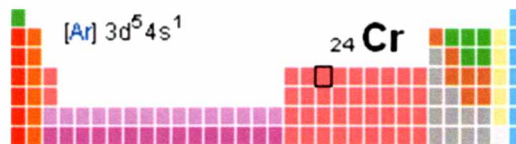


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Δυναμική του εξασθενούς χρωμίου σε όξινο και βελτιωμένο έδαφος και επίδραση του σε καλλιέργεια *Origanum vulgare*.



Επιβλέπων καθηγητής: Αντωνιάδης Βασίλειος Επίκουρος Καθηγητής
Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Π.Θ.

ΚΩΣΤΑΚΟΣ ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ

ΒΟΛΟΣ 2016



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 16331/1
Ημερ. Εισ.: 12/06/2017
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός ΠΤ-ΦΠΑΠ
Κωδικός: 2016
ΚΩΣ

Πρόλογος

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντωνιάδη Βασίλειο τόσο για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε όσο και για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη του καθώς και για την καθοριστική συνεισφορά του στην ολοκλήρωση και συγγραφή της παρούσας διατριβής. Επίσης ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την Καθηγήτρια κα. Δημήρκου Ανθούλα και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πετρόπουλο Σπυρίδωνα τόσο για την βοήθεια τους, όσο και για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την μελέτη και διόρθωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κα. Δρ. Γκόλια Ευαγγελία μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού για τη βοήθεια στο χειρισμό του εργαστηριακού εξοπλισμού.

Ευχαριστώ επιπλέον Ράνια Μπαλή, Ξενοφώντα Κόχιλα, Άννα Ζάννη, Φέκα Μαρία για την πολύτιμη βοήθεια στο στάδιο των δειγματοληψιών και των μετρήσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους δικούς μου ανθρώπους και ιδιαίτερα τους γονείς μου και τον πολυαγαπημένο μου αδερφό Κώστα για την αμέριστη βοήθεια και ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν και με άντεξαν.

Περίληψη

Η πτυχιακή αυτή εργασία είχε ως σκοπό τη μελέτη του Cr(VI), ενός τοξικού μετάλλου το οποίο ως ρύπος στο περιβάλλον είναι πολύ επικίνδυνο για τον αγροτικό τομέα και κατ' επέκταση για τον ανθρώπινο οργανισμό μιας και είναι πολύ καρκινογόνο. Η μόλυνση που αποφέρει στο έδαφος και στα ύδατα, επιφανειακά ή υπόγεια, λόγω της έντονης βιομηχανικής του χρήσης είναι λόγος για περαιτέρω έρευνα. Έτσι λοιπόν σκοπός μας ήταν να μελετήσουμε α) την κινητικότητα του Cr(VI) σε όξινο έδαφος που βελτιώθηκε ως προς το pH σε καλλιέργεια ρίγανης, β) τη μείωση της ενεργότητας του στο φυτό (αναγωγή σε Cr(III) με τύρφη ή εγκλωβισμός του από ζεόλιθο) και γ) την αποδοτικότητα της ρίγανης και τον πιθανό χαρακτηρισμό της ως υπερσυσσωρευτή Cr(VI). Συλλέχθηκε λοιπόν όξινο έδαφος με pH 4,6 και δημιουργήσαμε οκτώ μεταχειρίσεις από είκοσι γλάστρες η κάθε μεταχείριση. Οι μεταχειρίσεις διαμορφώθηκαν ως εξής: Α (μάρτυρας, δηλαδή χωρίς προσθήκες), Β (25 mg kg⁻¹ προστιθέμενου Cr(VI)), Γ (50 mg kg⁻¹), Δ (50 mg kg⁻¹ + τύρφη 1%), Ε (50 mg kg⁻¹ + γεωργική άσβεστος 0.5% για την αύξηση του pH στην τιμή 7), ΣΤ (50 mg kg⁻¹ + ζεόλιθος 0.5%), Ζ (75 mg kg⁻¹) και Η (100 mg kg⁻¹). Βρήκαμε ότι η αύξηση του pH με τη γεωργική άσβεστο παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην ενεργότητα του Cr(VI) στο έδαφος. Επίσης δεν καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η τύρφη βοηθά στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) αλλά καταπολεμά την τοξικότητα του και ενισχύει τους μηχανισμούς άμυνας του φυτού. Όσον αφορά τη χρήση ζεόλιθου είδαμε ότι τείνει να παγιδεύσει φυσικά το ανιόν του χρωμίου στους πόρους του αλλά αυτό δεν είναι μόνιμο και τελικά το φυτό βλάπτεται. Τέλος, βρέθηκε ότι η ρίγανη ακινητοποιεί το χρώμιο στη ρίζα με αποτέλεσμα το υπέργειο τμήμα να παθαίνει λιγότερες ζημιές, άρα το φυτό δεν μπορεί να μπει στην κατηγορία των υπερσυσσωρευτών αλλά μάλλον των παρεμποδιστών.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	ii
Περίληψη.....	iii
Περιεχόμενα.....	iv
Λίστα Σχημάτων.....	v
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	
1.1 Χρώμιο (Cr).....	1
1.2 Εδαφο- βελτιωτικά υλικά.....	2
1.2.1 Οργανική ουσία (τύρφη).....	2
1.2.2 Ζεόλιθος.....	3
1.2.3 Μαρμαρόσκονη.....	4
1.3 Ρίγανη (<i>Origanum vulgare</i>).....	4
1.4 Κενά στη βιβλιογραφία και σκοπός της εργασίας.....	5
Κεφάλαιο 2. Υλικά και μέθοδοι.....	6
2.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....	6
2.2 Μέθοδοι ανάλυσης.....	7
2.2.2 Αναλύσεις στο έδαφος.....	7
2.2.3 Αναλύσεις στο φυτό.....	8
2.3 Στατιστική ανάλυση.....	8
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	9
3.1 Αποτελέσματα.....	9
3.2 Συζήτηση.....	24
Συμπεράσματα.....	28
Βιβλιογραφία.....	29

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1: pH εδάφους σε δύο διαφορετικές δειγματοληψίες.....	9
Σχήμα 2: Συγκέντρωση Cr(VI) στο έδαφος (mg kg ⁻¹).....	10
Σχήμα 3: Συγκέντρωση Cr(III) στο έδαφος (mg kg ⁻¹).....	10
Σχήμα 4: 1 ^η μέτρηση. Ύψος φυτών (cm).....	11
Σχήμα 5: 2 ^η μέτρηση. Ύψος φυτού (cm).....	12
Σχήμα 6: 3 ^η μέτρηση. Ύψος φυτού (cm).....	12
Σχήμα 7: Διάμετρος κόμης 1 ^η μέτρηση (cm).....	13
Σχήμα 8: Διάμετρος κόμης 2 ^η μέτρηση (cm).....	13
Σχήμα 9: Διάμετρος κόμης 3 ^η μέτρηση (cm).....	14
Σχήμα 10: Πάχος φύλλων 1 ^η μέτρηση (mm).....	14
Σχήμα 11: Πάχος φύλλων 2 ^η μέτρηση (mm).....	15
Σχήμα 12: Πάχος φύλλων 3 ^η μέτρηση (mm).....	15
Σχήμα 13: Χλωροφύλλη 1 ^η μέτρηση (SPAD).....	16
Σχήμα 14: Χλωροφύλλη 2 ^η μέτρηση (SPAD).....	17
Σχήμα 15: Χλωροφύλλη 3 ^η μέτρηση (SPAD).....	17
Σχήμα 16: Βάρος ζωντανών και νεκρών φύλλων (g).....	18
Σχήμα 17: Βάρος ζωντανών και νεκρών βλαστών (g).....	19
Σχήμα 18: Αριθμός ζωντανών και νεκρών βλαστών.....	20
Σχήμα 19: Βάρος ρίζας (g).....	20
Σχήμα 20: Συγκέντρωση Cr(VI) στο υπέργειο τμήμα του φυτού (mg kg ⁻¹).....	21
Σχήμα 21: Συγκέντρωση Cr(III) στο υπέργειο τμήμα του φυτού (mg kg ⁻¹).....	22
Σχήμα 22: Συγκέντρωση Cr(VI) στη ρίζα του φυτού (mg kg ⁻¹).....	23
Σχήμα 23: Συγκέντρωση Cr(III) στη ρίζα του φυτού (mg kg ⁻¹).....	23

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Χρώμιο (Cr)

Το Χρώμιο είναι ένα μεταβατικό μέταλλο της VIB ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,996. Από τα πέντε γνωστά ραδιοϊσότοπα, το ^{51}Cr (ημιζωή 27,8 ημέρες) είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως. Έχει χρησιμοποιηθεί σε κράματα χάλυβα από το 1877 και για επιχρωμίωση από το 1926. Είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή κραμάτων, τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Η παρουσία επίσης του Cr στα κράματα αυξάνει επίσης τη σκληρότητα και την αντίσταση στη μηχανική ένδυση. Εμφανίζεται στο περιβάλλον με αριθμό οξείδωσης +3 και +6, με σταθερό το Cr(III) (Cr^{3+}). Οι ιοντικές ακτίνες είναι 0,052-0,053 nm για το Cr^{6+} και 0,064 nm για το Cr^{3+} . Το χρώμιο παράγεται από μέταλλευμα χρωμίτη, ένα μεικτό οξείδιο με γενικό τύπο FeOCr_2O_3 , το οποίο περιέχει επίσης σε ποικίλα ποσοστά Mg και Al. Οι πυρίμαχες ιδιότητες του Cr το καθιστούν κατάλληλο για την παραγωγή των πυρίμαχων τούβλων, για την επένδυση φούρνων και κλιβάνων, που αντιστοιχεί περίπου σε 15% του χρησιμοποιούμενου χρωμικού μεταλλεύματος. Χρησιμοποιείται επίσης στην επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση, στη δημιουργία κραμάτων, στις μπαταρίες Ni-Cd, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στους καταλύτες για υδρογόνωση των λιπών, στη μεθυλίωση και στα πετρελαιοειδή. Το χρώμιο είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη Γη, αλλά το 21^ο σε αφθονία στα πετρώματα του φλοιού της γης, με μια μέση συγκέντρωση 100 mg Cr kg^{-1} πετρώματος. Βρίσκεται στα πυριγενή πετρώματα όπου, εύκολα υποκαθιστά τον Fe εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής τους ακτίνας ίση με 0,067 nm. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα είναι τα πλουσιότερα σε Cr, με περιεκτικότητα μέχρι και 3400 mg kg^{-1} πετρώματος σε Cr. Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές: ως μεταλλικό χρώμιο, ως χρώμιο (III) και ως χρώμιο (VI). Το χρώμιο είναι ένα μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων. Συναντάται ευρέως στο ορυκτό χρωμίτη από το οποίο ανακτάται από τη διαδικασία του εξευγενισμού. Το μεταλλικό χρώμιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε χημική προσβολή (διάβρωση και οξείδωση), γεγονός που εξηγεί και τη χρήση του

ως συστατικό κραμάτωσης στον ανοξειδωτο χάλυβα και ως επικάλυψη (επιχρωμίωση).

Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με βαθμό οξειδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο γνωστές οξειδωτικές καταστάσεις είναι το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) (Zayed et al., 1998). Το χρώμιο (III) και το χρώμιο (VI) είναι μορφές του χρωμίου που συνδυάζονται με άλλα στοιχεία για να σχηματίσουν ενώσεις. Τα χρωμικά ιόντα εξαρτώνται από τη τιμή του pH του εδάφους και από την ισορροπία τους με άλλες μορφές του Cr(VI) όπως τα HCrO_4^- και διχρωμικά ιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) με τα CrO_4^{2-} ως την κυρίαρχη μορφή σε τιμές $\text{pH} > 6$. Το τρισθενές χρώμιο, είναι λιγότερο ευκίνητο και προσροφάται από τα κolloειδή του εδάφους ισχυρότερα. Η διαλυτότητα του Cr(III) ελαττώνεται πάνω από την τιμή του $\text{pH} = 4$ και πάνω από την τιμή του $\text{pH} = 5,5$ λαμβάνει χώρα πλήρης κατακρήμνιση (Μήτσιος, 2004).

Το Cr(VI) έχει αναγνωριστεί ως μια ισχυρά κυτταροτοξική και καρκινογενής ουσία (Myers, 2012). Ο ανθρώπινος οργανισμός προσλαμβάνει χρώμιο είτε μέσω της διατροφικής (νερό και τρόφιμα) και αναπνευστικής οδού, είτε μέσω της επαφής του Cr(VI) με το δέρμα (Zayed et al., 2003). Σημαντικότερη επίπτωση είναι ο καρκίνος του αναπνευστικού συστήματος, ο οποίος αποδείχτηκε ότι συνδέεται άμεσα με τον καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος (Welling et al., 2016).

1.2 Εδαφο - βελτιωτικά υλικά.

1.2.1 Οργανική ουσία (τύρφη)

Η **τύρφη** ή **ποάνθραξ** είναι οργανικό καύσιμο, ορυκτός άνθρακας ο οποίος σχηματίζεται στο υπέδαφος κυρίως εύκρατου και υγρού περιβάλλοντος, από την αργή μερική αποσύνθεση φυτικών υπολειμμάτων που συγκεντρώνονται υπό συνθήκες ελλιπούς αποστράγγισης, σε τεράστιες μάζες (ποανθρακωρυχεία). Είναι νεότερος γαιάνθρακας, σχηματίζεται και σήμερα ακόμα με περιεκτικότητα σε άνθρακα μέχρι 50%. Η τύρφη έχει μορφή σπογγώδη και ινώδη και χρώμα καφέ σκούρο. Είναι ελαφρό και μαλακό υλικό. Άφθονα είναι τα κοιτάσματα τύρφης στη θάλασσα, τα έλη, τις λίμνες, τα χέρσα εδάφη και στις δασικές περιοχές.

1.2.2 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλιοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων ως προσροφητικά και καταλύτες. Ο όρος δημιουργήθηκε το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Άξελ Κρόνστεντ, ο οποίος παρατήρησε ότι με την ταχεία θέρμανση σιλιβίτη παράγεται μεγάλη ποσότητα ατμού από νερό το οποίο είχε απορροφηθεί από το υλικό. Με βάση αυτή την παρατήρηση ονόμασε το υλικό ζεόλιθος, από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» (βράζω) και «λίθος» (πέτρα). Ο ζεόλιθος μπορεί να είναι αυτοφυής ή να παράγεται βιομηχανικά. Οι ζεόλιθοι είναι τα αργυλιοπυριτικά μέλη της οικογένειας των μικροπορωδών στερεών γνωστών σαν «μοριακά κόσκινα», επιτρέποντας τη διέλευση ουσιών με συγκεκριμένο μέγεθος και με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σύμφωνα με το μέγεθος του. Το μέγιστο μέγεθος της ουσίας που μπορεί να διέλθει από τον ζεόλιθο εξαρτάται από τις διαστάσεις του καναλιού. Η δομική μονάδα των ζεόλιθων αποτελείται από περιοδικά επαναλαμβανόμενες ομάδες πυριτίου το οποίο περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, ενώ σε κάποιες από αυτές τις ομάδες το πυρίτιο αντικαθίσταται από άτομα αργιλίου, η παρουσία των οποίων φορτίζει αρνητικά το ορυκτό. Για να εξισορροπηθεί το φορτίο του ζεόλιθου, σε αυτό προστίθεται από ένα άτομο νατρίου. Οι επαναλαμβανόμενες ομάδες σχηματίζουν πόρους οι οποίοι δεν είναι πάντα συμμετρικά εξαιτίας μιας ποικιλίας φαινομένων, όπως για παράδειγμα το σθένος που προκαλείται από τους δεσμούς ανάμεσα στις μονάδες για να σχηματίσουν την συνολική δομή, ή ίδιων διαστάσεων. Οι ζεόλιθοι μπορούν να περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία κατιόντων, όπως νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο και άλλα. Αυτά τα θετικά ιόντα συγκρατούνται ασθενώς και μπορούν εύκολα να ανταλλαχθούν με το περιβάλλον διάλυμα. Για παράδειγμα η χημική δομή του νατρολίτη, ενός κοινού ζεόλιθου, είναι $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Έχουν ευρεία χρήση στη βιομηχανία, στην οικοδομική, στην προστασία του περιβάλλοντος, στις ιχθυοκαλλιέργειες, τη γεωργία, την κτηνοτροφία και στην ιατρική από τα μέσα της δεκαετίας του 1960. Στη γεωργία, ο κλινοπτιλόλιθος (ένας φυσικός ζεόλιθος) χρησιμοποιείται για τη βελτίωση του εδάφους. Παρέχει μια πηγή που απελευθερώνει με αργό ρυθμό κάλιο. Αν στον ζεόλιθο έχει προστεθεί αμμώνιο, τότε έχει παρόμοια λειτουργία, αποδεσμεύοντας άζωτο. Οι ζεόλιθοι μπορούν

επίσης να δράσουν σαν ρυθμιστές της ποσότητας νερού, καθώς μπορούν να απορροφήσουν μέχρι το 55% του βάρους τους σε νερό και μετά να το απελευθερώσουν ανάλογα με τις ανάγκες του φυτού. Αυτό μπορεί να προλάβει το σάπισμα της ρίζας και να μετριάσει περιόδους ξηρασίας.

1.2.3 Μαρμαρόσκονη

Πρακτικά εννοούμε το ανθρακικό ασβέστιο που η μαρμαρόσκονη έχει σε περίσσεια. Το ανθρακικό ασβέστιο είναι ανόργανη ένωση με χημικό τύπο CaCO_3 . Όπως δείχνει ο χημικός τύπος του, το ανθρακικό ασβέστιο αποτελείται από τρία χημικά στοιχεία: ασβέστιο, άνθρακα και οξυγόνο. Ανήκει στα άλατα. Είναι ένα συνηθισμένο συστατικό σε πετρώματα (σχεδόν) σε όλα τα μέρη του πλανήτη μας, καθώς επίσης και κύριο συστατικό των εξωσκελετών θαλάσσιων (κυρίως) οργανισμών, όπως τα σαλιγκάρια, οι σπόγγοι και τα κοράλλια. Αποτελεί, επίσης, κύριο συστατικό των μαργαριταριών και του περιβλήματος των αβγών. Το ανθρακικό ασβέστιο είναι το ενεργό συστατικό του αγροτικού ασβεστόλιθου και παράγεται όταν ιόντα ασβεστίου σε «σκληρό νερό» αντιδρούν με ανθρακικά ιόντα. Χρησιμοποιήθηκε συχνά για ιατρικούς σκοπούς ως συμπλήρωμα ασβεστίου και ως αντιόξινο, αλλά η εκτεταμένη κατανάλωσή του μπορεί να είναι επικίνδυνη.

1.3 Ρίγανη (*Origanum vulgare*)

Συστηματική ταξινόμηση	
Βασίλειο:	Φυτά (Plantae)
Συνομοταξία:	Αγγειόσπερμα (Magnoliophyta)
Ομοταξία:	Δικοτυλήδονα (Magnoliopsida)
Τάξη:	Λαμιώδη (Lamiales)
Οικογένεια:	Χειλανθή (Lamiaceae)
Γένος:	<i>Ορίγανον</i> (<i>Origanum</i>)
Είδος:	<i>O. vulgare</i>

Η ρίγανη (*Origanum vulgare*) είναι αρωματικό ποώδες, πολυετές, ιθαγενές και θαμνώδες φυτό της Μεσογείου και της Κεντρικής Ασίας. Ανήκει στο γένος Ορίγανο της τάξης των λαμιωδών αγγειόσπερμων δικότυλων φυτών. Το φυτό έχει ύψος 20-80 εκ., έχει φύλλα αντίθετα μήκους 1-4 εκ. Αναπτύσσεται καλά σε εδάφη με pH 6-9 και μπορεί να εκμεταλλευτεί, όταν καλλιεργείται, ακόμα και πολύ φτωχά, ξηρικά και πετρώδη εδάφη. Τα άνθη της έχουν χρώμα άσπρο-μώβ και ανθίζει από Ιούνιο κυρίως μέχρι Αύγουστο αναλόγως την περιοχή.

Όλα τα αυτοφυή είδη της ρίγανης που αναφέραμε παραπάνω αναπτύσσονται σε ποικίλες κλιματικές συνθήκες. Έτσι η ρίγανη βρίσκεται τόσο στην ηπειρωτική, όσο και τη νησιώτικη Ελλάδα από τις παραθαλάσσιες μέχρι και τις ορεινές περιοχές. Αυτό δείχνει ότι αντέχει πολύ στο κρύο. Τον χειμώνα καταστρέφεται το υπέργειο τμήμα της, ενώ το υπόγειο διατηρείται και αναβλαστάνει την άνοιξη.

Εξάλλου αντέχει και στην ξηρασία αφού αναπτύσσεται σε ξηρούς τόπους. Για την καλλιέργεια της πρέπει να προτιμηθούν ασβεστολιθικές ημιορεινές κυρίως περιοχές με δροσερό καλοκαίρι, τα δε χωράφια να μην έχουν πολυετή ζιζάνια (αγριάδα, κλπ.) (Σκρουμπής, 1998). Η ρίγανη όταν καλλιεργείται σε ξερικές συνθήκες δίνει μικρή παραγωγή αλλά προϊόν καλής ποιότητας. Σε περιπτώσεις που υπάρχει νερό πρέπει γίνονται μόνο 1-2 ποτίσματα το καλοκαίρι (Σκρουμπής, 1998).

1.4 Κενά στη βιβλιογραφία και σκοποί της εργασίας

Το Cr(VI) έχει ανιοντική μορφή στο εδαφικό διάλυμα, αποτελεί τοξικό ρύπο και είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Ως ανιόν έχει χαμηλή διαθεσιμότητα σε όξινα εδάφη και η διαθεσιμότητά του αυξάνεται με τη βελτίωση του εδάφους με γεωργική άσβεστο. Αυτό σημαίνει ότι αν ένα έδαφος περιέχει Cr(VI) αλλά είναι όξινο, η ενεργότητά του είναι χαμηλή, ενώ όταν υπάρξει διαχείριση για βελτίωση του εδάφους ως προς το pH, ενδέχεται να ανακύψουν προβλήματα τοξικότητας. Ποιες θα είναι αυτές οι επιδράσεις δεν είναι γνωστό από την βιβλιογραφία. Οι συνήθεις τρόποι αντιμετώπισης της τοξικότητας του Cr(VI) είναι η αναγωγή του προς το αδρανές Cr(III) ή η προσρόφησή του σε κολλοειδή του εδάφους με θετικό φορτίο στις εξωτερικές τους επιφάνειες. Ωστόσο δεν έχουν δοκιμαστεί ακόμα υλικά με αρνητικό φορτίο (όπως ο ζεόλιθος), τα οποία όμως να έχουν πορώδη δομή για τη φυσική παγίδευση του Cr(VI). Επίσης δεν είναι γνωστό

ποια είναι η καλύτερη μέθοδος αποκατάστασης της ρύπανσης του εδάφους με Cr(VI) μεταξύ της αναγωγής (η οποία επιταχύνεται με χορήγηση οργανικού υλικού στο έδαφος) και της δέσμευσής του (με χορήγηση ζεόλιθου). Επίσης στην περίπτωση ρύπανσης με Cr(VI) δεν έχει δοκιμαστεί στο παρελθόν η χρήση καλλιέργειας αρωματικού φυτού, το οποίο δεν καλλιεργείται με βάση την απόδοσή του σε ξηρή βιομάζα, αλλά με βάση την περιεκτικότητά του σε έλαια. Με βάση τα παραπάνω, σκοπός της εργασίας ήταν να μελετηθεί (α) η κινητικότητα του Cr(VI) σε ένα όξινο έδαφος που βελτιώθηκε ως προς το pH σε καλλιέργεια ρίγανης, (β) η κατάλληλη μέθοδος μείωσης της ενεργότητας του Cr(VI) (αναγωγή με προσθήκη τύρφης ή απορρόφηση με χορήγηση ζεολίθου) και (γ) η αποδοτικότητα της ρίγανης και η διερεύνηση της πιθανότητας χρήσης της ως υπερσυσσωρευτή Cr(VI).

Κεφάλαιο 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Στην αρχή της πτυχιακής αυτής εργασίας συλλέχθηκε δείγμα όξινου εδάφους με pH 4,6 από την περιοχή του Αλμυρού Βόλου στις 17/3/2015. Το δείγμα αυτό αεροξηράνθηκε και κοσκινίστηκε με κόσκινα που είχαν οπές διαμέτρου 2 mm. Η διαδικασία αυτή διήρκεσε μια εβδομάδα. Στη συνέχεια για να ξεκινήσουμε το πείραμα δημιουργήσαμε οκτώ μεταχειρίσεις από είκοσι γλάστρες του ενός λίτρου, στις οποίες τοποθετήθηκε όξινο έδαφος αναμειγμένο με περλίτη σε αναλογία 1/1 και στις τρεις από τις οκτώ μεταχειρίσεις προσθέσαμε τα εξής εδαφοβελτιωτικά: τύρφη (pH 5,5-6,5, οργανική ουσία 90-95%, υγρασία 50-65%, αγωγιμότητα 35/45 mS/m (+/-25%), Klasmann – Deilmann G.M.B.H), μαρμαρόσκονη και ζεόλιθο. Στη συνέχεια σε όλες τις μεταχειρίσεις ανεξαιρέτως χρησιμοποιήσαμε λίπανση 20 mL νιτρικής αμμωνίας και 20 mL δισόξινου φωσφορικού καλίου ανά γλάστρα. Μετά επιμολύναμε με διάλυμα διχρωμικού καλίου $K_2Cr_2O_7$ εκτός από το μάρτυρα στη πρώτη μεταχείριση.

Στις 28/4/2015 τοποθετήσαμε τα φυτά ρίγανης (*Origanum vulgare*) στις γλάστρες και τα φυτά δέχονταν πότισμα κάθε πέντε ημέρες μέχρι να τελειώσει το πείραμα.

Στη συνέχεια του πειράματος πήραμε δείγμα εδάφους στις 25/5/2015 και στις 26/5/2016 για μέτρηση του pH. Στη συνέχεια πήραμε μετρήσεις και για τα φυτοκομικά χαρακτηριστικά της ρίγανης, όπως για παράδειγμα πάχος κόμης (3 φύλλα/γλάστρα), ύψος φυτού και διάμετρος κόμης. Αυτές οι μετρήσεις έγιναν στην αρχή, στη μέση και στο τέλος του πειράματος.

Στο τέλος του πειράματος αφαιρέσαμε το υπέργειο τμήμα όλων των μεταχειρίσεων. Το τμήμα αυτό από δέκα γλάστρες των τεσσάρων πρώτων μεταχειρίσεων τοποθετήθηκε για αεροξύρανση ώστε στη συνέχεια να παρθούν τα αιθέρια έλαια τους. Τα υπόλοιπα αποφυλλώθηκαν και διαχωρίσαμε ξηρούς και χλωρούς βλαστούς καθώς και ξερά και χλωρά φύλλα. Μετά ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε χάρτινα σακουλάκια για ξήρανση στο φούρνο για 48 ώρες στους 70 °C. Σε αντίθεση με τους βλαστούς όμως τα χλωρά φύλλα, πριν αποξηρανθούν, σκαναρίστηκαν και έτσι για κάθε φυτό ρίγανης υπολογίσαμε αριθμό φύλλων, μέση επιφάνεια και συνολική επιφάνεια του φυλλώματος τους.

Αφού τελειώσαμε με αυτό το σκέλος του πειράματος, στη συνέχεια αφαιρέσαμε τη ρίζα από το έδαφος και κρατήσαμε 200 g εδάφους από κάθε γλάστρα και κάθε μεταχείριση. Στη συνέχεια τοποθετήσαμε τις ρίζες μαζί με τα εδάφη τους σε διάλυμα αλατόνερου περιεκτικότητας 13%. Μετά τα ξεπλύναμε με νερό προσεκτικά, τα τοποθετήσαμε σε χάρτινα σακουλάκια και τα αποξηράναμε σε φούρνο 70°C για 48 ώρες. Μετά από αυτή τη διαδικασία τα διάφορα μέρη του φυτού ζυγίστηκαν για να υπολογίσουμε το ξηρό τους βάρος. Στην τελική φάση όλο το υπέργειο τμήμα τοποθετήθηκε μαζί, κονιορτοποιήθηκε σε μύλο άλεσης τοποθετήθηκε σε αδιαφανείς σακούλες έχοντας έξι επαναλήψεις ανά μεταχείριση. Επίσης το ίδιο ακριβώς έγινε και με τις ρίζες.

2.2 Μέθοδοι ανάλυσης

Οι αναλύσεις στο έδαφος είχαν σχέση με το pH, τη συγκέντρωση του Cr(III), τη συγκέντρωση του Cr(VI). Οι αναλύσεις για το φυτό είχαν σχέση με τη συγκέντρωση του Cr(III), τη συγκέντρωση Cr(VI).

2.2.1 Αναλύσεις στο έδαφος

Για τον υπολογισμό του pH ζυγίσαμε 10 g εδάφους και τα τοποθετήσαμε σε φιαλίδια falcon των 50 ml και προσθέσαμε 25 ml απιονισμένο νερό. Ανακινήσαμε

για 10 λεπτά. Αφέθηκαν σε ηρεμία για περίπου μισή ώρα και υπολογίσαμε το pH με ηλεκτρονικό πεχάμετρο.

Για τον υπολογισμό του Cr (III) ζυγίσαμε 10 g εδάφους τα οποία τα τοποθετήσαμε σε φιαλίδια falcon των 30 ml. Προσθέσαμε σε αυτά 20 ml διαλύματος DTPA. Ανακινήσαμε για δύο ώρες, φυγοκεντρήσαμε για 20 λεπτά και στη συνέχεια διηθήσαμε. Αργότερα με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης υπολογίσαμε το Cr(III).

Για τον υπολογισμό Cr(IV) ζυγίσαμε 2,5 g εδάφους τα οποία τα τοποθετήσαμε σε φιαλίδια falcon των 50 ml. Προσθέσαμε 25 ml διαλύματος 0.01M KH_2PO_4 (φωσφορικό κάλιο). Στη συνέχεια ανακινήσαμε για 16 ώρες, φυγοκεντρίσαμε για 20 λεπτά και διηθήσαμε. Ο υπολογισμός Cr (VI) έγινε με την ανάπτυξη ροζ χρώματος και μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο.

2.2.2 Αναλύσεις στο φυτό

Η εκχύλιση του κονιορτοποιημένου υπέργειου τμήματος και της ρίζας έγινε ξεχωριστά για το καθένα και έγινε με τη μέθοδο της ξηρής αποτέφρωσης. Ζυγίσαμε 0,5 g φυτικού ιστού, τα τοποθετήσαμε σε πορσελάνινες κάψες και μετά σε φούρνο στους 500 °C για 5 ώρες. Στη συνέχεια πήραμε τη τέφρα με 20 ml HCl 20% και διηθήσαμε σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml. Τέλος συμπληρώσαμε με απιονισμένο νερό. Το εκχύλισμα το αποθηκεύσαμε σε φιαλίδια falcon των 50 ml.

Για τον υπολογισμό του Cr(III) χρησιμοποιήσαμε την ατομική απορρόφηση απευθείας στα εκχυλίσματα.

Για τον υπολογισμό του Cr(VI) κάναμε ανάπτυξη χρώματος στα εκχυλίσματα και μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 882 nm.

2.3 Στατιστική ανάλυση

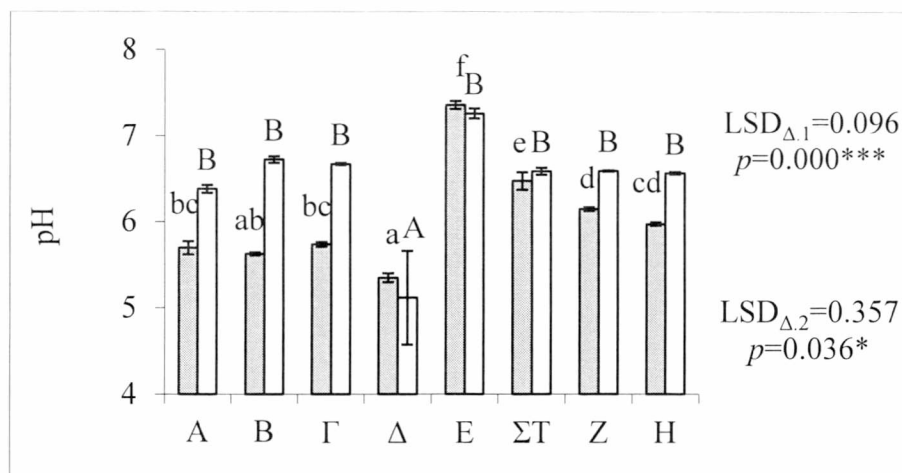
Η στατιστική ανάλυση όλων των πρωτογενών δεδομένων, έγινε με μονοπαραγοντική ανάλυση παραλλακτικότητας (One-Way ANOVA) έχοντας ως παράγοντα τις οκτώ μεταχειρίσεις του πειράματος. Για να γίνει πληρέστερη σύγκριση των στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των μέσων όρων των

δειγμάτων, εφαρμόστηκε το multiple range test. Τέλος το στατιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Statgraphics 2.1.

Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Αποτελέσματα

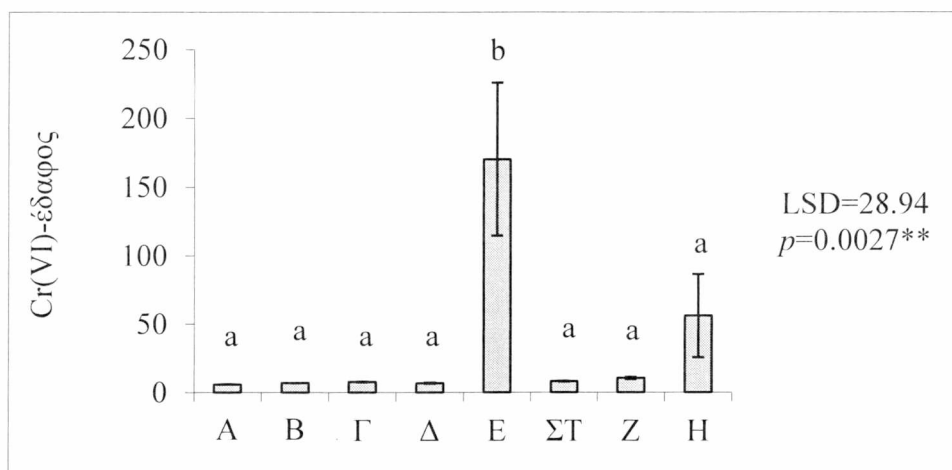
Στο σχήμα 1 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH στο οποίο φαίνεται η πρώτη (γκρίζες στήλες) και η δεύτερη δειγματοληψία (λευκές στήλες). Στην πρώτη δειγματοληψία οι τιμές της Α μεταχείρισης και των δύο επόμενων μεταχειρίσεων (Β&Γ) δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά. Η μεταχείριση Δ με τη τύρφη εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή pH ενώ την υψηλότερη την εμφανίζει η μεταχείριση Ε με τη γεωργική άσβεστο. Ακόμα, οι τιμές του pH της ΣΤ, Ζ και Η μεταχείρισης εμφανίζουν μια πτωτική τάση χωρίς όμως να υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Στη δειγματοληψία (λευκές στήλες) η χαμηλότερη τιμή pH παρατηρείται στη Δ μεταχείριση, ενώ οι υπόλοιποι δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους.



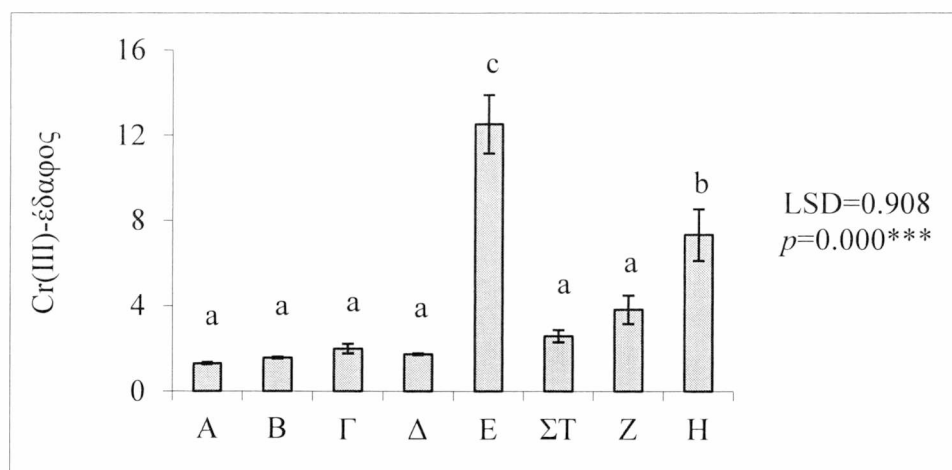
Σχήμα 1: pH εδάφους σε δύο διαφορετικές δειγματοληψίες. Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: Μάρτυρας A, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, Ε=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στην πρώτη δειγματοληψία και οι λευκές στη δεύτερη δειγματοληψία.

Όσον αφορά το χρώμιο στο έδαφος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 και στο Σχήμα 3 η μεταχείριση Ε με την μαρμαρόσκονη εμφανίζει την υψηλότερη τιμή τόσο σε

Cr(VI) όσο και σε Cr(III), ενώ οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις με εξαίρεση την Η, η οποία εμφανίζει αυξημένη τιμή Cr(III), δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



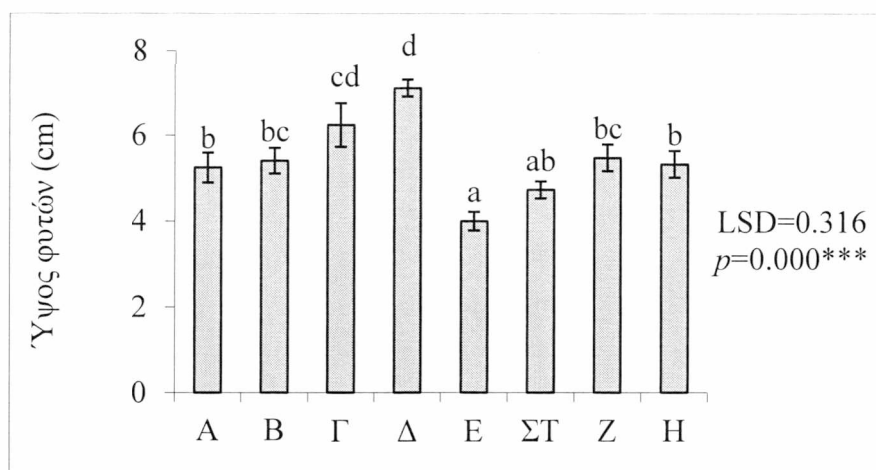
Σχήμα 2: Συγκέντρωση Cr(VI) στο έδαφος (mg kg⁻¹). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A=μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 3: Συγκέντρωση Cr(III) στο έδαφος (mg kg⁻¹). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές μετρήσεις για τα ύψη των φυτών. Παρατίθενται ξεχωριστά στα ακόλουθα σχήματα. Στο σχήμα 4 φαίνονται τα αποτελέσματα της 1^{ης} μέτρησης, σύμφωνα με τα οποία μεγαλύτερο ύψος είχαν τα φυτά της Δ μεταχείρισης (τύρφη), ενώ το χαμηλότερο ύψος είχαν τα φυτά της Ε μεταχείρισης (άσβεστος). Στη δεύτερη και Τρίτη μέτρηση παρατηρείται ότι το μέγιστο ύψος συνεχίζουν να κατέχουν τα φυτά της Δ μεταχείρισης, ενώ το χαμηλότερο στη 2^η μεταχείριση έχουν τα φυτά της ΣΤ μεταχείρισης και στην 3^η μέτρηση έχουν τα φυτά της Η μεταχείρισης με την υψηλότερη επιμόλυνση (100 mg Kg⁻¹). Τα φυτά των υπόλοιπων μεταχειρίσεων δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ύψους.

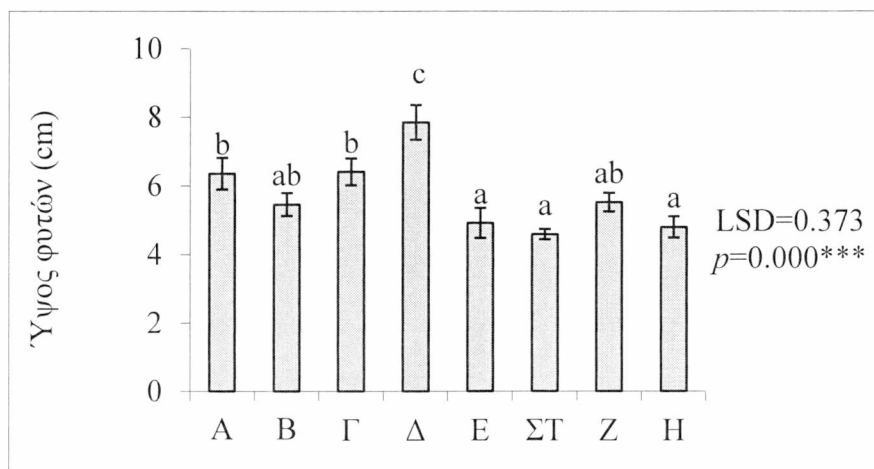
Επίσης μόνο το ύψος των φυτών του μάρτυρα και της Δ μεταχείρισης (τύρφη) μεταβλήθηκε με αυξητική τάση κατά της διάρκεια των μετρήσεων.



Σχήμα 4: 1^η μέτρηση. Ύψος φυτών (cm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

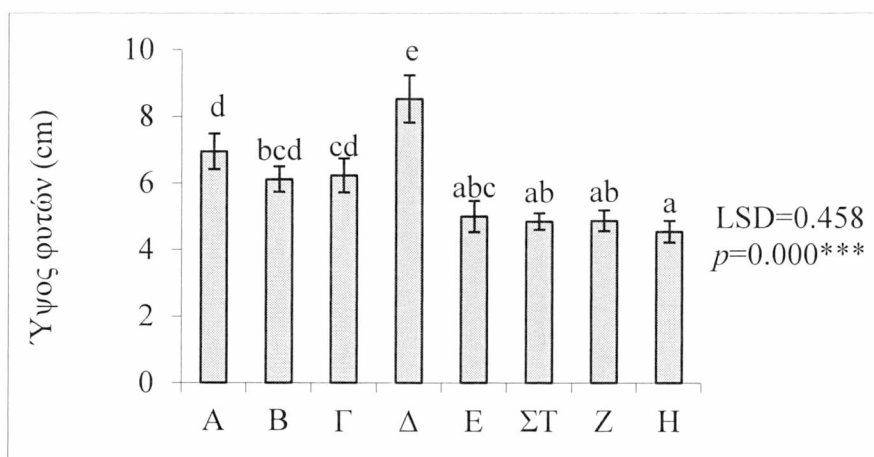
A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, Ε=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστος, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI).

Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 5: 2^η μέτρηση. Ύψος φυτού (cm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστος, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



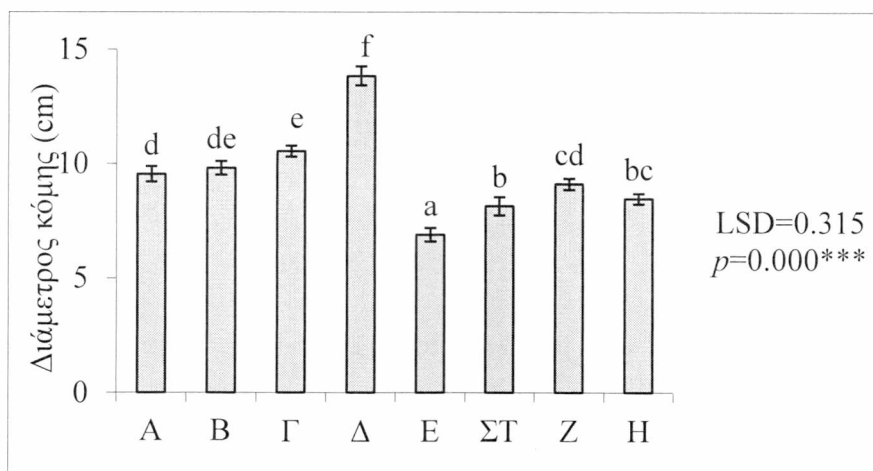
Σχήμα 6: 3^η μέτρηση. Ύψος φυτού (cm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI)+ τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστος, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI).

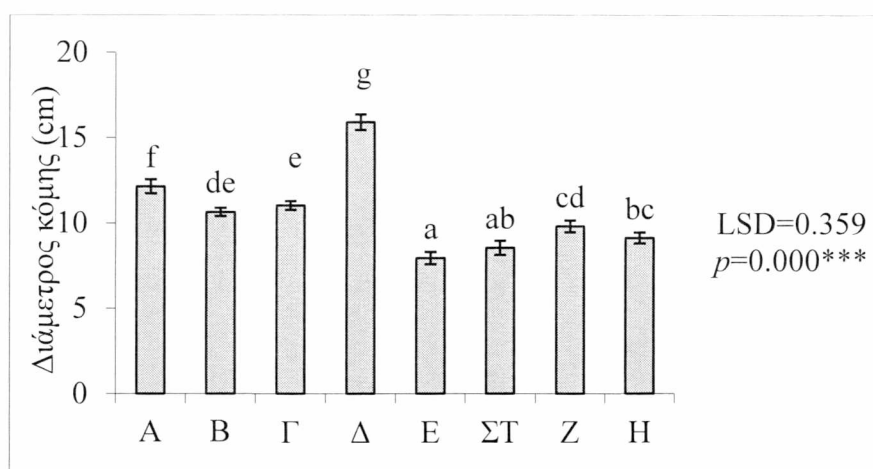
Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Όσον αφορά τη διάμετρο κόμης των φυτών και στις τρεις μετρήσεις (Σχήμα 7, Σχήμα 8, Σχήμα 9) η Δ (τύρφη) μεταχείριση εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη διάμετρο, ενώ τη μικρότερη διάμετρο κόμης έχουν τα φυτά της E μεταχείρισης (άσβεστος). Στην 1^η μέτρηση παρατηρείται ότι τα φυτά της Γ μεταχείρισης έχουν μεγαλύτερη διάμετρο κόμης από αυτή του μάρτυρα. Τέλος η διάμετρος της κόμης των φυτών της A, B και Δ μεταχείρισης παρουσιάζει αυξητική τάση στο χρόνο, σε αντίθεση με

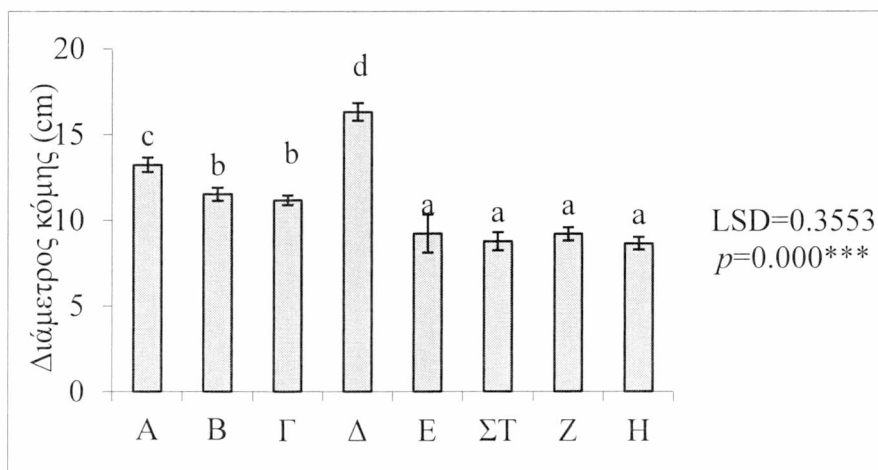
τις κόμες των φυτών των υπόλοιπων μεταχειρίσεων, οι οποίες μένουν σχεδόν αμετάβλητες.



Σχήμα 7: Διάμετρος κόμης 1^η μέτρηση (cm). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

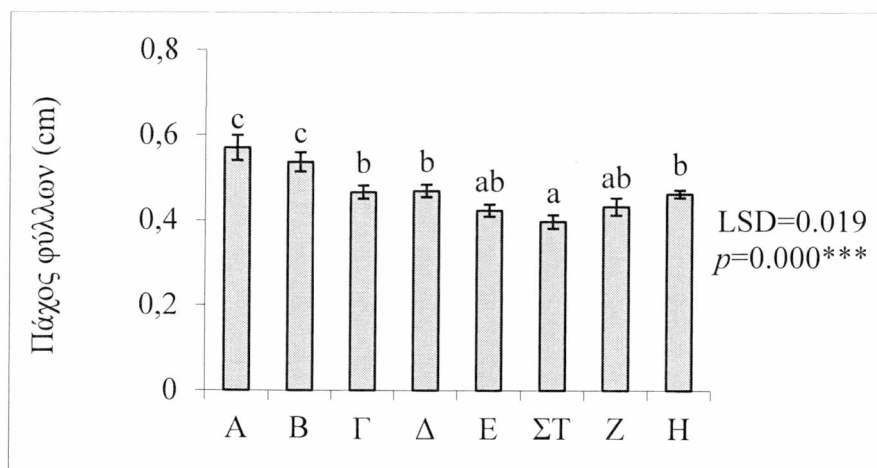


Σχήμα 8: Διάμετρος κόμης 2^η μέτρηση (cm). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



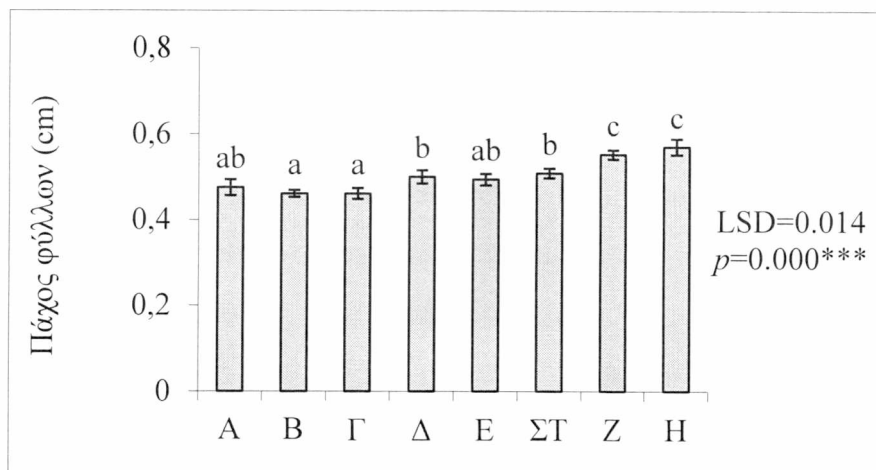
Σχήμα 9: Διάμετρος κόμης 3^η μέτρηση (cm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Για τα αποτελέσματα του πάχους των φύλλων έγιναν τρεις διαφορετικές μετρήσεις. Από αυτές προκύπτει ότι στην πρώτη μέτρηση υπάρχει μια μειωτική τάση, με το μέγιστο πάχος φύλλου να το έχει ο μάρτυρας και το ελάχιστο η ΣΤ μεταχείριση με το ζεόλιθο (Σχήμα 10). Στη δεύτερη μέτρηση (Σχήμα 11) εμφανίζεται μια αυξητική τάση με μέγιστο πάχος φύλλου στην Η μεταχείριση. Στην Τρίτη μέτρηση (Σχήμα 12) οι πρώτες έξι μεταχειρίσεις δεν έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ οι δύο τελευταίες με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr(VI), έχουν το μεγαλύτερο πάχος φύλλων.



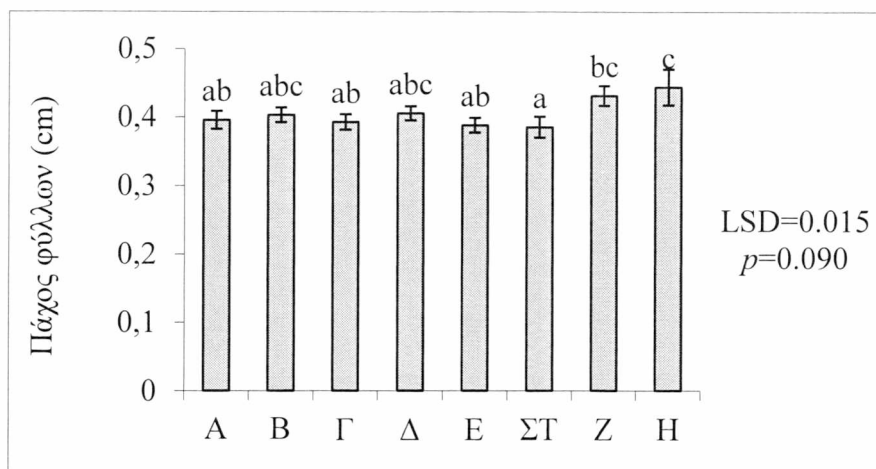
Σχήμα 10: Πάχος φύλλων 1^η μέτρηση (mm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 11: Πάχος φύλλων 2^η μέτρηση (mm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

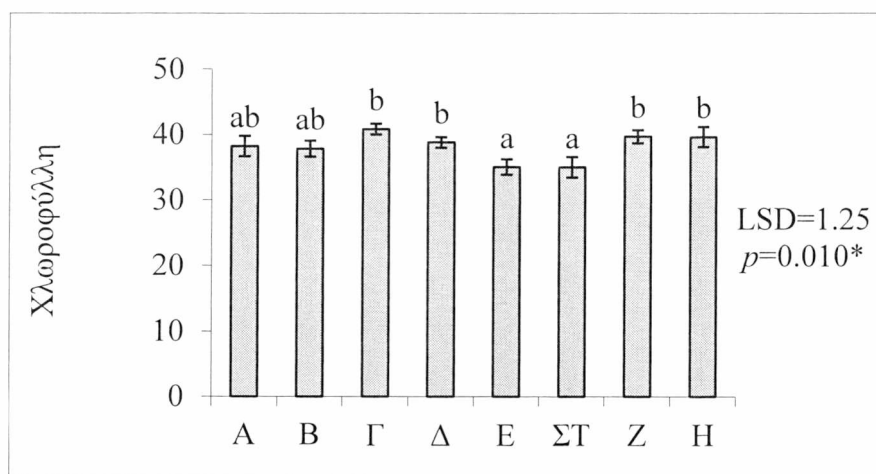
A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



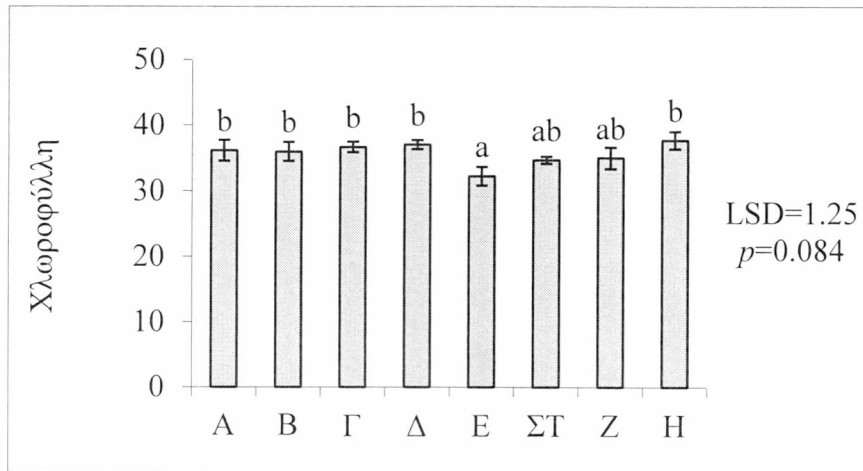
Σχήμα 12: Πάχος φύλλων 3^η μέτρηση (mm). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις:

A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

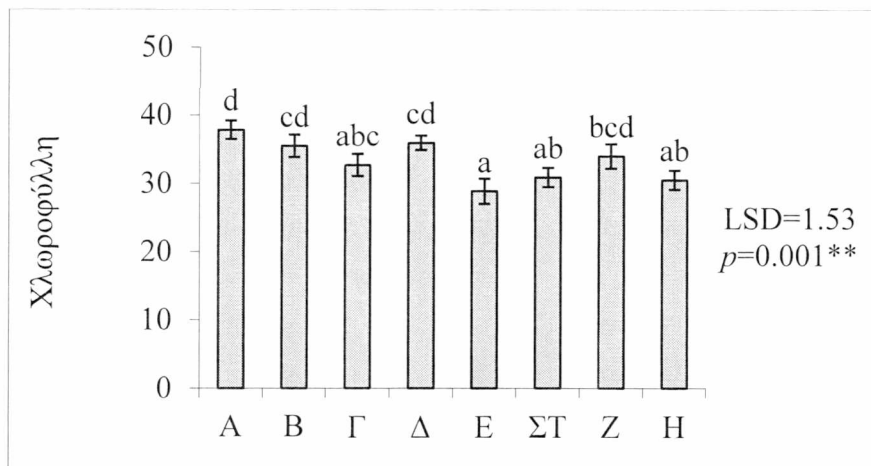
Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα του δείκτη χλωροφύλλης SPAD των φυτών σε τρεις μετρήσεις. Στην πρώτη μέτρηση φαίνεται ότι τη χαμηλότερη τιμή την έχει η ΣΤ μεταχείριση, η οποία δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές με την Ε. Την υψηλότερη τιμή την έχει η Γ μεταχείριση, η οποία όμως δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά με την Δ, Ζ και την Η μεταχείριση. Επίσης ο μάρτυρας με τη Β μεταχείριση δεν έχει στατιστικά σημαντικές διαφορές. Στη δεύτερη μέτρηση (Σχήμα 14) η Ε μεταχείριση συνεχίζει να έχει την ελάχιστη τιμή αν και καμιά μεταχείριση δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά με την άλλη. Στο σχήμα Θ₃ φαίνονται τα αποτελέσματα της τρίτης μέτρησης σύμφωνα με τα οποία τη μέγιστη τιμή δείκτη χλωροφύλλης SPAD παρουσιάζει ο μάρτυρας Α και την ελάχιστη τιμή η Ε μεταχείριση με την άσβεστο, ενώ όλες οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τέλος με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μια μειωτική τάση των τιμών χλωροφύλλης SPAD σε όλες τις μεταχειρίσεις Β, οι οποίες παραμένουν στατιστικά αμετάβλητες.



Σχήμα 13: Χλωροφύλλη 1^η μέτρηση (SPAD). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: Α= μάρτυρας, Β=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, Ε=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



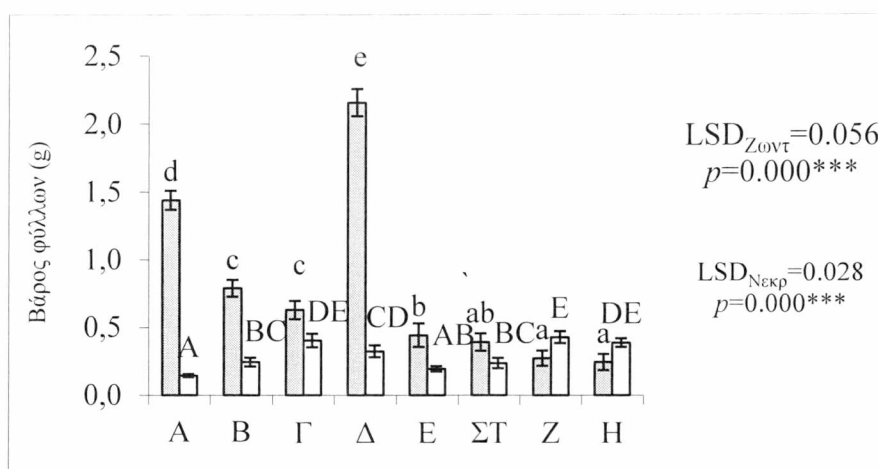
Σχήμα 14: χλωροφύλλη 2^η μέτρηση (SPAD). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 15: χλωροφύλλη 3^η μέτρηση (SPAD). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

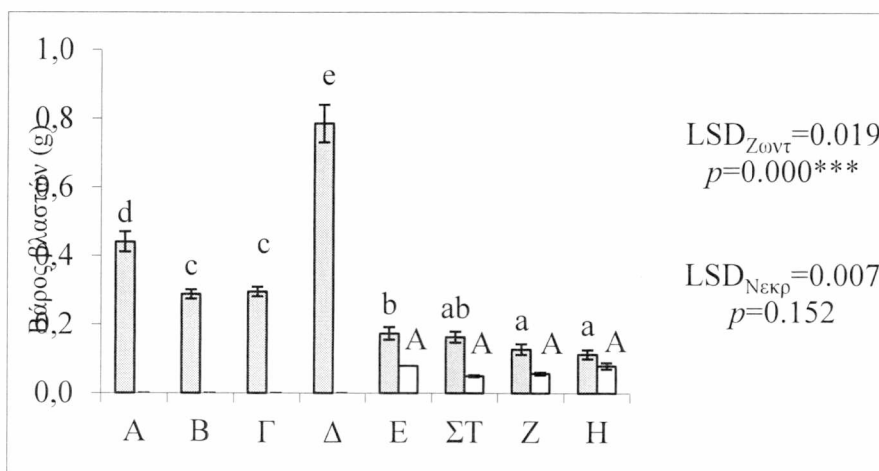
Το καθαρό βάρος των ζωντανών και νεκρών φύλλων περιγράφεται στο Σχήμα 16. Όσον αφορά τα ζωντανά φύλλα (γκρίζες στήλες) παρατηρείται ότι, αν εξαιρέσουμε την μέγιστη τιμή την οποία κατέχει η μεταχείριση με τη τύρφη (Δ), οι τιμές των υπολοίπων μεταχειρίσεων παρουσιάζουν μια φθίνουσα πορεία. Ο μάρτυρας έχει το δεύτερο μεγαλύτερο καθαρό βάρος ζωντανών φύλλων και οι δύο τελευταίες μεταχειρίσεις Ζ και Η έχουν το μικρότερο. Αντιθέτως, με το καθαρό

βάρος των νεκρών φύλλων (λευκές στήλες) ο μάρτυρας έχει την μικρότερη τιμή και η Z μεταχείριση μαζί με την Γ και την Η, με τις οποίες δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά, τη μέγιστη. Οι υπόλοιπες δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους.



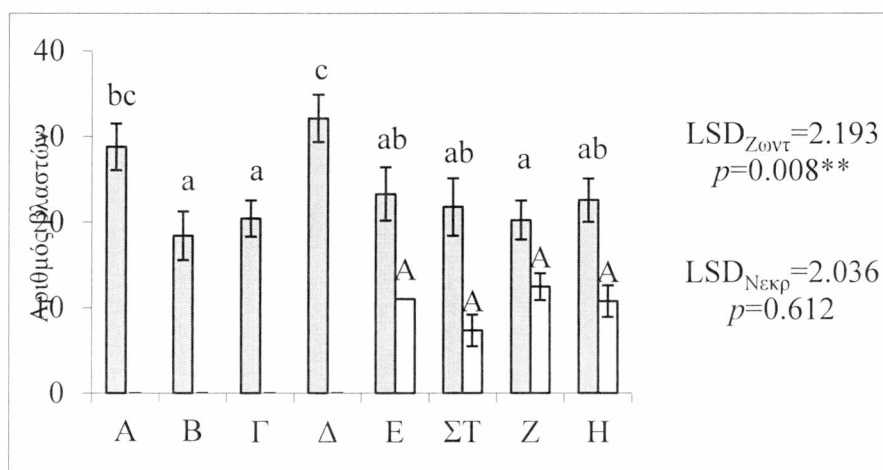
Σχήμα 16: Βάρος ζωντανών και νεκρών φύλλων (g). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μικρά γράμματα συγκρίνονται μεταξύ τους και ομοίως τα κεφαλαία. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στο βάρος των ζωντανών φύλλων και οι λευκές στήλες αναφέρονται στο βάρος των νεκρών φύλλων.

Όσον αφορά το καθαρό βάρος των ζωντανών και νεκρών βλαστών, παρατηρείται αρχικά μια μειωτική τάση στις τιμές των ζωντανών βλαστών (γκρίζες στήλες), εξαιρώντας και πάλι την Δ μεταχείριση με την τύρφη, η οποία εμφανίζει την μέγιστη τιμή. Νεκροί βλαστοί (λευκές στήλες) εμφανίστηκαν μόνο στις τέσσερις τελευταίες μεταχειρίσεις, στις οποίες όπως φαίνεται ξεκάθαρα δεν παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές (Σχήμα 17).



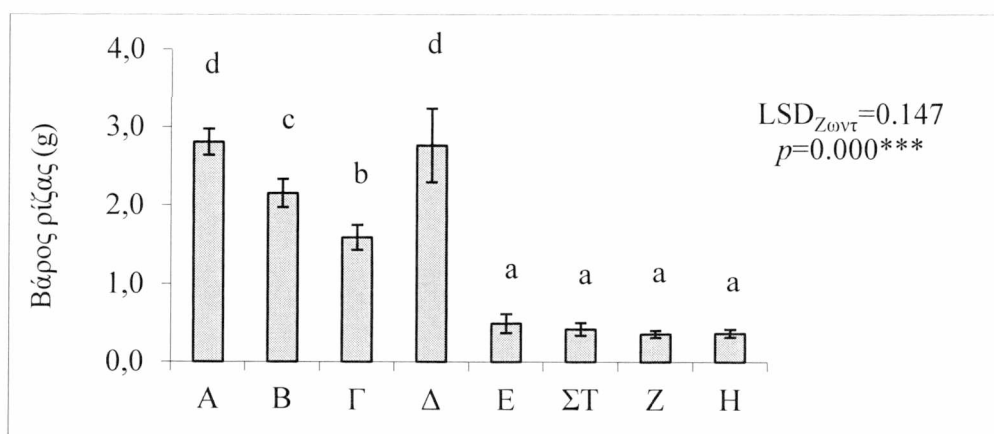
Σχήμα 17: Βάρος ζωντανών και νεκρών βλαστών (g). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μικρά γράμματα συγκρίνονται μεταξύ τους και ομοίως τα κεφαλαία. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στο βάρος των ζωντανών βλαστών και οι λευκές στήλες αναφέρονται στο βάρος των νεκρών βλαστών.

Στο Σχήμα 18 εμφανίζεται ο αριθμός των ζωντανών και νεκρών βλαστών μεταξύ των μεταχειρίσεων. Όσον αφορά τους ζωντανούς βλαστούς (γκρίζες στήλες) παρατηρείται ότι ο μάρτυρας με την Δ μεταχείριση, δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά και κατέχουν τον υψηλότερο αριθμό βλαστών. Επίσης οι B, Γ και Z μεταχειρίσεις εμφανίζουν τον μικρότερο αριθμό βλαστών, και οι υπόλοιπες δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Τέλος νεκρούς βλαστούς (λευκές στήλες) συναντάμε μόνο στις τέσσερις τελευταίες μεταχειρίσεις, οι οποίες δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.



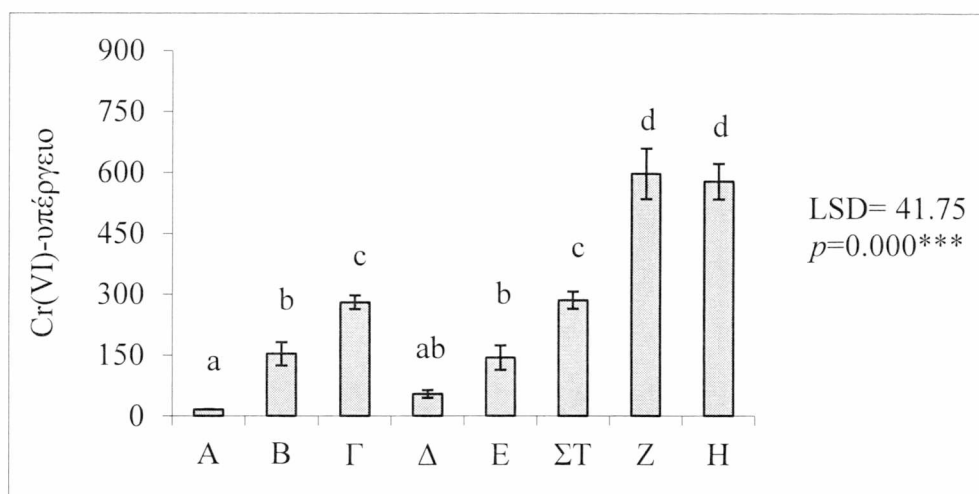
Σχήμα 18: Αριθμός ζωντανών και νεκρών βλαστών. Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μικρά γράμματα συγκρίνονται μεταξύ τους και ομοίως τα κεφαλαία. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στον αριθμό των ζωντανών βλαστών και οι λευκές αναφέρονται στον αριθμό των νεκρών βλαστών.

Συγκρίνοντας το βάρος των ριζών των φυτών των οκτώ μεταχειρίσεων, παρατηρείται μια φθίνουσα πορεία, εξαιρώντας και πάλι την τύρφη η οποία μαζί με τον μάρτυρα εμφανίζουν την υψηλότερη τιμή. Τέλος οι τέσσερις τελευταίες μεταχειρίσεις δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές και κατέχουν την χαμηλότερη τιμή (Σχήμα 19).

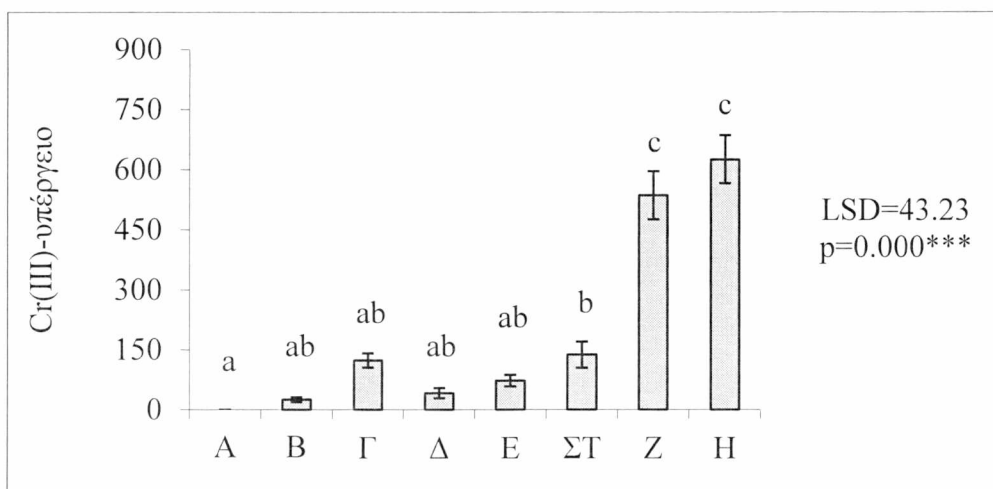


Σχήμα 19: Βάρος ρίζας (g). Στον άξονα-χ φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Στα Σχήματα 20 και 21 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του Cr(VI) και του Cr(III) αντίστοιχα στο υπέργειο τμήμα του φυτού. Και στα δύο διαγράμματα την υψηλότερη τιμή χρωμίου έχουν οι δύο τελευταίες μεταχειρίσεις Z 75 mg kg⁻¹ Cr(VI) και H 100 mg kg⁻¹ Cr(VI), οι οποίες δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Επίσης όσον αφορά το Cr(VI) η μεταχείριση B (25 mg kg⁻¹ Cr(VI)) δεν διαφέρει με την E (50 mg kg⁻¹ Cr(VI)) της ασβέστου και η μεταχείριση Γ (50 mg kg⁻¹ Cr(VI)) δεν διαφέρει με την ΣΤ (50 mg kg⁻¹ Cr(VI)) του ζεόλιθου. Ενώ η μεταχείριση Δ με την τύρφη δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές με τον μάρτυρα. Τέλος σχετικά με το Cr(III) όλες οι μεταχειρίσεις, πέραν των δύο τελευταίων, δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

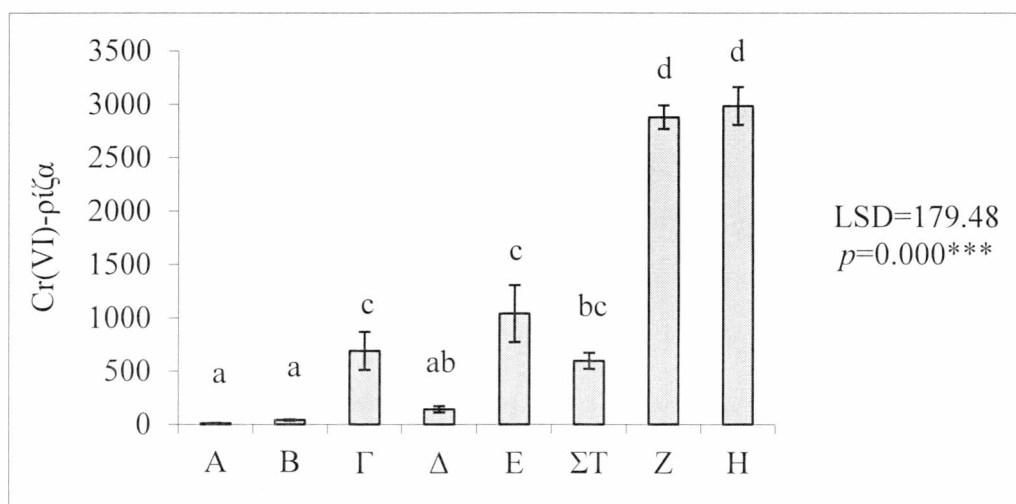


Σχήμα 20: Συγκέντρωση Cr(VI) στο υπέργειο τμήμα του φυτού (mg kg⁻¹). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ασβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Z= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), H=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

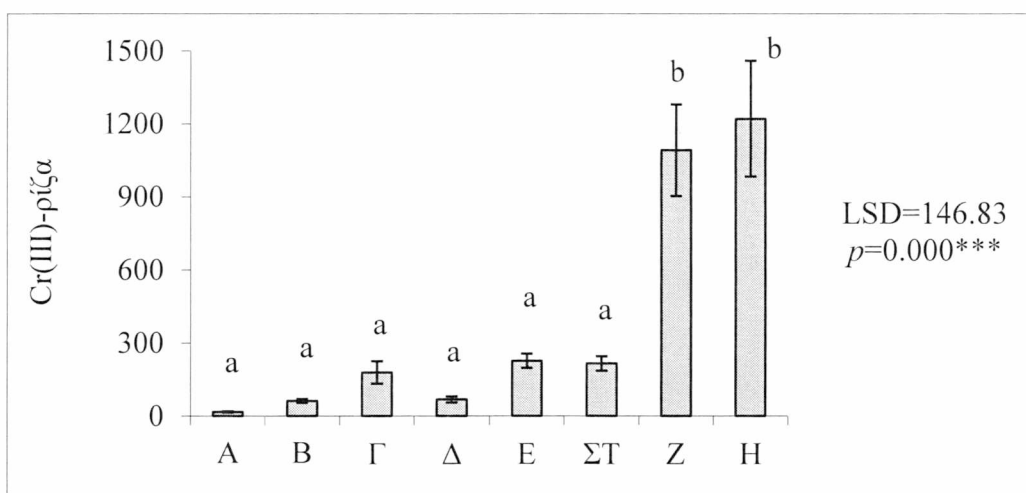


Σχήμα 21: Συγκέντρωση Cr(III) στο υπέργειο τμήμα του φυτού (mg kg⁻¹). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg⁻¹ Cr(VI), Γ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI), Δ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + τύρφη, E=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg⁻¹ Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75mg kg⁻¹ Cr(VI), Η=100 mg kg⁻¹ Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η συγκέντρωση του Cr(VI) και του Cr(III) στη ρίζα παρουσιάζεται στο Σχήμα 22 και Σχήμα 23. Η υψηλότερη συγκέντρωση του Cr(VI) στη ρίζα παρατηρείται στις δύο τελευταίες μεταχειρίσεις Ζ και Η, οι οποίες δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση εμφανίζεται στη μεταχείριση Β και ακολούθως στη Δ. Τέλος οι μεταχειρίσεις Γ και Ε, οι οποίες δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά, παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση Cr(VI). Όσον αφορά τη συγκέντρωση του Cr(III) παρατηρείται ότι όλες οι μεταχειρίσεις, εκτός των δύο τελευταίων που εμφανίζουν την υψηλότερη τιμή, δεν παρουσιάσουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 22: Συγκέντρωση Cr(VI) στη ρίζα του φυτού (mg kg^{-1}). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg^{-1} Cr(VI), Γ=50 mg kg^{-1} Cr(VI), Δ=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + τύρφη, Ε=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75 mg kg^{-1} Cr(VI), Η=100 mg kg^{-1} Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



Σχήμα 23: Συγκέντρωση Cr(III) στη ρίζα του φυτού (mg kg^{-1}). Στον άξονα-x φαίνονται οι μεταχειρίσεις: A= μάρτυρας, B=25 mg kg^{-1} Cr(VI), Γ=50 mg kg^{-1} Cr(VI), Δ=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + τύρφη, Ε=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + άσβεστο, ΣΤ=50 mg kg^{-1} Cr(VI) + ζεόλιθος, Ζ= 75 mg kg^{-1} Cr(VI), Η=100 mg kg^{-1} Cr(VI). Διαφορετικά γράμματα υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

3.2 Συζήτηση

Από το σχήμα 1 βλέπουμε ότι στην πρώτη μέτρηση του pH, η οποία φαίνεται στις πρώτες στήλες δείχνει ότι ο μάρτυρας έχει όξινη τιμή 5,7 όπως άλλωστε και περιμέναμε. Στη μεταχείριση Δ η τιμή του pH μειώνεται και αυτό συμβαίνει διότι η τύρφη είναι όξινο υλικό και λογικό είναι να αυξάνεται η οξύτητα της μεταχείρισης. Από την άλλη πλευρά στη μεταχείριση Ε βλέπουμε ότι η τιμή του pH βρίσκεται πάνω από το 7 και αυτό οφείλεται στο ότι η μαρμαρόσκονη είναι αλκαλικό υλικό και είναι αναμενόμενο να αυξάνει την τιμή του pH στη δεδομένη μεταχείριση όπως βρήκαν και οι (Valentinuzzi et al., 2015). Στη δεύτερη μέτρηση του pH φαίνεται να έχει αυξηθεί ακόμα και στο μάρτυρα. Αυτό είναι δύσκολο να εξηγηθεί και μάλλον οφείλεται σε κάποιο σφάλμα στις αναλύσεις μας.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί το Cr(VI) στο έδαφος φάνηκε ότι όλες οι μεταχειρίσεις ακόμα και ο μάρτυρας δεν εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν κλιμακούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου (σχήμα 2). Αξίζει βέβαια να σημειώσουμε ότι στην μεταχείριση Ε της μαρμαρόσκονης το Cr(VI) αυξήθηκε αρκετά και έτσι λοιπόν φαίνεται ότι το pH ήταν καθοριστικό για την ενεργότητα του Cr(VI) στο έδαφος, κάτι που συμφωνεί με τα ευρήματα των Banks et al.,(2005). Επίσης είναι χαρακτηριστικό ότι η μεταχείριση Ε είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση ακόμα και από τις μεταχειρίσεις που προστέθηκε περισσότερο χρώμιο όπως η μεταχείριση Ζ και Η. Επομένως είναι χαρακτηριστικό ότι το pH είναι ο κυριότερος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα, περισσότερο και από την ποσότητα του Cr(VI) που υπάρχει σε αυτό.

Όσον αφορά το Cr(III) στο έδαφος οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στο έδαφος παρατηρούνται στις μεταχειρίσεις Ε και Η. Αυτό εξηγείται διότι το Cr(III) παράγεται ως αποτέλεσμα της αναγωγής του Cr(VI) όπως εξηγούν και οι (Villacís-García et al., 2015). Αν συγκρίνουμε το Cr(VI) και το Cr(III) των δύο αυτών μεταχειρίσεων βλέπουμε ότι ανιχνεύεται Cr(VI) 170 mg kg^{-1} και από την άλλη 12 mg Kg^{-1} Cr(III). Αυτό φανερώνει ότι ένα ελάχιστο ποσοστό του Cr(VI) μετατράπηκε σε Cr(III).

Το ύψος των φυτών αυξήθηκε στη μεταχείριση Δ, άρα αυξήθηκαν οι βλαστικές ικανότητες σε σύγκριση πάντα με τον μάρτυρα (Σχήμα 4). Τα πρώτα σημάδια τοξικότητας από το Cr(VI) εμφανίζονται στη μεταχείριση E και αυτό είναι λογικό αφού υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση Cr(VI) λόγω της αύξησης του pH από τη μαρμαρόσκονη. Στην τελευταία μέτρηση οι μεταχειρίσεις E, ΣΤ, Ζ και Η εμφανίζουν στατιστικά σημαντική διαφορά σε σχέση με το μάρτυρα και φαίνεται ότι σε βάθος χρόνου η τοξικότητα από τη χορήγηση Cr(VI) επηρεάζει τελικά τα φυτά μειώνοντας τελικά το ύψος τους. Επίσης φαίνεται ότι στη τύρφη το ύψος των φυτών είναι μεγαλύτερο από του μάρτυρα και έτσι βλέπουμε ότι όχι απλά αντιστέκεται στην τοξικότητα αλλά βελτιώνει και την βλαστικότητα του φυτού.

Όσον αφορά τη διάμετρο της κόμης, βλέπουμε ότι στη μεταχείριση Δ, η χορήγηση της τύρφης βελτιώνει τη βλαστικότητα του φυτού και καταφέρνει να αντισταθεί στο Cr(VI) και καταφέρνει να την αντιμετωπίσει με αποτέλεσμα το φυτό να επωφελείται κιόλας. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους Molla et al (2012). Η αύξηση της ενεργότητας του Cr(VI) έχει πιο αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη του φυτού από ότι στις μεταχειρίσεις ΣΤ, Ζ και Η ακόμα και αν σε αυτές υπήρχε μεγαλύτερο ποσό χρωμίου. Στη πρώτη αλλά και στη δεύτερη μέτρηση φαίνεται ότι το φυτό δεν έχει ανταποκριθεί ακόμα στην τοξικότητα χρωμίου αφού η τιμή της διαμέτρου κόμης εμφανίζεται αυξημένη. Με την Τρίτη μέτρηση διακρίνουμε καλύτερα τις διαφορές της διαμέτρου κόμης των μεταχειρίσεων σε σχέση με το μάρτυρα, δηλαδή όπου χορηγήθηκε λιγότερο χρώμιο είχαμε και λιγότερη μείωση της διαμέτρου της κόμης και όπου χορηγήθηκε μεγάλη ποσότητα είχαμε μεγαλύτερη μείωση στη διάμετρο της κόμης.

Από το σχήμα 10 παρατηρείται γενικά μια μείωση του πάχους των φύλλων σε σχέση με το μάρτυρα στην πρώτη μέτρηση. Η μεταχείριση ΣΤ είχε τη μικρότερη τιμή πάχους από την E και την Ζ χωρίς όμως να διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά και αυτό διότι μάλλον δεν ανταποκρίθηκε ακόμα στην τοξικότητα του Cr(VI). Στην τρίτη μέτρηση φαίνεται να συνεχίζει να διατηρεί η ΣΤ μεταχείριση τα φύλλα με το μικρότερο πάχος όπως και στην πρώτη μέτρηση. Σύμφωνα με τους (Singh et al.,

2015), με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) αναμενόταν να έχουμε μείωση του πάχους των φύλλων κάτι το οποίο δεν έγινε στο πείραμα μας.

Από τις τιμές της χλωροφύλλης SPAD φαίνεται ότι δεν υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά, ούτε στην πρώτη μέτρηση ούτε στη δεύτερη, ανάμεσα στη Δ μεταχείριση και το μάρτυρα πράγμα που δείχνει ότι στη μεταχείριση της τύρφης έγινε μια ανάσχεση της τοξικότητας του Cr(VI) (Σχήμα 13). Στη συνέχεια παρατηρείται με την πάροδο του χρόνου πτώση στις τιμές της χλωροφύλλης και η πιο σημαντική είναι αυτή που συμβαίνει στη Ε μεταχείριση με τη μαρμαρόσκονη και αυτό δηλώνει και πάλι ότι το pH υπερτερεί στη ρύθμιση της τοξικότητας σε σχέση με άλλους παράγοντες.

Όσον αφορά το βάρος των ζωντανών φύλλων (γκρίζες στήλες) (σχήμα 16) βλέπουμε μια τάση μείωσης σε σχέση με το μάρτυρα, δηλαδή καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου μειώνεται το βάρος των ζωντανών φύλλων. Εξάιρεση όμως αποτελεί η μεταχείριση Δ στην οποία παρατηρείται αύξηση του βάρους των φύλλων σε σχέση με το μάρτυρα. Παρόμοια και οι Afshan et al., (2015) βρήκαν ευεργετική επίδραση της οργανικής ουσίας. Για τα νεκρά φύλλα βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται το χρώμιο αυξάνεται και το βάρος των νεκρών φύλλων που δείχνει την τοξική επίδραση. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι στη μεταχείριση Ε με την άσβεστο όσον αφορά το βάρος των νεκρών φύλλων δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με το μάρτυρα. Λογικά αυτό συμβαίνει διότι η άσβεστος βοηθά το ρυθμό ανάπτυξης του φυτού. Δηλαδή από τη μια αυξάνεται η τοξικότητα αλλά η αύξηση του pH ενδεχομένως βοηθά σε κάποιους τομείς το φυτό όπως για παράδειγμα στο μειωμένο βάρος των νεκρών φύλλων. Μπορεί να εμφανίζεται εικόνα με χαμηλό βάρος νεκρών φύλλων αλλά η αύξηση του pH δεν βοηθά καθόλου όσον αφορά το ύψος φυτού, τη διάμετρο κόμης και το πάχος των φύλλων.

Για το καθαρό βάρος των ζωντανών βλαστών παρατηρείται η ίδια εικόνα με το βάρος των ζωντανών φύλλων, δηλαδή μια γραμμική μείωση σε σχέση με το μάρτυρα όπως παρατηρείται και στους (Ahmad et al., 2011), με εξαίρεση τη μεταχείριση Δ όπου φαίνεται να βελτιώθηκε το βάρος των βλαστών με τη χορήγηση

της τύρφης. Όσον αφορά τους νεκρούς βλαστούς αρχίζουν να εμφανίζονται από την μεταχείριση Ε και μετά.

Όσον αφορά το βάρος των ριζών είναι χαρακτηριστικό ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου μειώνεται το βάρος των ριζών (σχήμα 19). Αυτό συμφωνεί με άλλες εργασίες όπως των (Qing et al., 2015; Ranieri et al., 2014). Εξαιρέση είναι η μεταχείριση Δ, στην οποία το βάρος των ριζών δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά με τον μάρτυρα και αυτό οφείλεται στην ικανότητα της τύρφης να βελτιώνει τη ζωηρότητα του φυτού.

Η συγκέντρωση του Cr(VI) στα φυτά βλέπουμε ότι είναι πολύ χαμηλή στο μάρτυρα (σχήμα 20) αλλά αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η χορήγηση του Cr(VI) και παίρνει τη μέγιστη τιμή στις μεταχειρίσεις Ζ και Η. Καθώς αυξάνεται το χορηγούμενο χρώμιο αυξάνεται και το χρώμιο στο φυτό (Wang et al., 2012). Αξίζει να αναφέρουμε ότι στη μεταχείριση Δ το χρώμιο δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά με το μάρτυρα πράγμα που δείχνει ότι η τοξικότητα του φυτού έχει αναιρεθεί όπως φάνηκε και πιο πάνω από τις μετρήσεις στα φυτοκομικά χαρακτηριστικά του φυτού. Η οργανική ουσία φαίνεται να δεσμεύει το Cr(VI) και μειώνεται η δυνατότητα πρόσληψης από το φυτό χωρίς όμως να το ανάγει σε Cr(III) όπως αναμέναμε. Επίσης η μεταχείριση ΣΤ (ζεόλιθος) και η Γ δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά, επομένως φαίνεται ότι ο ζεόλιθος δεν επιτυγχάνει φυσική παγίδευση του Cr(VI).

Όσον αφορά το Cr(III) του φυτού, αυτό που θέλαμε να δούμε είναι αν κάποια μεταχείριση επιταχύνει την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) γιατί θα ήταν ένας τρόπος ανάσχεσης της τοξικότητας του Cr(VI). Περιμέναμε ότι στη μεταχείριση Δ η αναγωγή αυτή θα γινόταν πιο γρήγορα αλλά όχι απλά δεν έγινε αλλά και η μεταχείριση αυτή δεν παρουσίασε καμία στατιστικώς σημαντική διαφορά με το μάρτυρα, που η τιμή του σε Cr(III) ήταν μηδέν.

Όσον αφορά το Cr(VI) στη ρίζα του φυτού, η μεταχείριση Δ δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με το μάρτυρα, επειδή πάλι φαίνεται ότι η τύρφη βελτίωσε τη βλαστική ικανότητα του φυτού. Χαρακτηριστικό βέβαια είναι

ότι οι συγκεντρώσεις στη ρίζα είναι διπλάσιες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στο υπέργειο τμήμα του φυτού, πράγμα που σημαίνει ότι η ρίγανη καταφέρνει να ακινητοποιεί το Cr(VI) στη ρίζα με αποτέλεσμα το υπέργειο τμήμα να υφίστανται μικρότερη καταπόνηση από την τοξικότητα του Cr(VI). Αυτό είναι μια δράση του φυτού στην προσπάθεια του να αμυνθεί από την τοξικότητα. Αυτό το στοιχείο που προαναφέραμε κατατάξει το φυτό ως παρεμποδιστή παρά ως υπερσυσσωρευτή, σύμφωνα με τον ορισμό κατά (Srivastava et al., 1994).

Συμπεράσματα

Η αύξηση του pH με μαρμαρόσκονη έπαιξε καθοριστικό παράγοντα στην ενεργότητα του Cr(VI) στο έδαφος καθώς αύξησε κατά πολύ το Cr(VI) σε έδαφος και φυτό προκαλώντας ζημιές στα φυτοκομικά χαρακτηριστικά του φυτού.

Η τύρφη δεν επιτάχυνε τελικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) αλλά μείωσε την τοξικότητα του Cr(VI) πιθανόν λόγω της δέσμευσης του από ενώσεις μη προσλήψιμες από το φυτό. Έτσι βελτιώθηκαν τα φυτοκομικά χαρακτηριστικά του φυτού όπως είδαμε.

Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι ο ζεόλιθος δεν επιτυγχάνει φυσική παγίδευση του χρωμίου

Τέλος, είδαμε ότι η ρίγανη καταφέρνει να ακινητοποιεί το Cr(VI) στη ρίζα με αποτέλεσμα να μην προχωρά η τοξικότητα τόσο στο υπέργειο τμήμα. Το φυτό της ρίγανης τελικά δεν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως υπερσυσσωρευτής αλλά μάλλον ως παρεμποδιστής.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

Μήτσιος Ι.Κ. Γονιμότητα Εδαφών, Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και Βαρέα Μέταλλα Μέθοδοι και Εφαρμογές. Εκδόσεις Ζημελ 2004.

Σκρουμπής, Β. 1998. Αρωματικά, Φαρμακευτικά και Μελισσοτροφικά Φυτά της Ελλάδας. Εκδόσεις Αγρότυπος ΑΕ. 200-201.

Ξενόγλωσση

Afshan, S., Ali, S., Bharwana, S.A., Rizwan, M., Farid, M., Abbas, F., Ibrahim, M., Mehmood, M. A., Abbasi, G.H. 2015. Citric acid enhances the phytoextraction of chromium, plant growth, and photosynthesis by alleviating the oxidative damages in *Brassica napus* L. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 11679 – 11689.

Ahmad, M., Wahid, A., Sheikh, S.A., Butt, Z.A., Tariq, M. 2011. Ecophysiological responses of rice (*Oryza sativa* L.) to hexavalent chromium. Pak. J. Bot. 43, 2853 – 2859.

Banks, M.K., Schwap, A.P., Henderson, C. 2005. Leaching and reducing of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. Chemosphere 62, 255 – 264.

Molla, K., Dimirkou, A., Antoniadis, V. 2012. Hexavalent chromium dynamics and uptake in manure – added soil. Water Air Soil Pollut. 223, 6059 – 6067.

Myers, C.R. 2012. The effects of chromium(vi) on the thioredoxin system: implications for redox regulation Free Radic. Bio. Med. 52, 2091 – 2107.

Qing, X., Zhao, X., Hu, C., Wang, P., Zhang, Y., Zhang, X., Wang, P., Shi, H., Jia, F., Qu, C. 2015. Selenium alleviates chromium toxicity by preventing oxidative stress in cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *Pekinensis*) leaves. Ecotox. Environ. Safe. 114, 179 – 189.

- Ranieri, E., Gikas, P. 2014. Effects of plants for reduction and removal of hexavalent chromium from a contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1981.
- Singh, S., Srivastava, P.K., Kumar, D., Tripathi, D.K., Chauhan, D.K., Prasad, S.M. 2015. Morpho-anatomical and biochemical adapting strategies of maize (*Zea mays* L.) seedlings against lead and chromium stresses. *Biocatal. Agr. Biotech.* 4, 286 – 295.
- Srivastava, M.M., Juneja, A., Dass, S., Srivastava, R., Srivastava, S., Mishra, S., Srivastav, S., Singh, V. Prakash, S. 1994. Studies on the uptake of trivalent and hexavalent chromium by onion (*Allium cepa*). *Chem. Speciat. Bioavail.* 6, 27 – 30.
- Valentinuzzi, F., Mimmo, T., Cesco, S., Al Mamun, S., Santner, J., Hofer, C., Oburger, E., Robinson, B., Lehto, N. 2015. The effect of lime on the rhizosphere processes and elemental uptake of white lupin. *Environ. Exp. Bot.* 118, 58 – 94.
- Villacís-García, M., Villalobos, M., Gutiérrez-Ruiz, M. 2015. Optimizing the use of natural and synthetic magnetites with very small amounts of coarse Fe(0) particles for reduction of aqueous Cr(VI). *J. Hazard. Mater.* 281, 77 – 86.
- Wang, A.Y., Huang, S.S., Zhong, G.F., Xu, G.B., Liu, Z.X., Shen, X.B. 2012. Effect of Cr(VI) stress on growth of three herbaceous plants and their Cr uptake. *Environ. Sci.* 33, 2028 – 2037.
- Welling, R., Beaumont, J.J., Petersen, S.J., Alexeeff, G.V., Steinmaus, C. 2016. Chromium VI and stomach cancer: a meta-analysis of the current epidemiological evidence. *Occup Environ Med.* 75, 151 – 159.
- Zayed, A.C., Lytle, M., Qian, J., Terry, N. 1998. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta* 206, 293 – 299.

Διαδίκτυο

1. <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf> (3 Ιουλίου 2016).



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000134375