχόπτωση υπάρχει πάντα ο κίνδυνος έκπλυσης των βαρέων μετάλλων από ότι σε ένα περιβάλλον με πιο ξερό κλίμα. Έτσι αυξάνεται η διαλυτότητα τους. Για να συμβεί αυτό, πρέπει να συνυπάρχουν και άλλοι απαραίτητοι παράγοντες (απουσία βιομάζας, μεγάλα ποσοστά άμμου στο έδαφος κ.ά.) (Αντωνιάδης, 2001).

1.1.2 Απορρόφηση βαρέων μετάλλων από τα φυτά

Για την απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος χρησιμοποιείται ο όρος παθητική και ενεργητική μετακίνηση. Στην παθητική δεν απαιτείται ενέργεια και η μετακίνηση γίνεται με τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων στην ενδοδερμίδα της ρίζας. Στην ενεργητική πρόσληψη (διαπνοή) απαιτείται κατανάλωση ενέργειας και ενδέχεται να υπάρχει αναστολή της διαδικασίας από τις τοξίνες των βαρέων μετάλλων (Μπολανάκη, 2017).

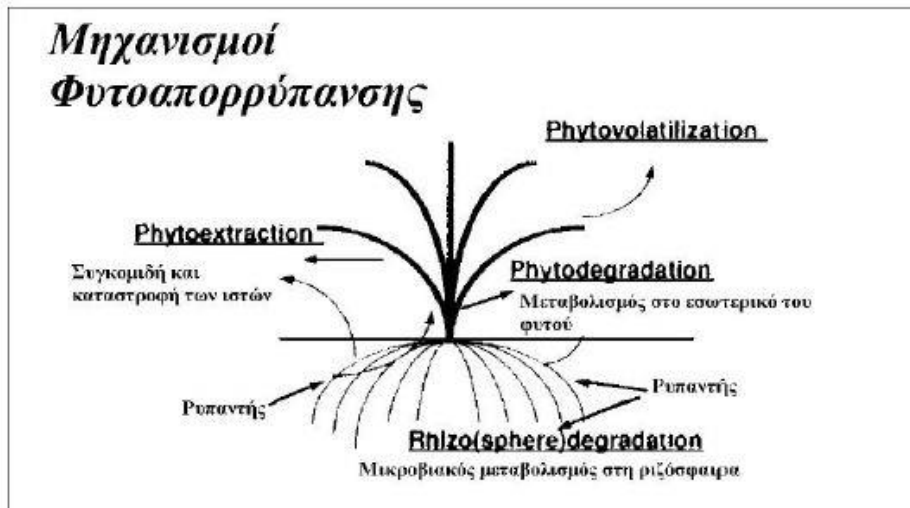
Τα φυτά διαθέτουν μηχανισμούς για την αντιμετώπιση αλλά και αποφυγή των καταπονήσεων από βαρέα μέταλλα. Η αποφυγή συσσώρευσης των βαρέων μετάλλων γίνεται με τη βοήθεια μυκοριζών ή εξειδικευμένων ριζικών συστημάτων ενώ αντίστοιχα μπορεί να υπάρξει συσσώρευση και μετατροπή τους σε πιο αποτοξινωμένες μορφές με οργανικά μόρια και στη συνέχεια να μεταφερθούν στα χυμοτόπια του φυτού (Μπολανάκη, 2017).

Ορισμένοι παράγοντες επηρεάζουν την ποσότητα απορρόφησης βαρέων μετάλλων από τα φυτά (Μπολανάκη, 2017), όπως:

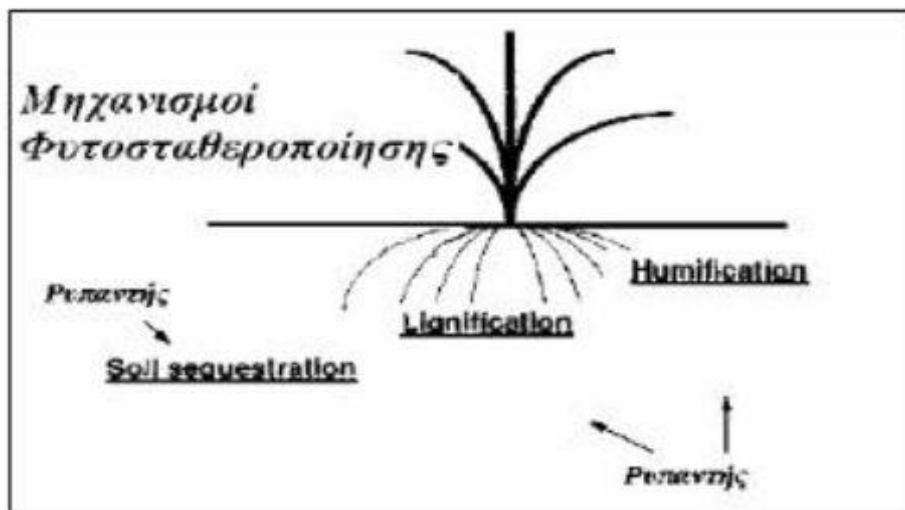
- Τα ιόντα που συνυπάρχουν στο έδαφος
- Το pH του εδαφικού διαλύματος
- Το είδος και η ποικιλία φυτού
- Η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο έδαφος
- Η θερμοκρασία – αερισμός εδάφους
- Η ποσότητα του μετάλλου

Στις τεχνολογίες επεξεργασίας επικίνδυνων τοξικών ουσιών όπως τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγεται η λεγόμενη φυτοεξυγίανση, η οποία είναι μια διαδικασία μέσω της οποίας ανόργανοι και οργανικοί ρυπαντές απομακρύνονται και διασπώνται με τη χρήση φυτών (είτε *in situ*, είτε *ex situ* εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων) (Cunningham et al., 1996; Schnoor et al., 1995).

Οι τεχνικές φυτοεξυγίανσης είναι η φυτοαπορρύπανση (phytodecontamination) και η φυτοσταθεροποίηση (phytostabilization). Στη φυτοαπορρύπανση πετυχαίνεται μείωση συγκέντρωσης και στη φυτοσταθεροποίηση αδρανοποίηση (Cunningham et al., 1996). Οι τεχνικές φαίνονται και στις εικόνες 1.2 και 1.3 παρακάτω.



Εικόνα 1.2: Μηχανισμοί φυτοαπορρύπανσης (Μπολανάκη, 2017).



Εικόνα 1.3: Μηχανισμοί φυτοσταθεροποίησης (Μπολανάκη, 2017).

Η φυτοεξυγίανση των βαρέων μετάλλων στηρίζεται σε φυτά, τα επονομαζόμενα συσσωρευτές, τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν στη

βιομάζα τους μεγάλες συγκεντρώσεις από αυτά (Μπολανάκη, 2017). Περιληπτικά για τους μηχανισμούς και τις τεχνικές φυτοεξυγίανσης μπορεί να αναφερθεί:

- Η φυτοεξαγωγή (*phytoextraction*) που εφαρμόζεται κυρίως σε ρυπάνσεις από βαρέα μέταλλα και κατά την οποία χρησιμοποιούνται φυτά που συσσωρεύουν στη βιομάζα τους πολύ μεγάλες ποσότητες από αυτά,
- Η φυτοδιάσπαση (*phytodegradation*) κατά την οποία τα βαρέα μέταλλα ή ο ρυπαντής διασπώνται και αποδομούνται.
- Η φυτοεξαέρωση (*rhizovolatilization*), η ριζοδιάσπαση (*rhizodegradation*) και τη ριζοδιήθηση (*rhizofiltration*) οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως σε οργανικούς ρυπαντές τους οποίους διασπών και απελευθερώνουν (Μπολανάκη, 2017).

Σαν συντελεστής συγκέντρωσης στα φυτά συσσωρευτές ορίζεται ο λόγος συγκέντρωσης μετάλλου στο φυτό προς τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Έτσι τα φυτά μπορούν να χωριστούν σε συσσωρευτές όπου ο λόγος που προαναφέρθηκε είναι μεγαλύτερος της μονάδας, σε δείκτες όπου ο λόγος είναι περίπου ίσος με τη μονάδα και σε μη συσσωρευτές όπου ο λόγος είναι μικρότερος από τη μονάδα (Baker, 1981).

1.2 Ρίγανη (*Origanum vulgare*)

Η ρίγανη είναι ένα αρωματικό ποώδες φυτό. Ανήκει στη συνομοταξία των αγγειόσπερμων (Magnoliophyta), στην ομοταξία των δικοτυλήδων (Magnoliopsida), στην τάξη των λαμιωδών (Lamiales), στην οικογένεια των χειλανθών (Lamiaceae), στο γένος Ορίγανον, του είδους *Origanum vulgare*. Η επιστημονική της ονομασία είναι Ορίγανον το κοινόν (*Origanum vulgare*) (Κωστάκος, 2017).

Είναι πολυετές φυτό με ύψος 20-80 εκατοστά και έχει φύλλα οβάλ που φέρονται σε αντίθετη διάταξη. Τα άνθη της έχουν χρώμα άσπρο-μωβ και συνήθως ανθίζουν από Ιούνιο έως Αύγουστο. Όντας αυτοφυές φυτό, φύτεται σε άγονες περιοχές, όπως πλαγιές βουνών, γι' αυτό μπορεί να καλλιεργηθεί ακόμα και σε πολύ ξερά, φτωχά και πετρώδη εδάφη (Κωστάκος, 2017). Είναι ανθεκτική τόσο στο κρύο, όσο και στη ζέστη, ενώ προτιμά ηλιόλουστες περιοχές. Το χειμώνα διατηρείται μόνο το υπόγειο τμήμα του φυτού, το οποίο αναβλαστάνει την άνοιξη. Επιπλέον,

προσαρμόζεται καλά σε πολλά είδη εδαφών αλλά ευδοκιμεί σε ασβεστούχα και καλά αποστραγγιζόμενα με pH 6-9 (Λιέπουρη, 2016).

Η ρίγανη είναι ξηρική καλλιέργεια και συνήθως αρδεύεται μόνο κατά την εγκατάστασή της στο χωράφι. Πολλές αρδεύσεις υποβαθμίζουν το τελικό προϊόν αφού, μειώνουν την περιεκτικότητα σε αιθέριο έλαιο. Σε περιόδους έντονης ξηρασίας, μέτρια άρδευση μπορεί να δημιουργήσει μεγαλύτερες ταξιανθίες και αύξηση της παραγωγής (Λιέπουρη, 2016). Η συγκομιδή γίνεται την περίοδο της άνθισης, συνήθως από Ιούνιο έως Σεπτέμβριο, ανάλογα με το κλίμα αλλά και το υψόμετρο (Κωστάκος, 2017).

Το αιθέριο έλαιο της περιέχει καρβακρόλη, καμφένιο, ροσμαρινικό οξύ, λεμονένιο, πινένιο, καρυοφυλλένιο, τριτερπένια και μενθόλη. Το φυτό περιέχει επίσης τανίνες, ρητίνες, φαινολικά οξέα, στερόλες, φλαβονοειδή, πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, βιταμίνες και διάφορα ιχνοστοιχεία όπως μαγνήσιο, κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, φώσφορο, σίδηρο και ψευδάργυρο (Παναγόπουλος, 2012). Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αιθέριο έλαιο παρουσιάζει σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο και έντονη ηλιακή ακτινοβολία (Λιέπουρη, 2016).

1.3 Σκοπός της εργασίας

Η δυναμική των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χρωμίου και καδμίου στο έδαφος έχει ερευνηθεί και στο παρελθόν. Όμως η αλληλεπίδραση τους στο σύστημα έδαφος- φυτό (στη συγκεκριμένη περίπτωση ένα ανθεκτικό φυτό όπως η ρίγανη) καθώς και η υπολειμματικότητά τους στο έδαφος με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων μακροστοιχείων (όπως N, P, K) δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της δυναμικής του εξασθενούς χρωμίου και καδμίου σε ρυπασμένο έδαφος και σε καλλιέργεια ρίγανης όταν σε αυτό χορηγήθηκαν υψηλές δόσεις αζωτούχου, καλιούχου και φωσφορούχου λίπανσης.

Κεφάλαιο 2: Υλικά και μέθοδοι

2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Στην αρχή της πτυχιακής αυτής διατριβής συλλέχθηκε δείγμα εδάφους από την περιοχή του αγροκτήματος του Βελεστίνου στις 9/3/2018. Στη συνέχεια το έδαφος απλώθηκε και αφέθηκε για αεροξήρανση για περίπου 4 ημέρες στο αγρόκτημα. Αφού ολοκληρώθηκε η αεροξήρανση, το έδαφος κοσκινίστηκε για την απομάκρυνση των συσσωματωμάτων και των πετρών και στις 13/3/2018 μεταφέρθηκε στον χώρο της Σχολής για την διεξαγωγή του πειράματος. Στη συνέχεια, το χώμα αναμίχθηκε με περλίτη (αναλογία 1 προς 1) για τη δημιουργία ευνοϊκότερου υποστρώματος.

Στις 14/3/2018 παρελήφθησαν τα φυτά της ρίγανης, τα οποία ποτιζόταν ανά δύο μέρες μέχρι την μεταφύτευσή τους σε δίσκους στις 20/3/2018. Πριν πραγματοποιηθεί η επιμόλυνση, το χώμα είχε τοποθετηθεί στις τελικές γλάστρες του ενός λίτρου, αφού πρώτα είχαν αριθμηθεί και είχε τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί στον πάτο κάθε μίας. Στις 22/3/2018 έγινε η επιμόλυνση στις γλάστρες που περιείχαν το χώμα ενώ δύο μέρες μετά πραγματοποιήθηκε και η λίπανση τους.

Για την επιμόλυνση χρησιμοποιήθηκαν τα εξής δύο διαλύματα:

- Διάλυμα Cd: 11 g άλας Cd ανά 2 L (2,75 g ανά 500 mL), δύο φορές και συνολικά προστέθηκαν 4,5 L.
- Διάλυμα Cr: 18,36 g διχρωμικού καλίου ανά 2 L (4,58g ανά 500 mL), δύο φορές και συνολικά προστέθηκαν 4,5 L.

Η λίπανση περιλάμβανε τέσσερα θρεπτικά διαλύματα, τα οποία περιείχαν τα εξής:

- Θρεπτικό διάλυμα 1: 2,86 g NH_4NO_3 ανά 2 L, τρεις φορές και συνολικά προστέθηκαν 6 L.
- Θρεπτικό διάλυμα 2: 58,2 g NH_4NO_3 ανά 2 L (29,1 g ανά L), τρεις φορές και συνολικά προστέθηκαν 3 L.
- Θρεπτικό διάλυμα 3: 21,66 g K_2SO_4 ανά 2 L (10,83g ανά L), συνολικά προστέθηκαν 3 L.
- Θρεπτικό διάλυμα 4: 12 mL π. H_3PO_4 ανά 2 L, δύο φορές και συνολικά προστέθηκαν 4 L.

- Στις 29/3/2018 τα φυτά της ρίγανης μεταφύτεύτηκαν στις γλάστρες του ενός λίτρου. Δημιουργήθηκαν έξι μεταχειρίσεις και η κάθε μία περιλάμβανε 30 γλάστρες. Σε κάθε μεταχείριση προστέθηκαν τα παρακάτω:

N₀BM₀:

- 30 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 1 που περιείχε 9 λιπαντικές μονάδες αζώτου (ΛΜΑ)
- 15 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 3 που περιείχε 54 λιπαντικές μονάδες καλίου (ΛΜΚ)
- 10 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 4 που περιείχε 50 λιπαντικές μονάδες φωσφόρου (ΛΜΦ)

N₀BM₁:

- 20 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 1 που περιείχε 6 ΛΜΑ
- 10 mL/γλάστρα διάλυμα Cd, 30 ppm Cd και περιείχε 3 ΛΜΑ
- 10 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 3 που περιείχε 36 ΛΜΚ
- 10 mL/γλάστρα διάλυμα Cr, 50 ppm Cr και περιείχε 18 ΛΜΚ
- 10 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 4 που περιείχε 50 ΛΜΦ

N₀BM₃:

- 30 mL/γλάστρα διάλυμα Cd, 90 ppm Cd και περιείχε 9 ΛΜΑ (στις 15 γλάστρες που έχουν ήδη Cd, προστέθηκαν 30 mL θρεπτικό διάλυμα 1)
- 30 mL/γλάστρα διάλυμα Cr, 150 ppm Cr και περιείχε 54 ΛΜΚ
- 10 mL/γλάστρα θρεπτικό διάλυμα 4 που περιείχε 50 ΛΜΦ

N₁BM₀:

- Όπως η μεταχείριση N₀BM₀ συν 15 mL θρεπτικό διάλυμα 2 που περιείχε 90 ΛΜΑ άρα συνολικά προστέθηκαν 99 ΛΜΑ.

N₁BM₁:

- Όπως η μεταχείριση N₀BM₁ συν 15 mL θρεπτικό διάλυμα 2 που περιείχε 90 ΛΜΑ άρα συνολικά προστέθηκαν 99 ΛΜΑ.

N₁BM₃:

- Όπως η μεταχείριση N₀BM₃ συν 15 mL θρεπτικό διάλυμα 2 που περιείχε 90 ΛΜΑ άρα συνολικά προστέθηκαν 99 ΛΜΑ.

Τα παραπάνω προστέθηκαν σε δύο δόσεις. Στη συνέχεια τα φυτά αρδεύονταν ανά τρεις μέρες μέχρι τις 15/5/2018 ενώ πραγματοποιήθηκαν τρεις κοπές. Από κάθε μεταχείριση επιλέχθηκαν τυχαία πέντε δείγματα εδάφους προκειμένου να πραγματοποιηθούν εδαφολογικές αναλύσεις.

2.2 Μέθοδοι ανάλυσης

Οι εδαφικές αναλύσεις αφορούν τη συγκέντρωση τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου και νιτρικού αζώτου. Για την εκχύλιση της συγκέντρωσης Cr(III) και στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης με διάλυμα DTPA και η μέθοδος Aqua regia [για Cr(III) και Cr(VI)]. Για την πρώτη μέθοδο, ζυγίστηκαν 20 g εδάφους και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε κάθε φιαλίδιο 40mL διαλύματος DTPA. Ακολούθησε ανακίνηση για 2 ώρες και διήθηση σε νέα φιαλίδια falcon. Τα εκχυλίσματα κατόπιν μετρήθηκαν σε ατομική απορρόφηση για τη συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)].

Για τη μέθοδο Aqua regia, ζυγίστηκε 1 g εδάφους (από κάθε δείγμα, αφού είχε κοσκινιστεί σε λεπτό κόσκινο με ανοίγματα 250 μm) και τοποθετήθηκε σε σωλήνα πέψης των 250 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν 15 mL πυκνού HCl και 5 mL πυκνού HNO₃ σε απαγωγό αερίων. Το μείγμα των πυκνών οξέων HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 ονομάζεται βασιλικό νερό (Aqua regia). Οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν σε ειδικό block πέψης που βρισκόταν μέσα στον απαγωγό αερίων. Τα δείγματα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες προκειμένου να εισχωρήσουν τα οξέα σε όλους τους πόρους του εδάφους και να διευκολυνθεί η διαλυτοποίηση των ορυκτών του εδάφους. Την επόμενη μέρα το block πέψης θερμάνθηκε στους 50° C μέχρι τον τερματισμό κάθε αντίδρασης (περίπου μία ώρα). Έπειτα το block πέψης προθερμάνθηκε στους 140° C για 3 ώρες. Τα δείγματα αφέθηκαν να κρυώσουν και στη συνέχεια μεταφέρθηκε και διηθήθηκε το περιεχόμενο των σωλήνων πέψης με απιονισμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL. Στην ατομική απορρόφηση μετρήθηκε η συγκέντρωση χρωμίου [Cr(III), Cr(VI)].

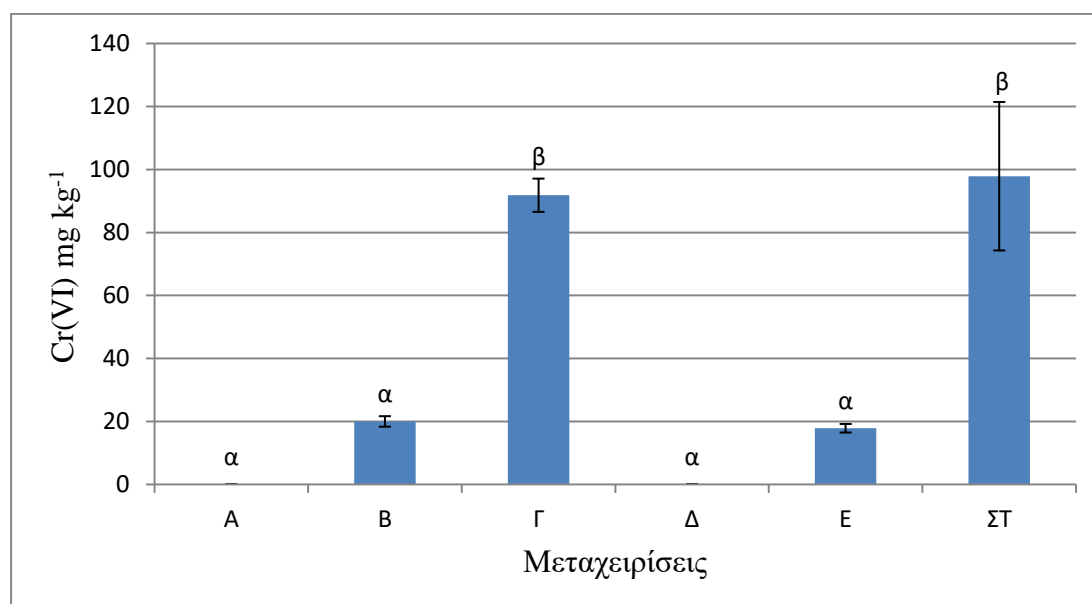
Για τον υπολογισμό του νιτρικού αζώτου, ζυγίστηκαν 2 g εδάφους (3 από κάθε μεταχείριση) και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια τύπου falcon των 50 mL. Κατόπιν, προστέθηκαν 20 mL 2 M KCl. Αφού ανακινήθηκαν τα φιαλίδια για μία ώρα, έγινε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL και συμπληρώθηκε ο όγκος μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν ξανά σε φιαλίδια τύπου falcon και μετρήθηκε η συγκέντρωση με φασματοφωτόμετρο σε υπεριώδες φάσμα στα 210 nm και στα 270 nm.

2.3 Στατιστική επεξεργασία

Το πείραμα ήταν πλήρως τυχαιοποιημένο και μονοπαραμετρικό. Τα πρωτογενή δεδομένα του πειράματος επεξεργάστηκαν με μονοπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) για να βρεθούν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων κάθε παραμέτρου σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$. Επίσης τα δεδομένα αξιολογήθηκαν με το Multiple Range Test. Το στατιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το SPSS.

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Αποτελέσματα και Συζήτηση

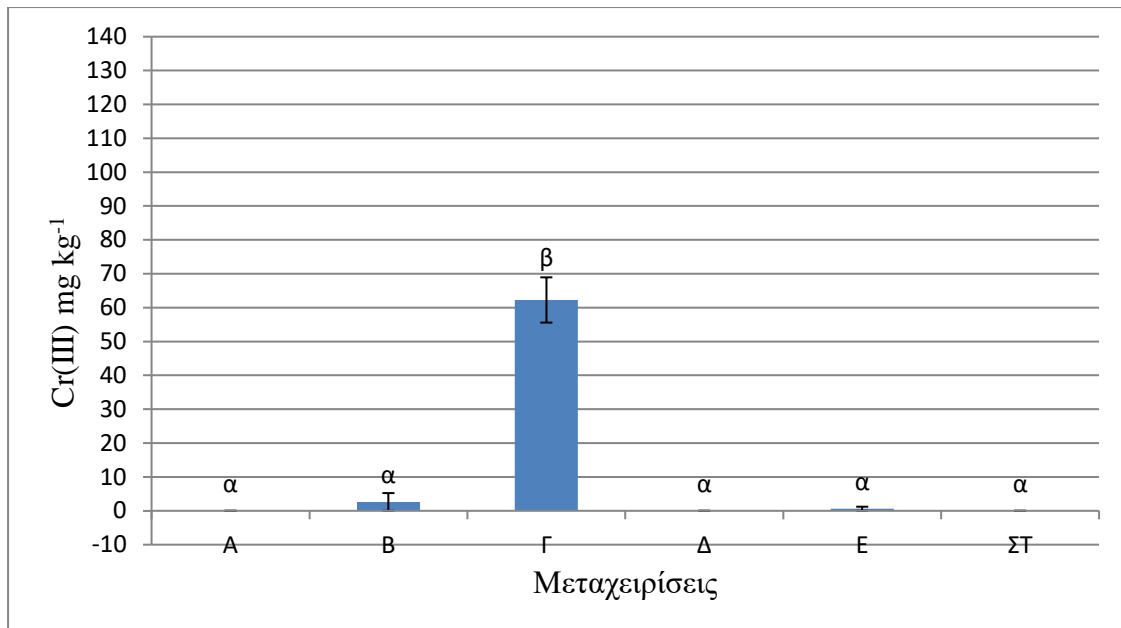


Σχήμα 1. Εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] εκχυλισμένο στο έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος (M.O ±SD). Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] που εκχυλίστηκε από το έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος. Παρατηρείται ότι στην μεταχείριση του μάρτυρα A, όπου δεν εφαρμόστηκε εξασθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν μηδενική. Το ίδιο συμβαίνει και με τη μεταχείριση Δ, όπου επίσης δεν προστέθηκε Cr(VI). Με την αύξηση της χορήγησης του Cr(VI) στο έδαφος, βρέθηκε ότι η εκχύλιση του στοιχείου αυτού αυξήθηκε αλλά η αύξηση αυτή δεν είναι γραμμική. Παρατηρείται ότι στην μεταχείριση B [που προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 20 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(VI), ενώ στην μεταχείριση Γ [που προστέθηκαν 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 91,82 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(VI). Επίσης, συγκρίνοντας τις τρεις μεταχειρίσεις όπου προστέθηκε άζωτο σε σχέση με τις τρεις μεταχειρίσεις που δεν προστέθηκε άζωτο παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές. Για

παράδειγμα, στην χορήγηση των 50 mg kg^{-1} Cr(VI) (μεταχειρίσεις Β και Ε), οι τιμές είναι σχεδόν παρόμοιες και το ίδιο συμβαίνει και με την χορήγηση των 150 mg kg^{-1} Cr(VI) (μεταχειρίσεις Γ, χωρίς άζωτο και ΣΤ με άζωτο).

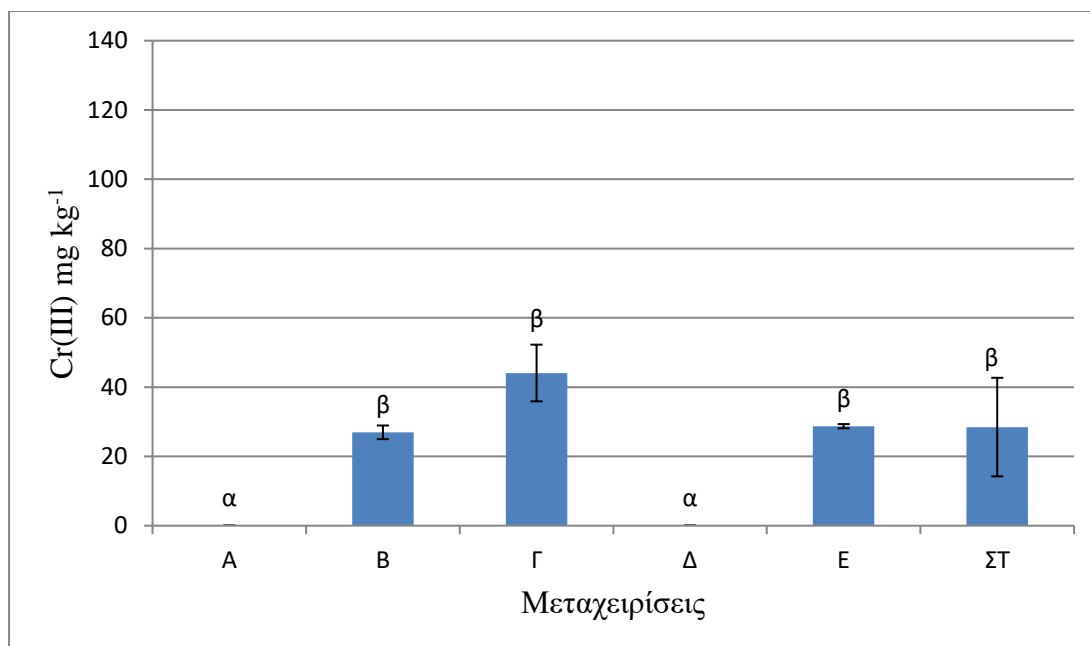
Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Cr(VI) στις μεταχειρίσεις Β, Γ, Ε και ΣΤ οφείλονται στην προσθήκη χρωμίου που έγινε στις μεταχειρίσεις αυτές. Διακρίνεται ότι η αύξηση δεν ήταν γραμμική αλλά στις μεταχειρίσεις Γ και ΣΤ, η συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από τρεις φορές της διαφοράς χορήγησης της αρχικής. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι στις μεταχειρίσεις Β και Ε, το φυτό προσέλαβε μεγαλύτερο ποσοστό του προστιθέμενου χρωμίου (Lattanzi et al., 2015), έτσι ώστε το διαθέσιμο που μένει στο έδαφος να είναι μικρότερο σε σχέση με αυτό που προστέθηκε. Φαίνεται ότι οι διαφορές των μεταχειρίσεων Β και Ε (χρώμιο χαμηλής δόσης χωρίς και με άζωτο αντίστοιχα) δεν έχουν στατιστική διαφορά, όπως επίσης και οι μεταχειρίσεις Γ και ΣΤ (χρώμιο υψηλής δόσης με και χωρίς άζωτο αντίστοιχα). Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του Cr(VI), που παραμένει διαθέσιμο στο έδαφος, είναι ανεξάρτητη του επιπέδου αζώτου που υπάρχει στο έδαφος.



Σχήμα 2. Τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] εκχυλισμένο στο έδαφος με τη μέθοδο DTPA στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος (Μ.Ο ±SD). Μεταχειρίσεις: Α (μάρτυρας), Β [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], Ε [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)] που εκχυλίστηκε με τη μέθοδο DTPA από το έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος. Παρατηρείται ότι στην μεταχείριση του μάρτυρα Α, η συγκέντρωση του Cr(III) ήταν μηδενική. Το ίδιο συμβαίνει και με τη μεταχείριση Δ. Φαίνεται επίσης ότι στην μεταχείριση Β [που προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 2,62 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(III), ενώ στην μεταχείριση Γ [που προστέθηκαν 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 62,25 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(III). Αντίστοιχα, στα ίδια επίπεδα με τους μάρτυρες Α και Δ κυμαίνονται και τα επίπεδα της μεταχείρισης ΣΤ [περιείχε Ν και 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Επίσης παρατηρώντας τη μεταχείριση Γ που περιείχε 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) σε σχέση με τη μεταχείριση ΣΤ που περιείχε αντίστοιχα 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) αλλά και άζωτο, παρατηρείται ότι στη δεύτερη τα επίπεδα Cr(III) κυμαίνονται σε μηδενικά επίπεδα.

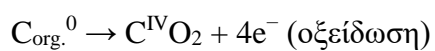
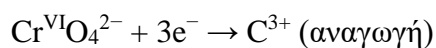
Παρατηρείται λοιπόν ότι στις μεταχειρίσεις Α, Β, Δ, Ε και ΣΤ οι συγκεντρώσεις του Cr(III) είναι σχεδόν μηδενικές και διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από την μεταχείριση Γ. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί το Cr(III) με τη μέθοδο DTPA εκχυλίζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις υπό φυσιολογικές συνθήκες. Το Cr(III) προσκολλάται ισχυρά στα κolloειδή του εδάφους και γίνεται διαθέσιμο στα φυτά με αργούς ρυθμούς (Antoniadis et al., 2017). Με την εκχύλιση DTPA παραλαμβάνονται μόνο οι διαθέσιμες μορφές του χρωμίου (Lindsay and Norvel, 1978). Αυτό εξηγεί γιατί στις μεταχειρίσεις Β, Ε και ΣΤ, οι συγκεντρώσεις του Cr(III) είναι σχεδόν μηδενικές. Συνήθως σε περιπτώσεις που έχει χορηγηθεί Cr(III) ή Cr(VI) σε ένα εδαφικό σύστημα θα παραληφθεί με DTPA μετρήσιμες συγκεντρώσεις Cr(III). Φαίνεται επίσης ότι στη μεταχείριση Γ υπάρχει υψηλή συγκέντρωση Cr(III) σε αντίθεση με τη μεταχείριση ΣΤ [μεταχείριση όπου χορηγήθηκε η ίδια συγκέντρωση Cr(VI) με τη Γ]. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι εδάφη στα οποία προστέθηκε επαρκής δόση λίπανσης, βοηθάνε το φυτό να παραλάβει Cr(III) κι έτσι αυτό μειώνεται από το έδαφος (Antoniadis et al., 2017). Συνεπώς στη μεταχείριση ΣΤ, όπου εφαρμόστηκε άζωτο, το φυτό παρέλαβε το υπάρχον Cr(III) και η εκχύλιση του ήταν σχεδόν μηδενική σε αντίθεση με τη μεταχείριση Γ, όπου δεν υπήρχε χορήγηση αζώτου και το Cr(III) που εκλύθηκε από την αναγωγή του Cr(VI) παρέμεινε εκεί και παραλήφθηκε με την εκχύλιση του DTPA.



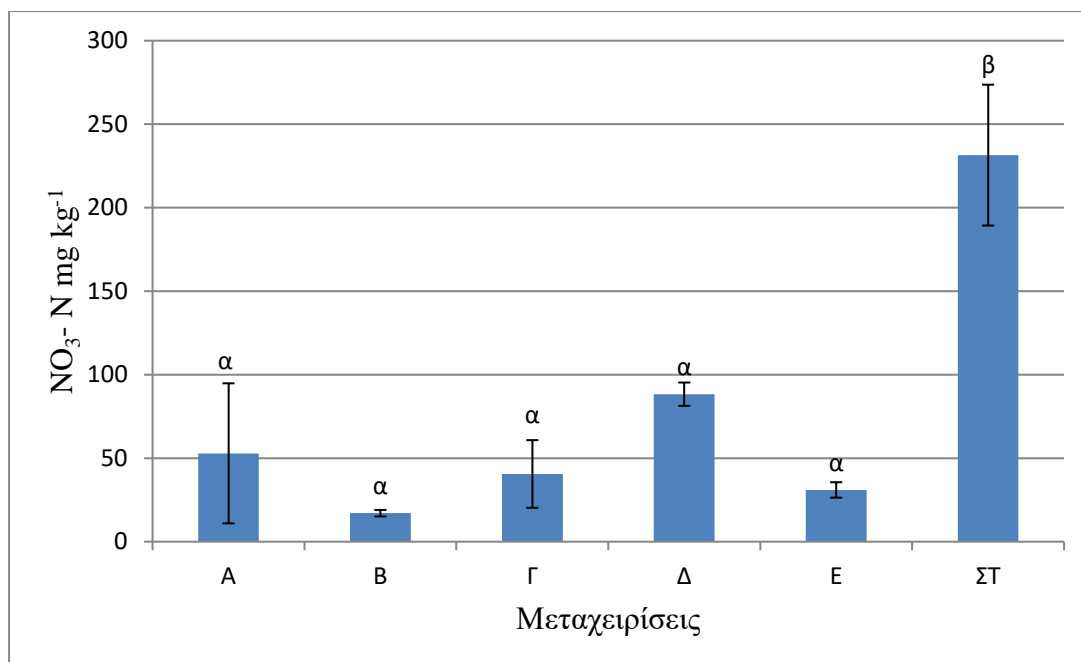
Σχήμα 3. Τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] εκχυλισμένο στο έδαφος με τη μέθοδο της Aqua regia στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος (M.O ±SD). Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)] που εκχυλίστηκε με τη μέθοδο της Aqua regia από το έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος. Παρατηρείται ότι στην μεταχείριση του μάρτυρα A, όπου δεν εφαρμόστηκε εξασθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του Cr(III) ήταν μηδενική. Το ίδιο συμβαίνει και με τη μεταχείριση Δ, όπου επίσης δεν προστέθηκε Cr(VI). Ακόμη φαίνεται ότι στην μεταχείριση B [που προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 26,95 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(III), ενώ στην μεταχείριση Γ [που προστέθηκαν 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 44,07 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου Cr(III). Επίσης παρατηρώντας τη μεταχείριση Γ που περιείχε 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) σε σχέση με τη μεταχείριση ΣΤ που περιείχε αντίστοιχα 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) αλλά και άζωτο, παρατηρείται ότι στη δεύτερη τα επίπεδα Cr(III) κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα.

Παρατηρείται ότι στις μεταχειρίσεις Α και Δ, οι συγκεντρώσεις του Cr(III) ήταν μηδενικές καθώς δεν υπήρχε προσθήκη Cr(VI). Στις μεταχειρίσεις Β και Ε, στις οποίες προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI), αλλά και στις μεταχειρίσεις Γ και ΣΤ, στις οποίες προστέθηκαν 150 mg kg⁻¹ Cr(VI), παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις Cr(III) οι οποίες δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σταδιακά το Cr(VI) που προστέθηκε στο έδαφος μετατράπηκε σε Cr(III) (Xiao et al., 2012). Η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) γίνεται σύμφωνα με την εξής διαδικασία:



Τελική αντίδραση: $4\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{C}_{\text{org.}}^0 + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{C}^{3+} + 3\text{C}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Antoniadis et al., 2017)

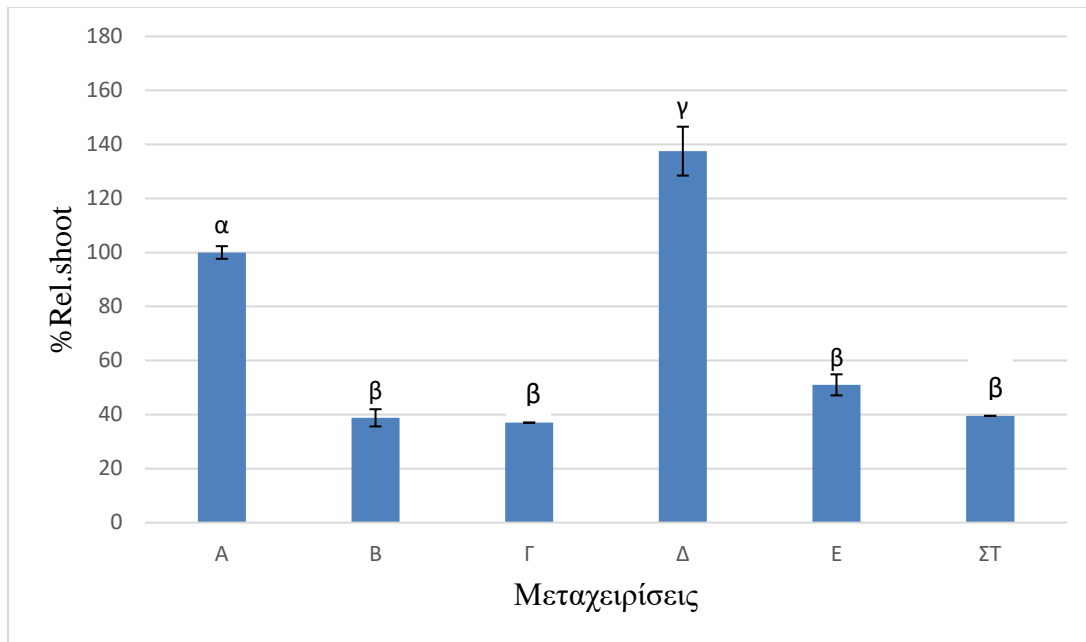


Σχήμα 4. Νιτρικό άζωτο (NO₃-N) εκχυλισμένο στο έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος (M.O ±SD). Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης αζώτου (NO₃-N) που εκχυλίστηκε από το έδαφος στις έξι μεταχειρίσεις του πειράματος. Παρατηρείται ότι στην μεταχείριση του μάρτυρα A, όπου δεν εφαρμόστηκε εξασθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του αζώτου ήταν 52,89 mg kg⁻¹. Αντίστοιχα στην μεταχείριση του μάρτυρα Δ, όπου προστέθηκε άζωτο αλλά όχι εξασθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του αζώτου ήταν 88,31 mg kg⁻¹. Ακόμη φαίνεται ότι στην μεταχείριση B [που προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], υπάρχουν 17,06 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου αζώτου, ενώ στην μεταχείριση E [που προστέθηκαν 50 mg kg⁻¹ Cr(VI) αλλά και άζωτο, υπάρχουν 30,98 mg kg⁻¹ εκχυλιζόμενου αζώτου. Επίσης παρατηρώντας τη μεταχείριση Γ που περιείχε 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) σε σχέση με τη μεταχείριση ΣΤ που περιείχε αντίστοιχα 150 mg kg⁻¹ Cr(VI) αλλά και άζωτο, παρατηρείται ότι στην πρώτη τα επίπεδα αζώτου κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Από τις μεταχειρίσεις που περιείχαν άζωτο (Δ, E, ΣΤ), η μεταχείριση E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹

Cr(VI)] είχε τη μικρότερη τιμή σε σχέση με το μάρτυρα Δ και τη μεταχείριση ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ενώ η τελευταία είχε αντίστοιχα τη μεγαλύτερη.

Στις μεταχειρίσεις Α, Β, Γ, Δ και Ε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά παρόλο που στις μεταχειρίσεις Δ και Ε προστέθηκε άζωτο. Αντίθετα η μεταχείριση ΣΤ είχε την υψηλότερη συγκέντρωση αζώτου και διέφερε στατιστικά σημαντικά από τις υπόλοιπες. Αυτό εξηγείται από την προσθήκη υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI) (150 mg kg⁻¹), το οποίο έδρασε σαν ανασταλτικός παράγοντας στην απορρόφηση αζώτου από το φυτό άρα και κατ' επέκταση στην ανάπτυξη του (Antoniadis et al., 2017). Το φυτό σταμάτησε την απορρόφηση συστατικών από το έδαφος λόγω της παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI) (Antoniadis et al., 2017).

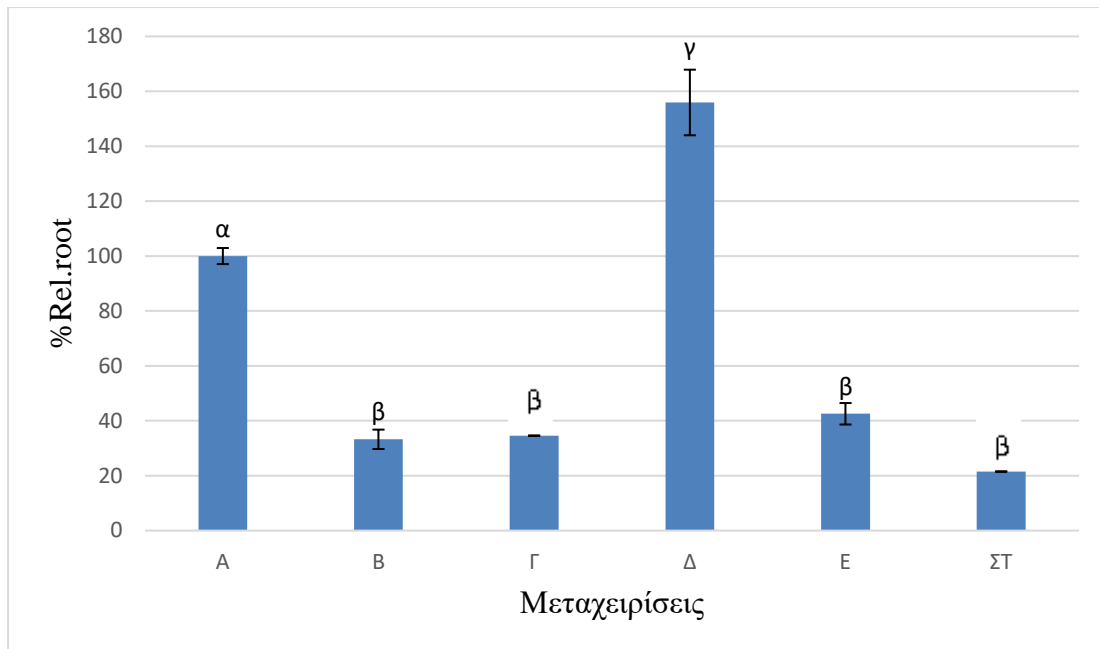


Σχήμα 5. Σχετική απόδοση υπέργειας βιομάζας της ρίγανης λαμβάνοντας ως 100 την μεταχείριση χωρίς χρώμιο και χωρίς άζωτο (μεταχείριση A). Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 5 παρατηρείται ότι οι μάρτυρες A και Δ είχαν το μεγαλύτερο ποσοστό υπέργειας βιομάζας με την μεταχείριση Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)] να έχει την μεγαλύτερη τιμή (137,53). Αντίθετα, οι μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε χρώμιο, με ή χωρίς άζωτο (E, ΣΤ και B, Γ αντίστοιχα), ήταν παρόμοιες και παρουσίασαν τις μικρότερες τιμές ποσοστού υπέργειας βιομάζας με μεγαλύτερη τιμή στην μεταχείριση E (51,00).

Παρατηρείται ότι η μεταχείριση Δ έχει το υψηλότερο ποσοστό υπέργειας βιομάζας κι αυτό γιατί έγινε προσθήκη αζώτου χωρίς την προσθήκη Cr(VI). Οι μεταχειρίσεις B, Γ, E και ΣΤ δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους. Επίσης έχουν μικρότερες τιμές και διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από αυτές των μαρτύρων A και Δ . Η διαφορά αυτή οφείλεται στην προσθήκη Cr(VI) στις μεταχειρίσεις B, Γ, E

και ΣΤ. Η προσθήκη Cr(VI) παρεμποδίζει την ανάπτυξη του φυτού με αποτέλεσμα την μειωμένη βιομάζα στο υπέργειο τμήμα του (Levizou et al., 2018).

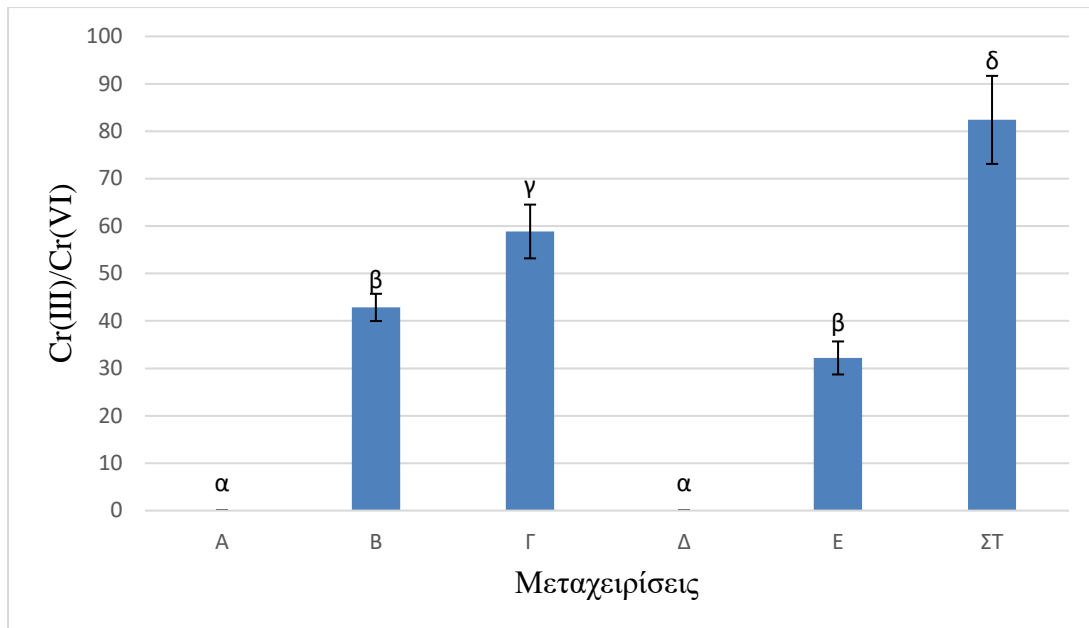


Σχήμα 6. Σχετική απόδοση ρίζας της ρίγανης λαμβάνοντας ως 100 την μεταχείριση χωρίς χρώμιο και χωρίς άζωτο (μεταχείριση A). Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 6 παρατηρείται η ίδια εικόνα με τα ποσοστά του υπέργειου τμήματος των φυτών. Πιο συγκεκριμένα οι μάρτυρες A και Δ παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές, με την μεγαλύτερη στην μεταχείριση Δ. Αντίστοιχα με το υπέργειο, έτσι και στο υπόγειο τμήμα του φυτού, οι μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε χρώμιο, με ή χωρίς άζωτο (E, ΣΤ και B, Γ αντίστοιχα), είχαν σημαντικά μικρότερες τιμές από τους μάρτυρες καθώς επίσης και η μεταχείριση E είχε την μεγαλύτερη τιμή από αυτές.

Παρατηρείται ότι η μεταχείριση Δ έχει το υψηλότερο ποσοστό σχετικής απόδοσης ρίζας κι αυτό γιατί έγινε προσθήκη αζώτου χωρίς την προσθήκη Cr(VI). Οι μεταχειρίσεις B, Γ, E και ΣΤ δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους. Επίσης έχουν μικρότερες τιμές και διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από αυτές των μαρτύρων A και Δ. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην προσθήκη Cr(VI) στις μεταχειρίσεις B, Γ, E και ΣΤ. Η προσθήκη Cr(VI) παρεμποδίζει την ανάπτυξη του

φυτού με αποτέλεσμα την μειωμένη βιομάζα τόσο στο υπέργειο όσο και στο υπόγειο τμήμα του φυτού (Levizou et al., 2018).

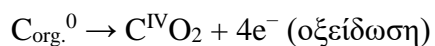
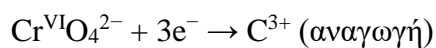


Σχήμα 7. Λόγος τρισθενούς χρωμίου προς το εξασθενές χρώμιο στο έδαφος. Μεταχειρίσεις: A (μάρτυρας), B [50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Γ [150 mg kg⁻¹ Cr(VI)], Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)], E [N και προσθήκη 50 mg kg⁻¹ Cr(VI)], ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg⁻¹ Cr(VI)]. Τα διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων για την ίδια ημερομηνία (p<0,05).

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται ο λόγος του Cr(III)/Cr(VI). Παρατηρείται ότι ο λόγος της μεταχείρισης ΣΤ έχει την μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τις άλλες. Επίσης οι μεταχειρίσεις E και B κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με την δεύτερη να έχει μεγαλύτερη τιμή και παράλληλα να έχουν μικρότερες τιμές από τις μεταχειρίσεις Γ και ΣΤ. Οι μεταχειρίσεις Δ και A έχουν μηδενική τιμή καθώς είναι μάρτυρες με και χωρίς άζωτο αντίστοιχα.

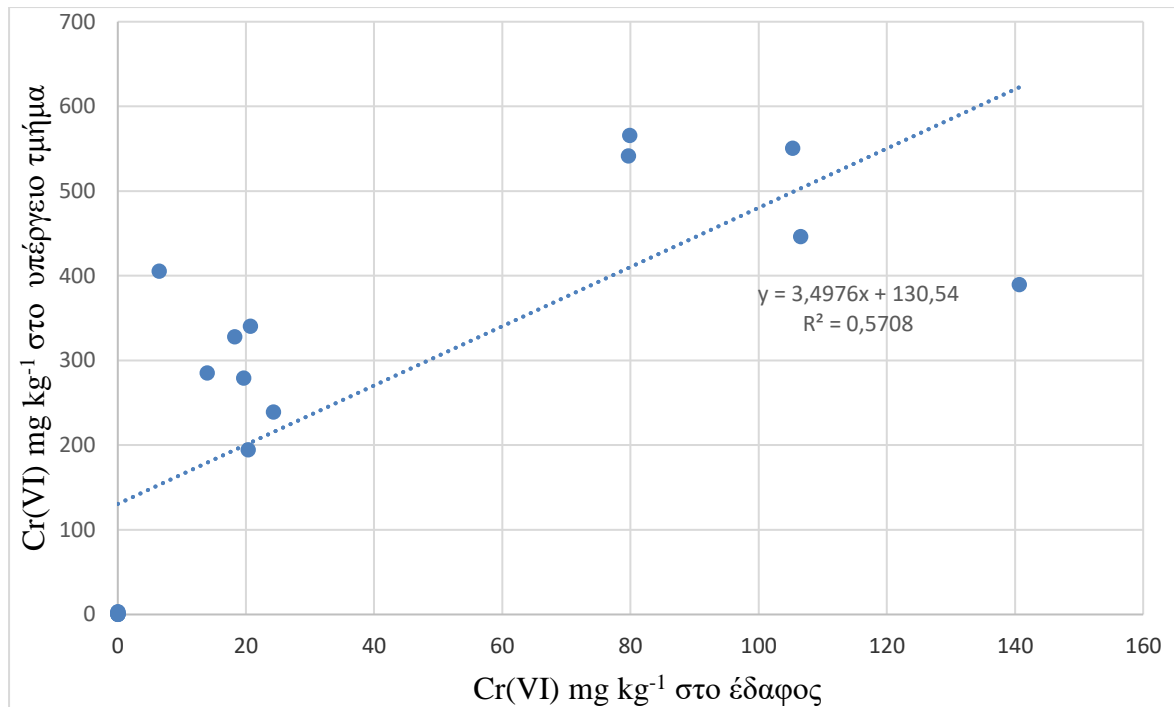
Παρατηρείται ότι με την αύξηση της χορήγησης Cr(VI) στο έδαφος, αυξήθηκε το ποσοστό του αναγόμενου χρωμίου σε σχέση με αυτό που έχει προστεθεί [Cr(VI)]. Για παράδειγμα, στη μεταχείριση B το 40% περίπου του προστιθέμενου χρωμίου [Cr(VI)], μετατράπηκε σε Cr(III) και στην μεταχείριση Γ, το 60% περίπου μετατράπηκε σε Cr(III). Αντίστοιχα, εκεί που προστέθηκε άζωτο επιταχύνθηκε η αναγωγή και το 80% περίπου του προστιθέμενου Cr(VI) μετατράπηκε σε Cr(III). Αυτό αποτελεί μια επιθυμητή κατάσταση γιατί το Cr(III) είναι αδρανές και μπορεί να

αποτελέσει θρεπτικό συστατικό (Pechova and Pavlata, 2007) σε αντίθεση με το Cr(VI) που είναι τοξικό (Choppala et al., 2013a; Kwak et al., 2018). Φαίνεται επίσης ότι απαιτείται υψηλότερη συγκέντρωση διαθέσιμου Cr(VI) ώστε να επιταχυνθεί η αναγωγή σε Cr(III) (Chen et al., 2017) σύμφωνα με την αντίδραση:



Τελική αντίδραση: $4\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{C}_{\text{org.}}^0 + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{C}^{3+} + 3\text{C}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Antoniadis et al., 2017)

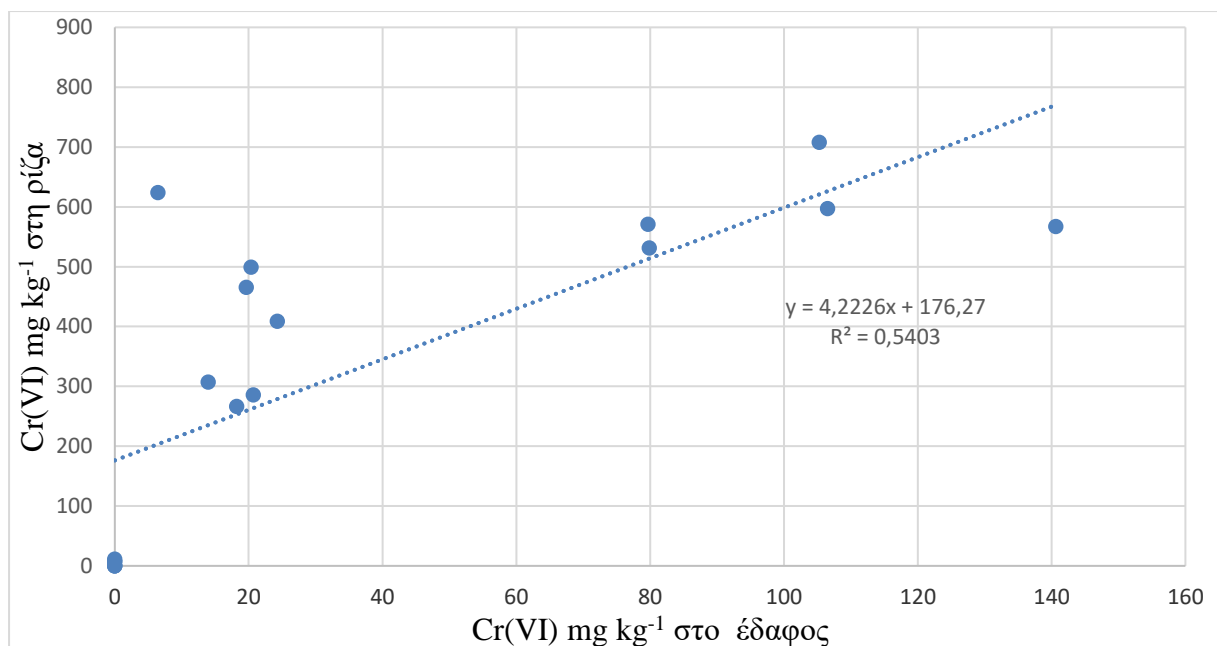
Τα αποτελέσματα φαίνεται να υποδεικνύουν ότι η παρουσία ικανοποιητικών επιπέδων αζώτου στο έδαφος βοηθάει στην αναγωγή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων Cr(VI) στο έδαφος.



Σχήμα 8. Συσχέτιση μεταξύ Cr(VI) που εκχυλίστηκε στο έδαφος και Cr(VI) στο υπέργειο τμήμα των φυτών ρίγανης.

Στο Σχήμα 8 παρατηρείται η συσχέτιση του Cr(VI) που εκχυλίζεται στο έδαφος και του Cr(VI) που παραλήφθηκε από το υπέργειο τμήμα των φυτών ρίγανης. Παρουσιάζεται μια αύξουσα συμμεταβολή με $R^2=0,5708$, η οποία είναι στατιστικά σημαντική ($p<0.005$).

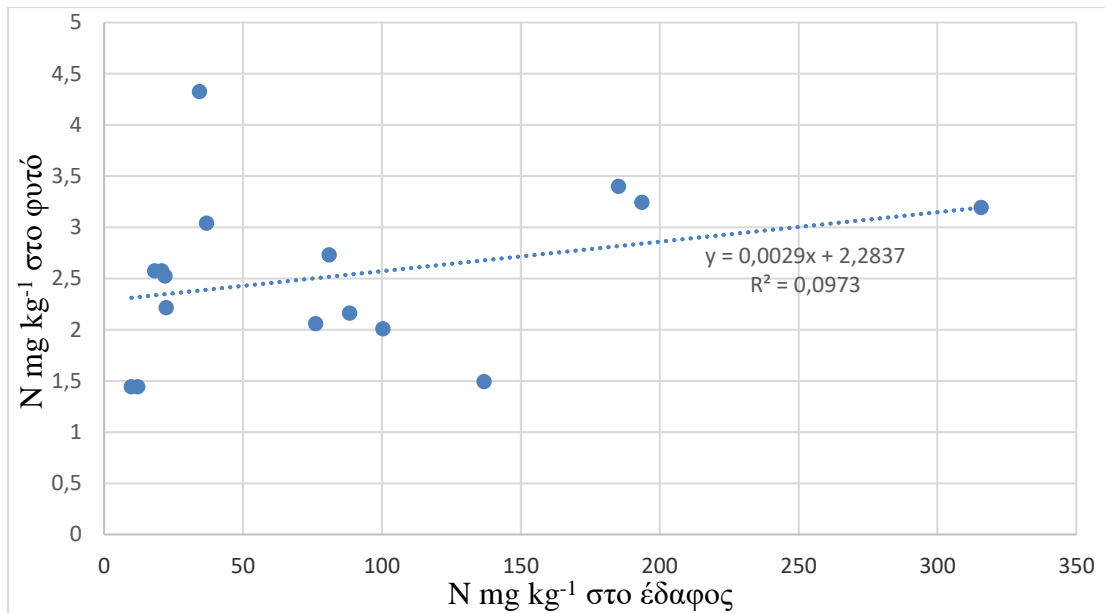
Η συμμεταβολή φαίνεται να υποδεικνύει το γεγονός ότι το Cr(VI) στο φυτό επηρεάζεται σημαντικά από το Cr(VI) του εδάφους. Η αύξηση του ενός προκαλεί και την αύξηση αντίστοιχα και του άλλου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η συγκέντρωση του Cr(VI) στο υπέργειο τμήμα του φυτού έχει φτάσει στο επίπεδο των 600 mg kg^{-1} . Η συγκέντρωση αυτή θεωρείται χαμηλή γιατί δεν έχει φτάσει στο επίπεδο των 1000 mg kg^{-1} , όπου το φυτό χαρακτηρίζεται ως υπερσυσσωρευτής (Koptsik, 2014).



Σχήμα 9. Συσχέτιση μεταξύ Cr(VI) που εκχυλίστηκε στο έδαφος και Cr(VI) στο υπόγειο τμήμα (ρίζα) των φυτών ρίγανης.

Στο Σχήμα 9 παρατηρείται η συσχέτιση του Cr(VI) που εκχυλίζεται στο έδαφος και του Cr(VI) που παραλήφθηκε από το υπόγειο τμήμα των φυτών ρίγανης. Παρουσιάζεται μια αύξουσα συμμεταβολή με $R^2=0,5403$, η οποία είναι στατιστικά σημαντική ($p<0.005$).

Η συγκέντρωση του Cr(VI) στη ρίζα του φυτού επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από το Cr(VI) του εδάφους. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το Cr(VI) δεν είναι θρεπτικό στοιχείο και δεν υπάρχει στο έδαφος υπό φυσιολογικές συνθήκες, αλλά μόνο σε περιπτώσεις ανθρωπογενούς προσθήκης. Είναι γνωστό ότι το Cr(VI) ως ανιόν θα απορροφηθεί με μεγαλύτερη ευκολία από το φυτό καθώς η συγκράτηση του από τα εδαφικά κolloειδή δεν είναι ευχερής (Lattanzi et al., 2015). Αυτό συμβαίνει γιατί τα εδαφικά κolloειδή είναι κατά κύριο λόγο φορτισμένα αρνητικά (Lattanzi et al., 2015).



Σχήμα 10. Συσχέτιση μεταξύ αζώτου (NO₃-N) που εκχυλίστηκε στο έδαφος και αζώτου των φυτών ρίγανης.

Στο Σχήμα 10 παρατηρείται η συσχέτιση μεταξύ αζώτου (NO₃-N) που εκχυλίστηκε στο έδαφος και αζώτου των φυτών ρίγανης. Παρουσιάζεται μια αύξουσα συµµεταβολή µε $R^2=0,0973$. Το γεγονός της µη ύπαρξης τάσης συµµεταβολής φανερώνει ότι το N που περισεύει στο έδαφος µετά το πέρας της καλλιεργητικής περιόδου δεν είναι ανάλογο της ποσότητας που προστέθηκε ούτε µε την ποσότητα του N που προσέλαβε το φυτό.

Παρατηρείται ότι παρά την προσθήκη αζώτου στο έδαφος, η απορρόφηση από το φυτό είναι πολύ µικρή. Αυτό εξηγείται από την προσθήκη υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI) (150 mg kg⁻¹), το οποίο έδρασε σαν ανασταλτικός παράγοντας στην απορρόφηση αζώτου από το φυτό άρα και κατ' επέκταση στην ανάπτυξη του (Antoniadis et al., 2017). Το φυτό σταμάτησε την απορρόφηση συστατικών από το έδαφος λόγω της παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI) (Antoniadis et al., 2017).

3.2 Συμπεράσματα

- Το φυτό προσέλαβε κλιμακούμενες συγκεντρώσεις Cr(VI) από το έδαφος, αλλά δε προσέγγισε το όριο των 1000 mg kg^{-1} για να χαρακτηριστεί ως φυτό-υπερσυσσωρευτής.
- Το φυτό με την προσθήκη αζώτου σταμάτησε την απορρόφηση συστατικών από το έδαφος λόγω της παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI).
- Η προσθήκη Cr(VI) παρεμποδίζει την ανάπτυξη του φυτού με αποτέλεσμα την μειωμένη βιομάζα στο υπέργειο και υπόγειο τμήμα του (ρίζα).
- Η παρουσία ικανοποιητικών επιπέδων αζώτου στο έδαφος βοηθάει στην αναγωγή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων Cr(VI) στο έδαφος σε Cr(III).
- Η παρουσία υψηλών επιπέδων Cr(VI) στο έδαφος βοηθάει στην αναγωγή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων Cr(III) στο έδαφος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Antoniadis, V., Polyzois, T., Golia, E. E., & Petropoulos, S. A. (2017). Hexavalent chromium availability and phytoremediation potential of *Cichorium spinosum* as affect by manure, zeolite and soil ageing. *Chemosphere*, *171*, 729–734.
- Antoniadis, V., Zanni, A. A., Levizou, E., Shaheen, S. M., Dimirkou, A., Bolan, N., & Rinklebe, J. (2018). Modulation of hexavalent chromium toxicity on *origanum vulgare* in an acidic soil amended with peat, lime, and zeolite. *Chemosphere*, *195*, 291–300.
- Baker, A. J. M. (1981). Accumulators and excluders - Strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, *3*(1–4), 643–654.
- Chen, H., Dou, J., & Xu, H. (2017). Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption. *Applied Surface Science*, *425*, 728–735.
- Choppala, G., Bolan, N., Lamb, D., & Kunhikrishnan, A. (2013). Comparative sorption and mobility of Cr(III) and Cr(VI) species in a range of soils: Implications to bioavailability. *Water, Air, and Soil Pollution*, *224*(12), 1–12.
- Cunningham S. D., Anderson T. A., Schwab P. A., Hsu F. C., (1996). *Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. Advances in Agronomy*, *56*
- Koptsik, G. N. (2014). Problems and prospects concerning the phytoremediation of heavy metal polluted soils: A review. *Eurasian Soil Science*, *47*(9), 923–939.
- Kwak, S., Yoo, J. C., Moon, D. H., & Baek, K. (2018). Role of clay minerals on reduction of Cr(VI). *Geoderma*, *312*, 1–5.
- Lattanzi P., Aquilanti G., Bardelli F., Iadecola A., Rosellini I., Tassi E., Pezzarossa B., Petruzzelli G., (2015). Spectroscopic evidence of Cr(VI) reduction in a contaminated soil by in situ treatment with whey. *Agrochimica*, *59*, 218-230.

- Levizou, E., Zanni, A. A., & Antoniadis, V. (2019). Varying concentrations of soil chromium (VI) for the exploration of tolerance thresholds and phytoremediation potential of the oregano (*Origanum vulgare*). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(1), 14–23.
- Lindsay W. L., Norvel W. A., (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper *Soil Science Society of America Journal*, 42, pp. 421-428.
- Palmer, C. D., & Puls, R. W. (1994). EPA Ground Water Issue Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. *Environmental Research*, 1–12.
- Pechova, A., & Pavlata, L. (2007). Chromium as an essential element: A review. *Veterinarni Medicina*, 52(1), 1–18.
- Schnoor, J. L., Licht, L. A., McCutcheon, S. C., Lee Wolfe, N., & Carreira, L. H. (1995). Phytoremediation of organic and nutrient contaminants: Pilot and full-scale studies are demonstrating the promise and limitations of using vegetation for remediating hazardous wastes in soils and sediments. *Environmental Science and Technology*, 29(7), 318.
- Xiao W., Zhang Y., Li T., Chen B., Wang H., He Z., Yang X., (2012). Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties. *J. Environ. Qual.*, 41, pp. 1452-1458.
- Αλεξιάδου Α., Αλεξιάδου Ι., (2016). Βαρέα μέταλλα σε βότανα της Κρήτης και στα αφεψημάτά τους.. Πτυχιακή Διατριβή. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη
- Αντωνιάδης Β., (2001). Ρύπανση εδαφών: Αιτίες και τρόποι αντιμετώπισης. Σημειώσεις του μαθήματος: ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑ: ΤΑ ΕΔΑΦΗ ΣΤΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- Αταλιώτη Α., Κωνσταντίνου Χ., (2015). Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης υπόγειων νερών και οφιολιθικών εδαφών στη διαθεσιμότητα του εξασθενούς χρωμίου. Πτυχιακή Διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

- Βαλαβάνη Ι., (2012). Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων του Καδμίου με το Βενζοτριαζόλιο και Υποκατεστημένα Παράγωγά του ως Υποκαταστάτες. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- Δασανάκης Ε. Χημεία Περιβάλλοντος, Ρύπανση Εδαφών. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Σημειώσεις Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος
- Κόλλια Ε. Εξασθενές Χρώμιο: Χημεία και Τοξικολογία, Σημειώσεις μαθήματος
- Κωστάκος Χ. Ε., 2017. Μελέτη της επίδρασης της ρύπανσης μολύβδου σε καλλιέργεια ρίγανης (*Origanum vulgare*) και της συμπεριφοράς της ως υπερσυσσωρευτή μολύβδου. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βολος
- Λιεπούρη Ε., (2016). ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΟΤΑΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΟΠΙΟΥ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΝΘΟΚΟΜΙΑ. Πτυχιακή Διατριβή. ΤΕΙ Ηπείρου, Άρτα
- Μπολανάκη Μ., (2017). ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΝΩΤΕΡΑ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΜΟΝΟΚΥΤΤΑΡΟΥΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ , ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟΥΣ ΣΕ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ. Πτυχιακή Διατριβή. ΤΕΙ Κρήτης, Χανιά
- Παναγόπουλος Ν. Γ., (2012). Χημειοτυπικός προσδιορισμός, χωρική αποτύπωση και αξιολόγηση του παραγωγικού δυναμικού αρωματικών και φαρμακευτικών φυτών των γενών *Origanum*, *Satureja* και *Coridothymus* της νήσου Ικαρίας. Διδακτορική Διατριβή. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα
- Σταματόπουλος Θ., (2006). Βιολογική καλλιέργεια ρίγανης (*Origanum vulgare* L.) Πτυχιακή Διατριβή. ΤΕΙ Καλαμάτας, Καλαμάτα
- Τάνος Η., (2013). Η ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr+6) ΣΤΑ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΕΙΚΟΝΕΣ (ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ)



Εικόνα 1. Τα φυτά της ρίγανης όπως παρελήφθησαν για τη διεξαγωγή του πειράματος.



Εικόνα 2. Τα φυτά της ρίγανης μετά την πρώτη μεταφύτευση στους δίσκους.



Εικόνα 3. Πλήρωση γλαστρών (1 L) με το μίγμα εδάφους- περλίτη.



Εικόνα 4. Τα φυτά της ρίγανης μετά την μεταφύτευση στις γλάστρες του 1 L και αμέσως μετά την επιμόλυνση.



Εικόνα 5. Φυτό ρίγανης από τη μεταχείριση Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)].



Εικόνα 6. Φυτά ρίγανης στις μεταχειρίσεις Γ [$150 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$] και Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)].



Εικόνα 7. Φυτά ρίγανης από τη μεταχείριση Β [$50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$].



Εικόνα 8. Φυτό ρίγανης από τη μεταχείριση Γ [$150 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$] λίγο πριν τη λήξη του πειράματος.



Εικόνα 9. Φυτό ρίγανης από τη μεταχείριση ΣΤ [N και προσθήκη 150 mg kg^{-1} Cr(VI)] λίγο πριν τη λήξη του πειράματος.



Εικόνα 10. Φυτό ρίγανης από τη μεταχείριση Δ [N χωρίς προσθήκη Cr(VI)] λίγο πριν τη λήξη του πειράματος.