



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Αριθμ. Πρωτοκ. 371

Ημερομηνία 3-10-11

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

Πτυχιακή Διατριβή:

«Μελέτη της συμπεριφοράς ορισμένων εδαφικών συστατικών στην πρόσληψη του εξασθενούς χρωμίου από συγκεκριμένα φυτά»



Φοιτήτρια: **ΛΙΑΚΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

Επιβλέπων: **Δημήτρου Ανθούλα**

**«Μελέτη της συμπεριφοράς ορισμένων εδαφικών
συστατικών στην πρόσληψη του εξασθενούς χρωμίου
από συγκεκριμένα φυτά»**

Φοιτήτρια: **ΛΙΑΚΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

Επιβλέπων: **Δημήρκου Ανθούλα**



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

Αριθ. Εισ.: 10155/1
Ημερ. Εισ.: 23-11-2011
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ
2011
ΛΙΑ

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά

- την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας που μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία στον επιστημονικό τομέα που επιθυμούσα. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για τη καθοδήγηση και τη βοήθεια της οποιαδήποτε στιγμή το χρειαζόμουν και για την αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.
- τον κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, το χρόνο που αφιέρωσαν στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής και την βοήθεια που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.
- την Κατερίνα Μόλλα, Υποψήφια Διδάκτορα του τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, γιατί χωρίς τη βοήθεια της η εγγραφή αυτής της εργασίας θα ήταν πολύ δύσκολη, για το αμείωτο ενδιαφέρον, τη βοήθεια και τη συμπαράστασή της τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά τη συγγραφή της.
- Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς τους γονείς μου και τον αδερφό μου για την αγάπη τους και τη συνεχή ηθική και οικονομική συμπαράσταση τους όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
Περίληψη	7
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1ο: Βιβλιογραφική ανασκόπηση	9
1.1. Ζεόλιθος.....	9
1.1.1. Εισαγωγή.....	9
1.1.2. Δομή	9
1.1.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	10
1.1.4. Χημισμός	11
1.1.5. Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	13
1.1.6. Ζεόλιθοι στην Ελλάδα	14
1.1.7. Χρήσεις ζεόλιθων	16
1.2. Γκαιίτης.....	20
1.3. Μπεντονίτης	22
1.3.1. Χρήσεις μπεντονίτη	25
1.4. Βαρέα μέταλλα	28
1.5. Χρώμιο	30
1.5.1. Εισαγωγή.....	30
1.5.2. Γεωχημική Προέλευση	31
1.5.3. Προέλευση του χρωμίου στα εδάφη.....	32
1.5.4. Χημική συμπεριφορά Cr στο έδαφος	33
1.5.5. Σχέσεις εδάφους-φυτού	34
1.5.6. Εξασθενές χρώμιο Cr (VI).....	35
1.5.6.1. Εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον	36
1.5.7. Χρώμιο (VI) και Χρώμιο (III)	38

1.5.8 Μετασηματισμός του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και αντιστρόφως	39
1.6 Αρχές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης	40
1.6.1. Προσδιορισμός του Cr_3^+ και του Cr_6^+ με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	41
1.7 Σιτάρι.....	42
1.7.1. Εισαγωγή.....	42
1.7.2. Μορφολογία	42
1.7.3. Βιολογικός κύκλος.....	45
1.7.4. Οικολογικές συνθήκες	45
1.7.5. Εχθροί και Ασθένειες	46
1.8 Σπανάκι	46
1.8.1 Εισαγωγή.....	46
1.8.2. Μορφολογία	47
1.8.3. Καλλιέργεια.....	47
1.8.4. Οικολογικές απαιτήσεις.....	48
1.8.5. Εχθροί και Ασθένειες	49
Κεφάλαιο 2 ^ο : Υλικά & Μέθοδοι.....	50
2.1 Έδαφος.....	50
2.2 Υλικά προσρόφησης	50
2.2.1 Ζεόλιθος	50
2.2.2 Μπετονίτης	50
2.2.3 Γκαιτίτης.....	51
2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)	51
2.1.4 Σύστημα II.....	51
2.3. Διαδικασία πειράματος.....	52
2.3.1 Περιοχή Μελέτης	52
2.3.2. Πείραμα.....	52
2.3.3. Θερμοκήπιο.....	53

2.4 Προσδιορισμός ολικών ποσοτήτων χρωμίου.....	53
2.5 Προσδιορισμός ανταλλάξιμου εξασθενούς χρωμίου σε δείγματα εδαφών.....	55
2.6. Προσδιορισμός ολικού χρωμίου στα φυτά.....	56
Κεφάλαιο 3ο: Αποτελέσματα	58
3.1. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σιταριού.....	58
3.2. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σπανακιού.	59
3.3. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σιταριού.....	60
3.4. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σπανακιού	61
3.5. Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το σιτάρι.	62
3.6. Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το σπανάκι.....	63
Κεφάλαιο 4 ^ο : Συμπεράσματα.....	64
Παράρτημα	65
Βιβλιογραφία	71
Πηγές Διαδικτύου	72

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς ορισμένων εδαφοβελτιωτικών φιλικών προς το περιβάλλον σε έδαφος ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο και η επίδρασή τους σε φυτά (σιτάρι, σπανάκι) που καλλιεργήθηκαν στο ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο έδαφος. Για τον σκοπό αυτό, ως εδαφοβελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης, δυο συστήματα αυτών (Z-GI και Z-GII) και ο μπετονίτης. Το σύστημα I και το σύστημα II παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από γκαιτίτη και ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν φυτοδοχεία στα οποία τοποθετήθηκε έδαφος ρυπασμένο και μη με εξασθενές χρώμιο, σπόροι σιταριού και σπανακιού και καθένα από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά σε τρεις επαναλήψεις. Μετά από 50 και 60 ημέρες από την ημέρα φύτευσης των φυτών, τα φυτά συλλέχθηκαν και στο έδαφος προσδιορίστηκε το ολικό χρώμιο, ενώ στα φυτά προσδιορίστηκε το ξηρό βάρος. Επίσης στις 30 και 60 ημέρες από την ημέρα φύτευσης των φυτών μετρήθηκε το ύψος των φυτών.

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προέκυψε ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών σε έδαφος ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο:

- a) Συντελεί στην αύξηση του ύψους των φυτών, τόσο του σιταριού, όσο και του σπανακιού, τις πρώτες 50 και 60 ημέρες αντίστοιχα, ενώ η προσθήκη του χρωμίου στο έδαφος, χωρίς την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών αναστέλλει την αύξηση του ύψους των φυτών.
- b) Δεν επηρεάζει το ξηρό βάρος του σιταριού, ενώ αυξάνει το ξηρό βάρος του σπανακιού.
- c) Μειώνει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια του σιταριού και του σπανακιού από 29,8 έως 48,6% και από 30 έως 58% αντίστοιχα.
- d) Τα συστήματα Z-GI και Z-GII προκάλεσαν διπλάσια μείωση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο έδαφος σε σχέση με τα υπόλοιπα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Εισαγωγή

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από διάφορους οργανισμούς (π.χ. ζιζανιοκτόνα) και ανόργανους ρύπους (π.χ. βαρέα μέταλλα) εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους, καθώς επηρεάζεται αρνητικά το οικοσύστημα και η δημόσια υγεία.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, διότι τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g cm^{-3}), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Ο γκαιτίτης, ο ζεόλιθος και ο μπετονίτης είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Δυο συστήματα ζεολίθου- γκαιτίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος. Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν και την εκρόφηση των κατιόντων από τα υλικά.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα εδαφοβελτιωτικά (Γκαιτίτης, Ζεόλιθος, Μπετονίτη Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y)) και η επίδραση τους σε ορισμένα φυτά (σιτάρι, σπανάκι) που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο.

Κεφάλαιο 1ο: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

1.1. Ζεόλιθος



Εικόνα 1: Ορυκτό ζεόλιθου

1.1.1. Εισαγωγή

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται ο ζεόλιθος χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.

1.1.2. Δομή

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

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος, το οποίο εξισορροπείται από την ιονική

ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{+2} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Παρόμοια δομικά πλέγματα έχουν οι άστριοι και τα αστριοειδή, αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985).

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

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

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

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

1.1.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας τους σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 $gr\ cm^{-3}$ εκτός των πλούσιων σε Ba ζεολίθων, στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 $gr\ cm^{-3}$. Η μικρή σχετικά πυκνότητα τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (<http>²).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεολίθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αεριώδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς

ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεολίθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεολίθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεολίθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως, δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού. Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο, στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K^+ και το Na^+ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca^{+2} αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον σιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^{+2} και όχι K^+ (Gottardi, G. 1985).

1.1.4. Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το K^+ , το Na^+ και το Ca^{+2} . Σε μερικούς ζεόλιθους βρίσκονται εντούτοις και τα Βάριο, Στρόντιο και Μαγνήσιο. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεόλιθων (Kuzvart, M. 1984). Παρόλο που και το K περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους, γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ατόμων στον σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από την σχέση: $Na + K + 2Ca = Al$.

Αντικαταστάσεις των Al^{+3} από Si^{+4} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al από Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο $Si/Al = 1$ (Kuzvart, M. 1984). Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{+3} από Si^{+4} είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{+2} και Al^{+3} από K^+ , Na^+ και Si . Γίνεται αντικατάσταση επίσης Ca^{+2} από Na^+ και K^+ χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

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

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

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

1.1.5. Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

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

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

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

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και την Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση ζεόλιθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.



Εικόνα 2: Το ορυκτό ζεόλιθος υπό μορφή πούδρας

1.1.6. Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

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

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

2. Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών, με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού.

Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- I. Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές, όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης, τα οποία περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).
- II. Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινη σύσταση τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται

πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδευόταν από σμεκτίτη.

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

Συμπερασματικά οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

1.1.7. Χρήσεις ζεόλιθων

Ο σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας στόχο είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεόλιθων (Dyer A., 1984).

- Ως προσθετικά χαρτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων περίπου 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.
- Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000- 6.000 t ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος, είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα, είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να παραμείνουν και

κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

- Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών και χρωστικών ουσιών, καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατρίουχου τριφωσφορικού άλατος, το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά, όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.
- Στην κτηνοτροφία. Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν, ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου, το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο, λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου.

Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

➤ Στις ιχθυοκαλλιέργειες. Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία, όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει μια αδυναμία, γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει τα ιόντα του αμμωνίου να περάσουν μέσα από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH αφήνοντας πίσω τα ιόντα του Na^+ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

➤ Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων και τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του SO_2 από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των κατιόντων από τα υγρά απόβλητα και το έδαφος. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

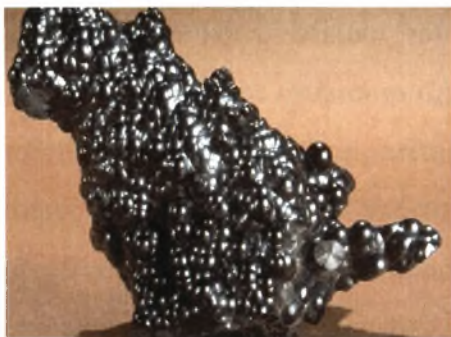
Επίσης η απομάκρυνση του SO_2 και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να

απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO₂ / gr ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO₂. Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

- Καθαρισμός υγρών. Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.
- Στα οικοδομικά υλικά. Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος CO₂ από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.
- Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα.
- Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες. Οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

1.2. Γκαιίτης



Εικόνα 3: Ορυκτό του γκαιίτη

Ο γκαιίτης είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$, ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http¹](#)). Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs, ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3 g/cm³. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιίτη βάση της κατάταξης του Strunz ([http²](#)) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	$\text{AlO}(\text{OH})$
4/F.06-20	Böhmite	$\text{AlO}(\text{OH})$
4/F.06-25	Tsumgallite	$\text{GaO}(\text{OH})$
4/F.06-40	Lepidocrocite	$\text{Fe}^{\gamma-3+}\text{O}(\text{OH})$
4/F.06-50	Akaganéite	$\text{Fe}^{\beta-3+}\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$
4/F.06-60	Feroxyhyte	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
4/F.06-70	Manganite	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
4/F.06-80	Groutite	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
4/F.06-90	Feitknechtite	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

Πίνακας 1. Ορυκτά με βάση της κατάταξης του Strunz.

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

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

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



Εικόνα 4: Ορυκτό γκαιίτη

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη τα κατιόντα αντιδρούν κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιίτη. Η προσρόφηση των κατιόντων από τον γκαιίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδά τους στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύονται στα φυτά με

αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

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

Ο γκαϊτίτης αποτελεί παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ.τ.λ.) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαϊτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαϊτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino *et al*, 1995).

1.3. Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή της ηφαιστειακής τέφρας. Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60–80 %), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος. Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 5: Ορυκτό του μπεντονίτη

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπεντονίτη οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.
(<http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>).

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη, όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite). Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} σε οκταεδρική διάταξη. Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από Al^{3+} ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του. Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του, όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

Οι φυσικοί μπεντονίτες ανάλογα με το εάν το κατιόν που επικρατεί υπό ανταλλάξιμη μορφή στο μοντμοριλλονίτη είναι το Ca^{2+} ή το Na^+ χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και

διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H₂O οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.

- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H₂O.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτη «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπεντονίτης (Na₂O=2.59 %, CaO=0.52 %), ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπεντονίτες (CaO: 0.96-2.64 %, Na₂O: 0.08-0.72 %).

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τρογαλάς)
SiO ₂	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
Al ₂ O ₃	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
FeO+Fe ₂ O ₃	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
TiO ₂	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
CaO	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
MgO	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
Na ₂ O	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
H ₂ O	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
P ₂ O ₄	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO ₃	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Πηγή: (Mitchell and Soga, 2005)

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων

Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε Ca, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή, ενώ αντίθετα η περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή χαρακτηρίζονται ως «μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας» (low-grade bentonites).

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων Χ, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π.. Ο βαθμός διογκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 gr ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100

ml H₂O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe²⁺). Επειδή η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα. Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

1.3.1. Χρήσεις μπετονίτη

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 0.0005 mm (0.5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξ αιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος (2H₂O.2MgO.3SiO₂), επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση



βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις, όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος). Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα (<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste). Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους 900 °C – 1000 °C χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του μπεντονίτη οφείλεται κυρίως:

Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.

- I. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).
- II. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά την παρέλευση

χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις,
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0,5 % προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.
- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
- Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας.

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>)

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α., με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

1.4. Βαρέα μέταλλα

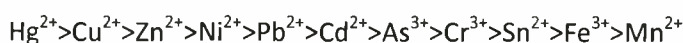
Ο όρος βαρέα μέταλλα περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 gr cm⁻³. Ένας νέος όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται για τα βαρέα μέταλλα και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες των μετάλλων αυτών, είναι ο «εν δυνάμει τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE). (Μήτσιος, 2004)

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί, τόσο σε μεταλλική κατάσταση, όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα, αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Πολλά από αυτά τα μέταλλα σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για τη δράση των βιταμινών και τις ζωτικές λειτουργίες. Για τους φυτικούς οργανισμούς μικροθρεπτικά στοιχεία είναι τα εξής: Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Mo, B και Cl. Για τους ζωικούς οργανισμούς τα στοιχεία Co, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Ni, Cr, Sn και Se θεωρούνται απαραίτητα για την τέλεση των λειτουργιών του μεταβολισμού τους. Σε μεγάλες ποσότητες προκαλούν σειρά δυσμενών επιδράσεων. Στοιχεία που έχουν τοξική δράση στους ζωικούς οργανισμούς είναι τα εξής: Pb, Cd, Hg, Ag, Al, Ti, Te, Sb, Zn, Cu, Mn, B, Cl.

Η κύρια διαφορά της συμπεριφοράς τους στα εδάφη από αυτήν των οργανικών ενώσεων είναι ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοαποικοδομούνται, αλλά τελικώς καθιζάνουν.

Συνήθως μεταφέρονται μέσω των αστικών λυμάτων και βιομηχανικών καταλοίπων με τα νερά της βροχής ή των ποταμών. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα δίδεται ως εξής:



Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στο έδαφος προέρχονται από διάφορες πηγές, οι κυριότερες των οποίων είναι:

- Η γεωχημεία των μητρικών πετρωμάτων
- Η χρήση λιπασμάτων
- Η ιλύς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων
- Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- Η τέλεια και ατελής καύση φυσικών και συνθετικών καυσίμων
- Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ως και απορριμμάτων των πόλεων.
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.α.

Τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος βρίσκονται:

- Με τη διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο νερό στράγγισης.
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.
- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- Προσλαμβάνονται από φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από φυτά που αναπτύσσονται σ' αυτό.
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων.

Οι παράγοντες που καθορίζουν την πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά είναι οι εξής:

- Η ποσότητα του βαρέος μετάλλου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα.
- Η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα.
- Η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος, καθώς και η τιμή οξειδοαναγωγής του εδάφους.
- Το είδος του φυτού και η ικανότητα του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία.
- Το στάδιο ανάπτυξης του φυτού.
- Η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού.
- Η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας.

- Η μετακίνηση του μετάλλου από τη ρίζα προς το βλαστό και τα φύλλα.

1.5. Χρώμιο



Εικόνα 6: Μεταλλικό χρώμιο

1.5.1. Εισαγωγή

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 είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις.

Το χρώμιο είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή κραμάτων, τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Η παρουσία του χρωμίου στα κράματα αυξάνει τη σκληρότητα και την αντίσταση στη μηχανική ένδυση.

Εμφανίζεται στο περιβάλλον με αριθμό οξείδωσης +3 και +6, με σταθερότερο το 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 μετάλλευμα χρωμίτη, που είναι ένα μικτό οξείδιο με γενικό τύπο FeOCr_2O_3 , το οποίο περιέχει επίσης σε ποικίλα ποσοστά Mg και Al.

Το χρώμιο καθίσταται κατάλληλο, λόγω των πυρίμαχων ιδιοτήτων, για την παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, για την επένδυση φούρνων και κλίβανων, που αντιστοιχεί στο 15% του χρησιμοποιούμενου χρωμικού μεταλλεύματος. Περίπου 15% χρησιμοποιείται επίσης στις χημικές βιομηχανίες και περίπου το 4% μετατρέπεται σε χρωμικό οξύ και χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση ή ως οξειδωτικό. Το Cr χρησιμοποιείται επίσης στην επιμετάλλωση

με ηλεκτρόλυση, στη δημιουργία κραμάτων, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στις μπαταρίες Ni-Cd, στη μεθυλίωση και στα πετρελαιοειδή.

1.5.2. Γεωχημική Προέλευση

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 ppm. Βρίσκεται στα πυριγενή πετρώματα και υποκαθιστά εύκολα τον Fe εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής τους ακτίνας που ισούται 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.

Ο χρωμίτης, γνωστός και ως «μετάλλευμα σιδήρου χρωμίου» είναι το μόνο εμπορικά εκμεταλλεύσιμο μετάλλευμα. Ο χρωμίτης σχετίζεται με τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Η σύνθεση των μεταλλευμάτων ποικίλλει μεταξύ 42-56 % σε Cr₂O₃ και 10-26% και με περιεκτικότητα σε MgO, Al₂O₃ και SiO₂ που ποικίλλει.



Εικόνα 7: Δείγμα χρωμίτη, Fe(Mg)Cr₂O₄ (ορυκτό τρισθενούς χρωμίου)

Τρεις τύποι μεταλλευμάτων αναγνωρίζονται, ανάλογα με την τελική χρήση:

- Ο μεταλλουργικός, ο οποίος έχει ελάχιστο ποσοστό Cr₂O₃ ίσο με 48% και αναλογία Cr:Fe ίση με 3:1,
- Ο τύπος της πυρίμαχης ύλης, η οποία πρέπει να έχει υψηλό ποσοστό Cr₂O₃ και Al₂O₃ αλλά χαμηλό ποσοστό σε Fe και
- Ο χημικός, με υψηλό ποσοστό σε Cr₂O₃, αλλά χαμηλά ποσοστά σε SiO₂ και Al₂O₃.

Η σχέση μεταξύ του Cr⁺³ και του Cr⁺⁶ εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr⁺³

υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι Cr⁺⁶.

1.5.3. Προέλευση του χρωμίου στα εδάφη

Οι πηγές του χρωμίου στο έδαφος είναι:

a) Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

Το χρώμιο δεν χρησιμοποιείται στα φυτοφάρμακα, αλλά ο ασβεστόλιθος, ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά για να βελτιώσει την οξύτητα του εδάφους, περιέχει Cr. Οι συγκεντρώσεις του Cr σε λίγα φωσφορικά άλατα, ασβεστόλιθος και λιπάσματα είναι μεγαλύτερες από τις ήδη υπάρχουσες συγκεντρώσεις στο έδαφος. Επομένως, είναι απίθανο να υπάρξει μια μεγάλη συγκέντρωση αυτών των μετάλλων στο έδαφος, ως αποτέλεσμα λίπανσης, με τα περισσότερα λιπάσματα και γεωργικά απόβλητα.

b) Ατμοσφαιρική απόθεση

Τα μεγαλύτερα συνολικά ποσά του Cr που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από την ανθρώπινη δραστηριότητα προέρχονται από μεταλλουργικές βιομηχανίες υπό μορφή μορίων. Σημαντικές επίσης πηγές ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι η παραγωγή χάλυβα και η καύση του άνθρακα. Οι μεγάλες φυσικές εισροές του Cr στην ατμόσφαιρα είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι δασικές πυρκαγιές. Οι Nriagu και Pasyna το 1988, υπολόγισαν ότι η παγκόσμια εισροή του Cr από την ατμόσφαιρα στα εδάφη είναι μεταξύ 5,1 και $38 \cdot 10^3$ t χρόνο⁻¹. Η προσθήκη χρωμίου στα εδάφη οφείλεται στη ρίψη απόβλητων στο έδαφος. Πάντως, η κατανομή των μετάλλων που προέρχονται από τα απόβλητα είναι πιθανό να είναι λιγότερο ομοιόμορφη και πιο πυκνή από εκείνη που προέρχεται από την ατμόσφαιρα. Η απόθεση των μετάλλων από την ατμόσφαιρα γίνεται είτε με υγρή, είτε με ξηρή απόθεση. Τα μεγάλα μόρια κινούνται γρήγορα και αποτίθενται κοντά στην πηγή, που ασκεί σε μερικές περιπτώσεις καταστρεπτική επίδραση στα πλησιέστερα εδάφη, τα φυτά και τα ζώα.

Η απόθεση του χρωμίου είναι μικρότερη από 0,2 kg km⁻² χρόνο⁻¹ στις μακρινές περιοχές, ενώ στις αγροτικές είναι 0,5-5 kg km⁻² χρόνο⁻¹ και στις αστικές η απόθεση είναι μεταβλητή, αλλά γενικά μεγαλύτερη από 10 kg km⁻² χρόνο⁻¹.

(Nriagu et al.,1988)

c) Ιλύς βιολογικού καθαρισμού

Τα μέταλλα από τις φυσικές οικιακές και βιοχημικές πηγές συγκεντρώνονται στο οργανικό υπόλειμμα στις εργασίες επεξεργασίας λυμάτων. Τόσο το Cr(III) όσο και το Cr(VI) είναι δυνατό να βρίσκονται στα υδάτινα απόβλητα. Το Cr(VI) υπερισχύει στο ακατέργαστο υγρό από τις εργασίες επένδυσης μετάλλων.

Οι Nriagu & Pacyna (1988) υπολόγισαν ότι συγκέντρωση Cr $1,4-11 \cdot 10^3$ t προστίθεται στα εδάφη παγκοσμίως κάθε έτος, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ιλύος βιολογικού καθαρισμού. Το βάθος του ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από το βάθος στο οποίο η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού ενσωματώνεται στο έδαφος κατά τη διάρκεια της υγρής ιλύος.

d) Άλλες πηγές χρωμίου

Η μεγαλύτερη πηγή εισροής χρωμίου στα εδάφη είναι η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος. Η ιπτάμενη τέφρα είναι εμπλουτισμένη με Cr και έτσι τα εδάφη γύρω από τις γεννήτριες άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενδέχεται να εμπλουτιστούν ελαφρώς με Cr (Klein & Russel, 1973). Η αλόγιστη αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων τέφρας καυσίμων οδηγεί σε μεγάλη αύξηση των συγκεντρώσεων του Cr στο υπόγειο έδαφος. Παρόλο που το Cr της ιπτάμενης τέφρας αυξάνει αρκετά τη συγκέντρωση του Cr του εδάφους, δεν φαίνεται να προσλαμβάνεται από τα φυτά που αναπτύσσονται σε έδαφος που εφαρμόστηκε ιπτάμενη τέφρα. Οι εκπομπές του Cr στα απόβλητα από τα χυτήρια χρωμικών αλάτων επιφέρουν τις μεγάλες αυξήσεις του Cr στο έδαφος (Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας Καναδά, 1976; Hutchinson, 1981).

1.5.4. Χημική συμπεριφορά Cr στο έδαφος

Το χρώμιο μπορεί να υπάρξει με διάφορους αριθμούς οξειδωσης, αλλά οι συνήθεις και πιο σταθερές μορφές είναι το Cr(III) και το Cr(VI) με τις παρακάτω διαφορετικές χημικές ιδιότητες: το Cr(IV) υπάρχει ως ανιόν, με αποτέλεσμα να εκχυλίζεται με μεγαλύτερη ευκολία από τα μόρια εδάφους και τα ιζήματα και να θεωρείται ως η τοξικότερη μορφή Cr. 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 (Cr_2O_7) με τα CrO ως την κυρίαρχη μορφή σε τιμές $\text{pH} > 6$. Το τρισθενές χρώμιο, είναι λιγότερο ευκίνητο και προσροφάται από τα

κολλοειδή του εδάφους ισχυρότερα. Η διαλυτότητα του Cr(III) ελαττώνεται αν η τιμή του pH είναι πάνω από 4 και αν είναι πάνω από 5,5 λαμβάνει χώρα πλήρης κατακρήμνιση.



Εικόνα 8: Δείγμα κροκοΐτη, $PbCrO_4$ (ορυκτό εξασθενούς χρωμίου)

Όταν στο έδαφος επικρατεί το Cr(VI), οι Bartlett και Kimble (1976), υποστήριξαν ότι η ικανότητα προσρόφησης του είναι παρόμοια με αυτήν των ορθοφωσφορικών και το ανιόν παραμένει ευκίνητο μόνο εάν η συγκέντρωση του υπερβεί και τις προσροφητικές και τις αναγωγικές ικανότητες του εδάφους. Στην πραγματικότητα, η προσρόφηση του Cr(VI) σε ορισμένα εδάφη μπορεί να αντισταθμίσει την αναγωγή του (James & Bartlett, 1983).

1.5.5. Σχέσεις εδάφους-φυτού

Οι συγκεντρώσεις Cr στα φυτά, είναι μικρές στην πλειοψηφία των εδαφών. Οι συγκεντρώσεις στα φυλλώδη μέρη των φυτών δε σχετίζονται άμεσα με την ολική συγκέντρωση του Cr στο έδαφος. Συγκεντρώσεις που δεν είναι τοξικές στα φυτά είναι της τάξης του $0,23 \text{ mg Cr kg}^{-1}$. Εντούτοις, οι συγκεντρώσεις του Cr σε φυτά που αναπτύχθηκαν σε εδάφη που είχε εφαρμοστεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού που περιείχε υψηλά επίπεδα Cr είναι μόλις επάνω από το όριο (Mortvedt και Giordano, 1975; Chang *et al*, 1992), το οποίο αντανάκλα το σχηματισμό των πολύ σταθερών οργανικών συμπλοκών ή ιζημάτων με Cr(III).

Επικρατεί η άποψη ότι το Cr(VI) είναι πιο τοξικό από το Cr(III). Συγκεκριμένα, ο Skeffington και οι συνεργάτες του (1976), παρατήρησαν ότι το Cr(VI) εμπόδισε την αύξηση και των ριζών και των βλαστών των σποροφύτων κριθαριού σε

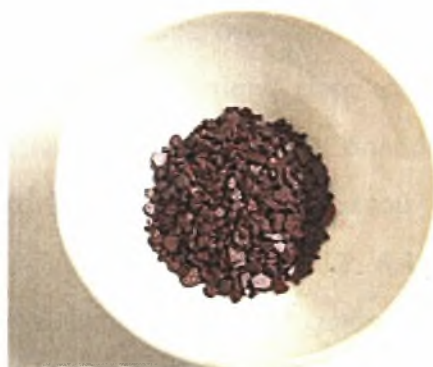
μεγαλύτερη έκταση από ότι η τρισθενής μορφή Cr(III), αν και διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη του χρωμίου με τη μορφή Cr(III) ήταν μεγαλύτερη από αυτή του Cr(VI) στις ρίζες. Μια εναλλακτική εξήγηση που δίνεται από τον McGrath (1982), υποστηρίζει ότι η αντιληπτή διαφορά στην τοξικότητα μεταξύ των δύο μορφών οφείλεται στη μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα του Cr(III) σε τιμές pH > 5. Με τη ρύθμιση των συνθηκών, ώστε να υπάρχει ισορροπία σε ίσες συγκεντρώσεις Cr (III) και Cr(VI) σε συνεχή ροή καλλιέργειας, αποδείχθηκε ότι και οι δύο μορφές ήταν τοξικές στα σπορόφυτα βρώμης, και η παρεμπόδιση αύξησης της ρίζας ήταν μεγαλύτερη με το Cr(III). Κατά συνέπεια, η τοξικότητα του Cr (III) είναι μικρή, εκτός από τα εξαιρετικά όξινα εδάφη (McGrath, 1982) και επομένως θεωρείται ως σχετικά μη τοξική, αλλά το Cr(VI) είναι πολύ τοξικό στα φυτά. Τα χρωμικά ανιόντα, εντούτοις, είναι περισσότερο διαθέσιμα σε υψηλές τιμές pH του εδάφους (Grove και Ellis, 1980) και η βελτίωση των εδαφών με χαμηλό ποσοστό οργανικής ουσίας ή αποβλήτων επιβαρυσμένων με Cr(VI) εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη μετατροπή του Cr(VI) στο λιγότερο τοξικό Cr(III) με την προσθήκη οργανικής ουσίας; μια διαδικασία που εμφανίζεται φυσικά στα περισσότερα εδάφη (Breeze, 1973; Bloomfield και Praden, 1980). Ανεξάρτητα από τη μορφή του Cr στην οποία τα φυτά εκτίθενται, το μεγαλύτερο μέρος του Cr που προσλαμβάνεται παραμένει στον ιστό της ρίζας.

1.5.6. Εξασθενές χρώμιο Cr (VI)

Το Cr(VI), ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες (όπως π.χ. Fe(II), SO₂,) και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Τελείως χαρακτηριστική είναι αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο CrO(O₂)₂. Το CrO(O₂)₂ διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα, αλλά μπορεί να εκχυλιστεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού CrO(O₂)₂ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των

διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα.

Άλλη ένωση του Cr(VI) είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, CrO₃) το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το CrO₃ είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους. Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr(VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO₂Cl₂) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C, πυκνότητα 1,91 g/mL και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl.



Εικόνα 9: Εξασθενές χρώμιο

1.5.6.1. Εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον

a) Επίπεδα

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στο 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1 µg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο.

b) Νομοθετικά όρια

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί με την Οδηγία 98/83/EC ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 µg/L. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

c) Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, δηλαδή η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

d) Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 µg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 µg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο. Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής

κοιλότητας. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI).

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.

1.5.7. Χρώμιο (VI) και Χρώμιο (III)

Το χρώμιο(VI) είναι η πιο σταθερή μορφή σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Εντούτοις, το Cr(VI), με το υψηλό αναγωγικό δυναμικό του, είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, και παρουσία της οργανικής ουσίας του εδάφους το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) (Cary et al., 1977; Grove και Ellis, 1980; Bartlett και Kimble, 1976; Bartlett και James, 1988).

Η αναγωγή είναι ταχύτερη στα όξινα από τα αλκαλικά εδάφη (Cary et al., 1977; Bloomfield και Pruden, 1980). Κατά συνέπεια στην πλειοψηφία των εδαφών, η σχετικά αδιάλυτη και λιγότερο η ευκίνητη μορφή του Cr(III) κυριαρχεί και εμφανίζεται με τη μορφή αδιάλυτων υδροξειδίων και οξειδίων (Cary et al., 1977; Grove και Ellis, 1980; Smith et al., 1989). Οι Cary et al. (1977), παρατήρησαν ότι η προσθήκη διαλυτού χρωμίου στο έδαφος είτε ως Cr(VI) είτε ως Cr(III) οδήγησε σε μορφές που ήταν αδιάλυτες και μη διαθέσιμες στα φυτά. Η αναγωγή του Cr(VI)

δημιούργησε στοιχειακό χρώμιο στο έδαφος διότι τα ένυδρα οξειδία του Cr(III) συμπλοκοποιούνται με τα διαλυτά οργανικά οξέα (π.χ. κιτρικό οξύ, DTP A, φουλβικά οξέα και εδαφικά εκχυλίσματα της υδατοδιαλυτής οργανικής ουσίας) διατηρώντας μικρά ποσά του τρισθενούς Cr, σε διαλυτή μορφή (James και Bartlett, 1983).

1.5.8 Μετασηματισμός του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και αντιστρόφως

Η μετατροπή ενός υλικού από μια ιοντική μορφή σε μια άλλη, είναι μια «δυνατή και αναμενόμενη» μετατροπή που όμως, για να συμβεί πρέπει να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες, που ευνοούν τη μετατροπή αυτή.

Για να γίνει η μετατροπή είναι αναγκαίο να υπάρχει μια ιοντική μορφή του χρωμίου σε επαρκείς ποσότητες και σε δεδομένο περιβάλλον. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα μετατροπής του.

Στην χημεία καμιά μετατροπή δε γίνεται σε απόλυτο βαθμό (100% μετατροπή). (Αθ. Παντέλογλου, 2007)

Στον αέρα ο χρόνος ημιζωής του εξασθενούς χρωμίου είναι της τάξης των 16 ωρών έως και 5 ημέρες. Τέτοιοι χρόνοι επαρκούν για να γίνει πρόσληψη του ρυπαντή από την αναπνευστική οδό τόσο των εργαζομένων στους χώρους παραγωγής όσο και τους εργαζομένους της δεύτερης βάρδιας. Ακόμη επαρκεί για να το εισπνεύσουν εργαζόμενοι γειτονικών εργοστασίων και επιπλέον αν τις ημέρες εκείνες φυσούν άνεμοι διασπείρεται και σε ευρύτερες περιοχές όπου τελικά και καθιζάνει.

Στην υδατική φάση οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι αδιάλυτες στο νερό ενώ του εξασθενούς διαλυτές. Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στην υδατική φάση είναι δυνατή υπό προϋποθέσεις : να συνυπάρχει με άλλες διαλυτές ουσίες και κυρίως οργανικές ενώσεις που οξειδώνονται εύκολα, καθώς το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές.

Ο χρόνος ημιζωής του εξασθενούς χρωμίου στα νερά είναι από 4 μέχρι 190 μέρες υπεραρκετός για να μπορέσει να διαδοθεί, να διασπαρθεί και να μολύνει μεγάλες περιοχές. (Αθ. Παντέλογλου, 2007)

Για τον λόγο αυτό τα υπόγεια νερά, στον υδροφόρο ορίζοντα παθαίνουν ιδιαίτερη ζημιά. Στην περίπτωση ρυπασμένων υπόγειων υδροφόρων οριζόντων ακόμη και από τρισθενές χρώμιο, όταν γίνεται άντληση για παροχή πόσιμου νερού,

τα νερά επειδή υπόκεινται σε χλωρίωση για να γίνουν μικροβιολογικά ασφαλή, τότε το τρισθενές χρώμιο μετατρέπεται σε εξασθενές με πολύ μεγάλη ευκολία. Για να γίνουν τέτοια νερά ασφαλή και χρήσιμα για πόση, πρέπει πρώτα να γίνει απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου, πριν την χλωρίωση τους.

Όσο αφορά τα εδάφη που είναι πλούσια σε οργανική ύλη, καλά αεριζόμενα και αφράτα, είναι τα εδάφη που ευνοούν τη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στις επιφανειακές στρώσεις του εδάφους. Επίσης όξινα εδάφη ευνοούν τη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές ενώ τα αλκαλικά εδάφη σταθεροποιούν το εξασθενές χρώμιο. (Αθ. Παντέλογλου, 2007)

1.6 Αρχές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται. Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες).
- Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα , αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να

επιτευχθεί, είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

1.6.1. Προσδιορισμός του Cr_3^+ και του Cr_6^+ με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Cr έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας.



Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο

Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου (HCL), Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε καθορίστηκε από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.



Luxima Lamp with Intensifier - Adapter Cable for use with Models SIMAA 6000, 5100 (PC), 4110 ZL, 4100, 4100 ZL, 3300, 2100 and 1100(B)

Εικόνα 11: Λυχνία Κοίλης Καθόδου

1.7 Σιτάρι



Εικόνα 12: Φυτό σιταριού

1.7.1. Εισαγωγή

Το σιτάρι είναι ένα δημητριακό που ανήκει στο γένος *Triticum* της οικογένειας Gramineae. Είναι βασική τροφή του ανθρώπου και κατέχει σημαντικό ποσοστό του παγκόσμιου εμπορίου. Είναι επίσης η πιο διαδεδομένη καλλιέργεια από όλα τα δημητριακά, η οποία ξεκίνησε την Νεολιθική εποχή. Το σιτάρι ήταν ένα από τα πρώτα φυτά που εξημερώθηκαν από τον άνθρωπο. Η καλλιέργεια σιταριού για την παραγωγή ψωμιού είναι γνωστό ότι γινόταν στη κοιλάδα του Νείλου από το 5000 π.χ, και εξαπλώθηκε αργότερα και σε άλλες περιοχές (π.χ. στις κοιλάδες του Ινδού και του Ευφράτη ποταμού το 4000 π.χ.). Από τη στιγμή που ξεκίνησε η καλλιέργεια του σιταριού, αποτέλεσε την κύρια πρώτη ύλη για την κατασκευή ψωμιού στην Ευρώπη και στη Μέση Ανατολή.

1.7.2. Μορφολογία

Τα είδη του γένους *Triticum* χαρακτηρίζονται από σταχύδια τα οποία είναι τοποθετημένα σε επίπεδη διάταξη στον άξονα της ταξιανθίας. Το φυτό είναι ένα μέσου ύψους ετήσιο ή χειμερινό δημητριακό με επίπεδα φύλλα και στάχυ. Το συνολικό ύψος του φυτού (συμπεριλαμβανομένου και της ταξιανθίας) ποικίλει από 60-155 εκ. αλλά μπορεί να είναι και πιο κοντό σε ξηρές περιοχές. Οι ταξιανθίες είναι μονήρης με 1-5 άμισχα άνθη. Μπορεί επίσης να έχουν ενώσεις ή κανάλια. Τα λέπυρα έχουν σχήμα καρίνας και φέρουν 3 ή 4 νεύρα που σχηματίζουν μεταξύ του οξείες ή αμβλείες γωνίες. Ο χιτώνας έχει και αυτός σχήμα καρίνας ή είναι

στρογγυλεμένος στη ράχη του και φέρει πολλά νεύρα τα οποία καταλήγουν σε ένα άγανο.

Ο βλαστός του ώριμου σιταριού είναι κούφιος, αποτελείται από ενωμένους κυλίνδρους και έχει 3-6 μεσογονάτια διαστήματα και γόνατα. Το μήκος των μεσογονατίων διαστημάτων αυξάνει από τη βάση προς τη κορυφή. Το υψηλότερο μεσογονάτιο διάστημα φέρει την ταξιανθία. Ο βλαστός των περισσότερων ποικιλιών είναι κούφιος στα μεσογονάτια διαστήματα και συμπαγής στα γόνατα. Ο βλαστός είναι λευκός προς το κίτρινο και μοβ σε μερικές ποικιλίες. Είναι συνήθως πιο ευδιάκριτο στο ποδίσκο αλλά και πολλές φορές και στους κολεούς των κάτω φύλλων. Τα αδέρφια (παράλληλοι βλαστοί) αναπτύσσονται από μασαλιαίους οφθαλμούς που είναι ενωμένοι με το σταυρό κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Ο δεύτερος ή τρίτος οφθαλμός και μερικές φορές ο τέταρτος και ο πέμπτος εξελίσσονται σε αδέρφια (σύνολο 3 βλαστοί / φυτό) όταν το σιτάρι καλλιεργείται στον αγρό. Δευτερεύοντες βλαστοί μπορούν να δημιουργηθούν αργότερα από τα αδέρφια και ένα φυτό με αρκετό χώρο μπορεί να φτάσει να έχει 30-100 βλαστούς. Παρόλο που οι ποικιλίες διαφέρουν πολύ μεταξύ τους ο λεπτός σπόρος, η περίσσεια υγρασίας και το γόνιμο έδαφος ευνοούν το αδελφωμα.

Τα φύλλα του σιταριού αποτελούνται από τον κολεό, τη λεπίδα, το γλωσσίδιο και το ωτίδιο. Οι κολεοί των φύλλων συνήθως περιβάλλουν τα 2/3 του βλαστού και έχουν χρώμα άσπρο ή μοβ. Οι λεπίδες των άσπρων ποικιλιών ποικίλουν σημαντικά σε διαστάσεις, σε απόχρωση του πράσινου χρώματος και στη γωνία έκφυσης από το βλαστό. Καθώς το φυτό ωριμάζει οι λεπίδες στεγνώνουν και συνήθως σπάζουν. Οι λεπίδες μπορεί να είναι χνουδωτές ή λείες. Το χρώμα ποικίλει ανάλογα με την κατάσταση του φυτού και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την εδαφική υγρασία, και τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους. Το γλωσσίδιο, το οποίο εκφύεται από την ένωση του κολεού και της λεπίδας αγκαλιάζει το βλαστό. Είναι μια λεπτή άχρωμη μεμβρανώδης κατασκευή με ακανόνιστο άκρο και περιφερειακά φέρει τρίχες.

Το σιτάρι έχει 5-7 εμβρυακές ρίζες που λειτουργούν καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του φυτού. Οι κανονικές ρίζες εκφύονται από τα γόνατα του κυρίως βλαστού ή από τις διακλαδώσεις του, κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Τα αδέρφια αναπτύσσουν και αυτά τις δικές τους ρίζες. Το πλήρους ανάπτυξης ριζικό

του σύστημα συνήθως φτάνει σε βάθος 15-25 εκ.. Τα χειμερινά σιτηρά συνήθως έχουν πιο αναπτυγμένο ριζικό σύστημα από τα εαρινά σιτηρά. Η ανάπτυξη του ριζικού συστήματος επηρεάζεται επίσης από την δομή, τη γονιμότητα και την υγρασία του εδάφους.

Η ταξιανθία του σιταριού αποτελείται από ένα στάχυ στην άκρη του φυτού με μήκος 75-100 mm. Τα σταχύδια μπορεί να είναι τοποθετημένα παράλληλα ή σε γωνία με το επίπεδο του στάχυ. Έχουν σχήμα ατρακτοειδές, επίμηκες, ροπαλοειδές ή ελλειπτικό. Τα σταχύδια επίσης μπορεί να είναι αραιά, μέσου πυκνότητας ή και πυκνά τοποθετημένα επάνω στην ταξιανθία. Κάθε στάχης φέρει 10-30 σταχύδια, τα οποία είναι τοποθετημένα σε αντικριστές σειρές. Η πλευρά που αντικρίζει το σταχύδιο είναι επίπεδη ή κοίλη. Τα σταχύδια μπορεί να φέρουν ή να μη φέρουν άγανα. Το άγανο είναι η κατάληξη του χιτώνα σε όλες τις ποικιλίες που φέρουν άγανα. Το σταχύδιο αποτελείται από 1-5 άνθη ή ανθύλλια που είναι τοποθετημένα αντικριστά στον άξονα της ταξιανθίας. Το ανθύλλιο αποτελείται από το χιτώνα και τη λεπίδα η οποία περιβάλλει τα όργανα γονιμοποίησης (τρεις στήμονες και μία μονή ωοθήκη). Ο χιτώνας με σχήμα καρίνας ή στρογγυλεμένος στη ράχη φέρει συνήθως το άγανο. Η λεπίδα που βρίσκεται συνήθως απέναντι από το χιτώνα είναι μεμβρανώδης και δεν φέρει άγανο. Φέρει επίσης δύο καρίνες με αναδιπλωμένα περιθώρια.

Το σιτάρι είναι ένας ξηρός μονός καρπός ή καρύοψη. Οι σπόροι διαφέρουν σε μέγεθος, χρώμα, υφή και σε πολλά άλλα χαρακτηριστικά. Ο σπόρος έχει περίπου το σχήμα του αυγού και ποικίλει από 4-10mm σε μήκος, ανάλογα με τη ποικιλία, την θέση στη ταξιανθία και στο σταχύδιο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Ένας καλά αναπτυγμένος καρπός είναι ελαφρώς καμπυλωτός στη κοιλιακή χώρα, εκτός από τη βάση του περιβλήματος του καρπού (περικάρπιο) όπου και φέρει ρυτίδες (από κάτω βρίσκεται το έμβρυο). Στην πάνω πλευρά ο σπόρος έχει μία αυλάκωση ανάμεσα στους δύο λοβούς, η οποία επεκτείνεται προς το κέντρο στις περισσότερες από τις καλλιεργούμενες ποικιλίες. Στη κορυφή του σπόρου υπάρχει μία βούρτσα που αποτελείται από πολλές τρίχες. Το χρώμα του σπόρου είναι συνήθως κόκκινο ή άσπρο. Το κόκκινο χρώμα του σιταριού προέρχεται από το υλικό του περικαρπίου, αλλά επηρεάζεται και από την υφή του ενδοσπερμίου και την φύση του περικαρπίου. Οι σπόροι ανάλογα με την υφή τους διακρίνονται σε

σκληρούς, ημίσκληρους και μαλακούς. Ένας σπόρος με κανονική ανάπτυξη έχει μαλακό και μέσης περιεκτικότητας σε άμυλο ενδοσπέρμιο. Ο ιστός του περικαρπίου σχηματίζει ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα γύρω από το σπόρο. Το υπόλοιπο μέρος του σπόρου αποτελείται από το ενδοσπέρμιο και το έμβρυο.



Εικόνα 13: Σταχίδια σιταριού

1.7.3. Βιολογικός κύκλος

Ο βιολογικός κύκλος του σιταριού έχει τα παρακάτω στάδια: Βλάστηση, εμφάνιση φυταρίου και δημιουργία φύλλων, αδελφωμα, διαφοροποίηση στάχυ, ανάπτυξη στάχυ και βλαστού, έκπτυξη στάχυ και άνθηση, γέμισμα σπόρου και ωρίμανση.

1.7.4. Οικολογικές συνθήκες

Το σιτάρι προσαρμόζεται σε μεγάλη ποικιλία οικολογικών συνθηκών. Η ελάχιστη θερμοκρασία βλάστησης είναι 3-4 °C, ενώ η άριστη θερμοκρασία βλάστησης είναι 20-22 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η βλάστηση είναι ακανόνιστη ενώ σε 35 °C καταστρέφεται το ενδοσπέρμιο. Αν και έχουν αναφερθεί ανθεκτικές ποικιλίες σιταριού που μπορούν να αντέξουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, για τις περισσότερες ποικιλίες, θερμοκρασίες -20 °C είναι επικίνδυνες. Οι ανοιξιάτικοι τύποι σιταριού είναι πολύ πιο ευαίσθητοι και συνήθως υφίστανται ζημιές, όταν η θερμοκρασία πέσει στους -10 °C. Ιδιαίτερη σημασία έχει η θερμοκρασία που επικρατεί στο βάθος όπου βρίσκεται ο σταυρός. Το σιτάρι καλλιεργείται σε περιοχές όπου η ετήσια βροχόπτωση κυμαίνεται από 250-1750 mm.

Σε αντίθετα με τα υπόλοιπα σιτηρά, το σιτάρι και ειδικά το μαλακό είναι απαιτητικό σε γονιμότητα εδάφους. Υψηλές και σταθερές αποδόσεις δίνει σε γόνιμα ιλυοπηλώδη ή αργιλλοπηλώδη που διατηρούνται υγρά και είναι καθαρά από ζιζάνια. Τα όξινα ή ξεπλυμένα εδάφη θεωρούνται ακατάλληλα για το σιτάρι. Η περιεκτικότητα ενός σιταριού σε πρωτεΐνη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι των οποίων είναι το κλίμα, το έδαφος και η ποικιλία. Επίσης και η λίπανση έχει ευεργετικές ιδιότητες στην περιεκτικότητά του σε πρωτεΐνη. Έρευνες έχουν δείξει ότι η αζωτούχος λίπανση αυξάνει την περιεκτικότητα.

1.7.5. Εχθροί και Ασθένειες

Οι κυριότερες ασθένειες του σιταριού είναι η βακτηριλίωση, η καφέ σκωρίαση, η μαύρη σκωρίαση, η κίτρινη σκωρίαση, οι δαυλίτες, η σεπτορίαση, η σήψη λευκών σταχέων, το ωίδιο των σιτηρών, η κίτρινη κηλίδωση των φύλλων και η ξηρή σηψιρριζία και οι κυριότεροι εχθροί είναι οι αφίδες, ο θρίπας των σιτηρών, τα σιδηροσκούληκα, ο ζάμπρος των σιτηρών και οι νηματώδεις που προκαλούν κύστεις.

1.8 Σπανάκι



Εικόνα 14: Φυτό σπανακιού

1.8.1 Εισαγωγή

Το σπανάκι ανήκει στη τάξη Καρυοφυλλώδη και στην οικογένεια των Χηνοποδιοειδών (Chenopodiaceae). Καλλιεργείται κυρίως στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, ενώ η καταγωγή του είναι από την Ασία. Ανήκει στα πράσινα,

φυλλώδη λαχανικά με πολλές θρεπτικές ουσίες και λίγες θερμίδες. Είναι μονοετές ή διετές φυτό και καλλιεργείται για τα παχιά τριγωνικά φύλλα του. Υπάρχουν αρκετές ποικιλίες σπανακιού. Στην Ελλάδα οι πιο γνωστές είναι το κοινό σπανάκι, η πριγκίπισσα Τζουλιάνα, το κοντό σπανάκι και το πλατύφυλλο Άργους. Έχουν αναπτυχθεί και κάποια υβρίδια για μεγαλύτερη παραγωγή. Το σπανάκι έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο, σε βιταμίνες A, C, E και K, σε χλωροφύλλη, άλατα ιωδίου και σαπωνίνες. Είναι πολύ καλό για την σωστή λειτουργία του εντέρου και κατά της αναιμίας.

1.8.2. Μορφολογία

Το ύψος του φυτού φτάνει μέχρι τα 30 εκατ.. Έχει ρίζα μικρή, θυσαννώδη και τα φύλλα βγαίνουν αμέσως μετά το χώμα σαν ροζέτα.

Ο βλαστός αναπτύσσεται εντονότερα όταν η διάρκεια της ημέρας είναι μεγάλη και η θερμοκρασία υψηλή και φέρει πάνω του μία ταξιανθία με μικρά άνθη, τα οποία γονιμοποιούνται σταυρωτά με τη βοήθεια του ανέμου. Ο καρπός του σπανακιού είναι ένα πολύ μικρό μονόσπερμο καρύδι που μερικές φορές φέρει αγκαθωτό περίβλημα.

Τα φύλλα του σπανακιού είναι απλά, ωσειδή με τριγωνική βάση, κατ'εναλλαγή, με πολύ μεταβλητό μέγεθος από περίπου 20-30 εκατ., με μεγαλύτερα φύλλα στη βάση του φυτού και μικρά φύλλα ψηλά στο στέλεχος. Ως προς την υφή των φύλλων, το σπανάκι χαρακτηρίζεται ως σαβόι (με ζαρωμένο φύλλο), ημι-σαβόι ή επίπεδο και η υφή επιλέγεται μαζί με το σχήμα του φύλλου. Η υφή του φύλλου μεταβάλλεται ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης. Στο σπανάκι, υπάρχει ποικιλία στο χρώμα και αυτό μπορεί να επιλεγεί ανάλογα με τον τρόπο χρήσης και κατανάλωσης του. Συνήθως προτιμάται το σκούρο πράσινο χρώμα φύλλου. Το σκουρότερο χρώμα επίσης αποδίδεται σε υψηλότερη θρεπτικά αξία. Τα λουλούδια του σπανακιού είναι δυσδιάκριτα, κίτρινου-πράσινου χρώματος με διάμετρο 3-4 mm.

1.8.3. Καλλιέργεια

Το σπανάκι είναι χειμωνιάτικο φυτό, ταχύτατης βλάστησης. Η σπορά του γίνεται από το φθινόπωρο ως την άνοιξη διαδοχικά, για να υπάρχει συνέχεια συγκομιδή. Ο σπόρος ρίχνεται συνήθως «στα πεταχτά» ή οργανωμένα σε σειρές. «Στα πεταχτά» ο σπόρος ρίχνεται και σκεπάζεται σε βάθος 1,5-2,5 εκατ. Μετά τη

σπορά ακολουθεί βοτάνισμα για καταστροφή ζιζανίων και σπάνια ποτίσματα (συνήθως την άνοιξη). Η συγκομιδή των φυτών αρχίζει μόλις αποκτήσουν 4-6 φύλλα, οπότε γίνεται και το αραιώμα. Σε σειρές: σε κάθε σειρά, βάζουμε 3 με 4 σπόρους. Το βάθος σποράς πρέπει να είναι περίπου 1 εκατ. Ο κάθε σειρά θα πρέπει να απέχει 30 με 40 εκατ. Οι σπόροι, ανάλογα με την ποικιλία και τη θερμοκρασία του εδάφους, βλασταίνουν σε 6 με 21 ημέρες και ωριμάζουν 40-50 ημέρες μετά την σπορά.

1.8.4. Οικολογικές απαιτήσεις

Το σπανάκι προτιμά περιοχές που έχουν δροσερή και υγρή άνοιξη, ξηρά και δροσερά καλοκαίρια (οι θερμοκρασίες δεν πρέπει να υπερβαίνουν συνήθως τους 24 °C) και σχετικά ξηρό φθινόπωρο για τη συγκομιδή. Ο καλοκαιρινός καιρός, όπου η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 28 °C, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της επικονίασης και της πρώιμης ανάπτυξης του σπόρου, μπορεί να μειώσει δραματικά τους ρυθμούς φυτρώματος, το μέγεθος του σπόρου και τις αποδόσεις. Επάνω από τους -8°C, οι καταστροφές είναι συνήθως ελάχιστες. Κάτω από τους -9 με -10 °C, οι καταστροφές μπορεί να είναι σοβαρές και μπορεί να χαθεί η σοδειά. Στο πεδίο θερμοκρασιών -8 με -10 °C, οι καταστροφές είναι μεταβλητές και επιτρέπουν την επιλογή των λιγότερο κατεστραμμένων φυτών.

Το σπανάκι, που καλλιεργείται για σπόρο, μπορεί να φυτευτεί σε μια ποικιλία εδαφών, αλλά τα εδάφη πρέπει να είναι καλά αποστραγγισμένα για να αποφεύγονται τα προβλήματα σήψης της ρίζας. Το pH του εδάφους πρέπει να διατηρείται επάνω από το 6, καθώς το σπανάκι είναι ευαίσθητο στα όξινα εδάφη. Στις καλλιέργειες για σπόρο, η ποσότητα του διαθέσιμου αζώτου δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή, για να αποφύγουμε την υπερβολική βλαστική ανάπτυξη, πριν από το σκίρτημα, καθώς αυτό ευνοεί τη συγκέντρωση μάζας του φυτού, κατά τη διάρκεια της παραγωγής του σπόρου. Καλοδιατηρημένα εδάφη, με υψηλή περιεκτικότητα σε μαυρόχρωμα (χούμος) και μικροβιακούς πληθυσμούς παρέχουν τα αναγκαία θρεπτικά συστατικά και το νερό για την μακρά εποχή παραγωγής του σπόρου. Το σπανάκι είναι κάπως ανεκτικό στην αλμυρότητα και πολύ ανεκτικό στα αλκαλικά εδάφη, αν και μπορεί να χρειαστούν εφαρμογές φυλλώδους λιπάσματος σε αλκαλικά εδάφη, για να εξουδετερωθεί η μείωση της διαθεσιμότητας πολύ

μικρών (micro) θρεπτικών συστατικών, όπως το μαγνήσιο, σε εδάφη με υψηλό pH. (<http://scienceingreece.blogspot.com/>). Στις καλλιέργειες που καλλιεργούνται για κατανάλωση η ανάγκη για άζωτο είναι μεγάλη, για να αναπτύξουν πλούσιο φύλλωμα και βαθύ πράσινο χρώμα. Η συνηθισμένη λίπανση είναι 2-3 τόνους κοπριά στο στρέμμα πριν τη σπορά. Αν η κοπριά δεν είναι αρκετή, συνοδεύεται από χημικά λιπάσματα (25-30 κιλά θειική αμμωνία, 30-40 κιλά υπερφοσφορικό και 15-20 κιλά καλιούχο στο στρέμμα).

1.8.5. Εχθροί και Ασθένειες

Οι κυριότεροι εχθροί του σπανακιού είναι αφίδες λαχανικών, οι κάμπιες των λεπιδόπτερων *Pieris brassicae* και το πράσινο σκουλήκι και οι κυριότερες ασθένειες είναι ο περονόσπορος, η ανθράκωση, η κηλίδωση των φύλλων, η βερτισιλλίωση και το μωσαικό.

Κεφάλαιο 2^ο : Υλικά & Μέθοδοι

2.1 Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του πειραμάτων θερμοκηπίου συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που βρίσκεται στο Βελεστίνο.

2.2 Υλικά προσρόφησης

2.2.1 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα ήταν της εταιρείας Argilometalic Lot. Ο τύπος του ζεόλιθου ήταν κλινοπτινόλιθος, ο οποίος είχε χρώμα γκρι-γαλάζιο.

Στον πίνακα 4 δίνονται τα χαρακτηριστικά του Ζεόλιθου.

Ζεόλιθος								
pH	Cond.	Ca 10 ⁻⁴	Mg 10 ⁻⁴	Al 10 ⁻⁴	K	Na 10 ⁻⁴	Si 10 ⁻⁴	Hardness
7,53	293	8,4	2,78	1,1	4 *10 ⁻⁵	5	33,6	112

2.2.2 Μπετονίτης

Ο μπετονίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Argilometalic Lot.

Στο πίνακα 5 δίνονται τα χαρακτηριστικά του Μπετονίτη.

Μπετονίτης			
CEC (meq/100g)	Exchangeable Na (meq/100g)	Exchangeable K (meq/100g)	pH
0,6	2,56	0,64	8,2

2.2.3 Γκαιτίτης

Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα Fe^{3+}

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

A) 1M νιτρικού σιδήρου, το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένα δρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπασταγμένο νερό.

B) 5M KOH

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας 1 λίτρου και στη συνέχεια προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα B. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό, μέχρι την συμπλήρωση του 1 λίτρου και αφήνεται στους 70°C για 60 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου, το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

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

2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)

Για την παρασκευή του συστήματος I αρχικά ζυγίστηκαν 20 gr ζεόλιθου, τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70°C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για 3 ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό δείγμα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο.

2.1.4 Σύστημα II

Για την παρασκευή του συστήματος II, αρχικά προστίθεται σε φιάλη 1 λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90ml KOH και συμπληρώνουμε με δισαπασταγμένο νερό, μέχρι τη

συμπλήρωση 1 λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια, αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20 gr ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για 2 ημέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες 2 μέρες στους 40 °C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.3. Διαδικασία πειράματος

2.3.1 Περιοχή Μελέτης

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε τις περιόδους Μάιο - Ιούνιο 2010 στο θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



Εικόνα 15: Σχολή Γεωπονικών Επιστημών Π.Θ.



Εικόνα 16: Θερμοκήπιο Π.Θ.

2.3.2. Πείραμα

Ο κύκλος πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο. Χρησιμοποιήθηκε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που βρίσκεται στο Βελεστίνο.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις και είχε σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των εδαφοβελτιωτικών στην κατακράτηση του εξασθενούς χρωμίου και την παρεμπόδιση μεταφοράς του στις καλλιέργειες του σιταριού και του σπανακιού.

Το πειραματικό μέρος περιελάμβανε:

- Έναν τύπο εδάφους
- Δύο καλλιέργειες (σιτάρι, σπανάκι)
- Μια δόση εξασθενούς χρωμίου

- Πέντε εδαφοβελτιωτικά
- Τρεις επαναλήψεις

Τα εδαφοβελτιωτικά που προστέθηκαν ήταν :

1. Ο ζεόλιθος (Z) - 1g/Kg εδάφους
2. Ο μπεντονίτης (B) - 1g/Kg εδάφους
3. Ο γκαιτίτης (G) - 0,2g/Kg εδάφους
4. Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιτίτης I (Z-GR ή Z-G-I) - 0,2g/Kg εδάφους
5. Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιτίτης II (Z-GY ή Z-G-II) - 0,2g/Kg εδάφους

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ 25 – 35°C.

2.3.3. Θερμοκήπιο

Η εφαρμογή του εξασθενούς χρωμίου και η ενσωμάτωση των υλικών έγινε στις 6/5/2010. Η σπορά στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε στις 10/5/2010 σε φυτοδοχεία τα οποία περιείχαν περίπου 1Kg έδαφος. Ο τύπος του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα φυτοδοχεία ήταν ο ίδιος. Το βάθος σποράς των σπόρων των φυτών ήταν επιφανειακό, περίπου 5 εκατ. Τα φυτά αρδεύονταν κανονικά, ενώ τοποθετήθηκαν ειδικοί δίσκοι στο κάτω μέρος των φυτοδοχείων για την διατήρηση των απαραίτητων συνθηκών υγρασίας. Η κοπή πραγματοποιήθηκε στις 28/6/10 για το σιτάρι και στις 30/6/10 για το σπανάκι. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 84 επεμβάσεις από τις οποίες στις 36 έγινε η προσθήκη εδαφοβελτιωτικού. Στη συνέχεια μετρήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών: ύψος υπέργειου μέρους (2 μετρήσεις) και το ξηρό βάρος φυτού. Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο φαίνεται στους πίνακες 1 & 2 (Παράρτημα).

2.4 Προσδιορισμός ολικών ποσοτήτων χρωμίου

Εκχύλιση Βαρέων Μετάλλων που είναι διαλυτά σε βασιλικό Νερό (Aqua Regia) (Μίγμα HCl – HNO₃ σε αναλογία 3:1) (ISO/DIS 11466)

Αντιδραστήρια

- ❖ απεσταγμένο νερό
- ❖ HNO₃ περιεκτικότητας 12,5 % κ.ο.

Για την αποφυγή πιθανών αναλυτικών σφαλμάτων σε όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιείται το αντίστοιχο τυφλό δείγμα.

Όργανα – Σκεύη

Τα όργανα και σκεύη που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

- ❖ Μύλος άλεσης
- ❖ Κόσκινο διαμέτρου 0,150 mm
- ❖ Κλειστό σύστημα πέψης με ελεγχόμενο σύστημα βρασμού και σύστημα επαναροής, οκτώ θέσεων
- ❖ Χωνί διήθησης
- ❖ Ογκομετρικές φιάλες
- ❖ Διηθητικά χαρτιά Whatman No 40

Μέθοδος

Ζυγίζονται $3 \pm 0,001 \text{ gr}$ εδαφικού δείγματος και τοποθετούνται μέσα σε ειδικούς σωλήνες πέψης σχήματος U. Προστίθενται 21mL διαλύματος π. HCl και 7mL π. HNO₃. Οι σωλήνες παραμένουν σε ηρεμία στο ειδικό στατό τους και πάνω στην πλάκα θέρμανσης της συσκευής πέψης για 16 ώρες. Πάνω από τους αποστακτήρες προσαρμόζονται οι παγίδες (ειδικοί σωλήνες στο πάνω μέρος των αποστακτήρων, για τη δέσμευση ποσοτήτων βαρέων μετάλλων, που κατά την πέψη παρασύρονται από τον ατμό) οι οποίες περιέχουν διάλυμα HNO₃ 12,5 %.



Εικόνα 17: Συσκευή πέψης

Με ειδική ρύθμιση η θερμοκρασία της πέψης σταθεροποιείται στους 160-180 °C. Ο χρόνος πέψης είναι 2 ώρες και 20 λεπτά. Μετά το τέλος του χρόνου αυτού, οι σωλήνες πέψης παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 30

περίπου λεπτά. Κατόπιν, μέσω των αποστακτήρων, μεταγγίζεται το περιεχόμενο των παγίδων μέσα στους σωλήνες πέψης. Με τον τρόπο αυτό παρασύρονται στο χώρο των σωλήνων μικροποσότητες βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο χώρο των αποστακτήρων.

Στη συνέχεια, ακολουθείται διήθηση του περιεχομένου του κάθε σωλήνα με φίλτρο Whatman και χωνί διήθησης διαμέτρου 110 mm, το οποίο τοποθετείται πάνω σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Γίνεται διήθηση αρχικά του περιεχομένου του σωλήνα και στην συνέχεια προστίθενται στο σωλήνα πολλές φορές μικροποσότητες διαλύματος HNO_3 12,5%, για να ξεπλυθούν όσο το δυνατό πιο καλά οι σωλήνες πέψης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι το HNO_3 που παραλαμβάνεται να είναι διαυγές, χωρίς να ξεπεραστεί ο όγκος των 100 mL. Το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταγγίζεται ποσοτικά σε πλαστική φιάλη των 100 mL ή σε πλαστικό δοχείο από πολυπροπυλένιο και ακολουθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

2.5 Προσδιορισμός ανταλλάξιμου εξασθενούς χρωμίου σε δείγματα εδαφών

Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis



Εικόνα 18: Συσκευή Ατομικής Απορρόφησης

Αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) συγκέντρωσης 0,01M
- Αντιδραστήριο διφαινυλοκαρβαζιδίου
- Διάλυμα I παρακαταθήκης Cr_6^+ συγκέντρωσης 50 ppm

- Διάλυμα II παρακαταθήκης Cr_6^+ συγκέντρωσης 5 ppm

Μέθοδος

Ζυγίζονται 3 gr αεροξηρανθέντος εδάφους και εκχυλίζονται με 25 ml KH_2PO_4 . Ακολουθεί ανακίνηση για 24 ώρες, φυγοκέντρηση στις 2500 στροφές/λεπτό για 15 λεπτά και διήθηση. Στην συνέχεια σε φιαλίδια τύπου Falcon μεταφέρονται 8 ml από κάθε διάλυμα και 1 ml από το αντιδραστήριο ανάπτυξης χρώματος, διφαινυλοκαρβαζίδιο. Τα δείγματα αφήνονται για 20 λεπτά και μετά γίνεται η μέτρηση τους με την χρήση Φασματοφωτόμετρου UV-Vis σε μήκος κύματος 540 nm.

2.6. Προσδιορισμός ολικού χρωμίου στα φυτά

Προετοιμασία των φυτικών δειγμάτων για ανάλυση

Διακρίνονται τα εξής στάδια:

- Πλύσιμο δειγμάτων
- Ξήρανση δειγμάτων
- Άλεση δειγμάτων
- Διατήρηση δειγμάτων

Τα όργανα και αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

- Πυρίμαχος φούρνος
- Θερμαινόμενη πλάκα
- Απαγωγός
- Ογκομετρικές φιάλες των 25 και 50 ml
- Διηθητικό χαρτί Whatmann No 42 και χωνιά διήθησης
- Χωνευτήρια πορσελάνης διαμέτρου 35 mm
- Διάλυμα HNO_3 συγκέντρωσης 2 N και πυκνότητας $\rho=1,42 \text{ g mL}^{-1}$

Μέθοδο της ξηρής καύσης (Dry Ashing Procedure) (Jones and Case, 1990)

Μέσα σε χωνευτήριο από πορσελάνη ζυγίζεται περίπου 1g τριμμένου δείγματος. Κατόπιν, το χωνευτήριο τοποθετείται για 12-24 ώρες στο φούρνο στους $520^\circ C$. Μετά την συμπλήρωση του χρόνου καύσης του φυτικού δείγματος (λευκή τέφρα), απομακρύνεται το χωνευτήριο από το φούρνο και προστίθεται ελάχιστο

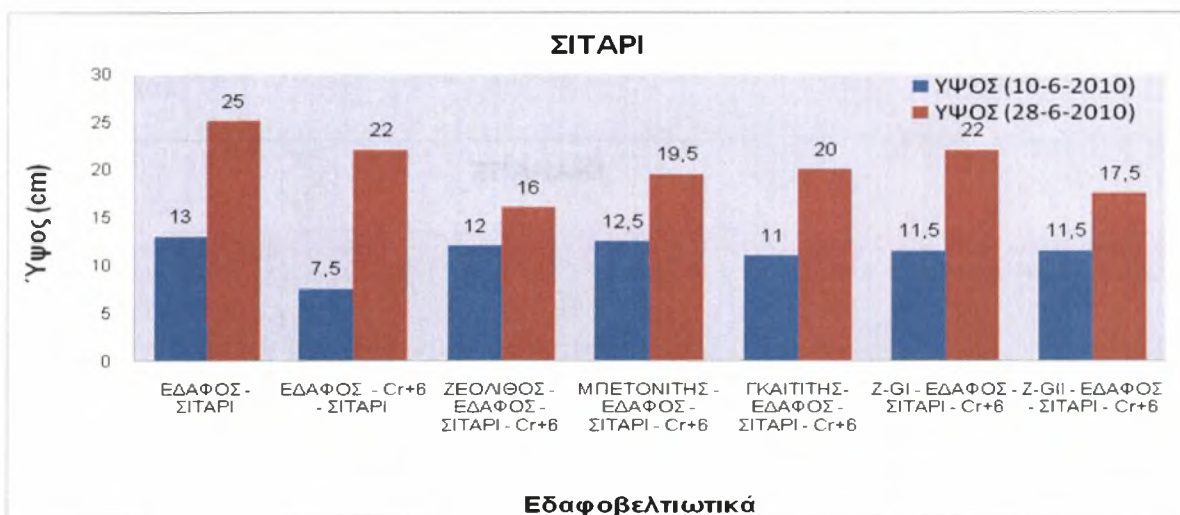
απεσταγμένο νερό για να εμποδιστεί η διαφυγή της φυτικής ύλης που βρίσκεται με τη μορφή σκόνης. Κατόπιν, το χωνευτήριο μεταφέρεται στον απαγωγό και προστίθενται 5 mL διαλύματος 2N HCl. Ακολουθεί διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL με ηθμό SS (N589°, 125mm ashless-blue ribbon) και ξέπλυμα κάθε χωνευτηρίου δύο φορές με απεσταγμένο νερό. Κατόπιν οι ηθμοί διπλώνονται και μεταφέρονται στα αντίστοιχα χωνευτήρια, τα οποία επανατοποθετούνται ξανά στο φούρνο στους 105 °C για άλλες 24 ώρες. Επαναλαμβάνονται οι διαδικασίες της πρώτης καύσης (ελάχιστο απεσταγμένο νερό, υδροχλωρικό οξύ) και ακολουθεί διήθηση με καινούργιο ηθμό στις ίδιες ογκομετρικές φιάλες, ξεπλένοντας καλά τα χωνευτήρια με απεσταγμένο νερό.

Τέλος, οι ογκομετρικές φιάλες συμπληρώνονται με νερό μέχρι τη χαραγή και μεταφέρεται το περιεχόμενο τους σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL (από πολυαιθυλένιο ή από πολυπροπυλένιο). Το εκχύλισμα αυτό χρησιμοποιείται για όλες τις αναλύσεις.

Κεφάλαιο 3ο: Αποτελέσματα

3.1. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σιταριού.

Η μέτρηση του υπέργειου μέρους του σιταριού πραγματοποιήθηκε 2 φορές. Η 1^η έγινε στις 10/6/10 και η 2^η στις 28/6/10 (ημέρα κοπής των φυτών από τα φυτοδοχεία).



Γράφημα 3.1. Η επίδραση του εξασθενούς Cr και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του σιταριού

Από την σύγκριση του ύψους των φυτών πριν και μετά από 30 και 50 ημέρες μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος των φυτοδοχείων τα οποία καλλιεργήθηκαν με σιτάρι, παρατηρείται μείωση του ύψους των φυτών. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου αναστέλλει την ανάπτυξη του φυτού.

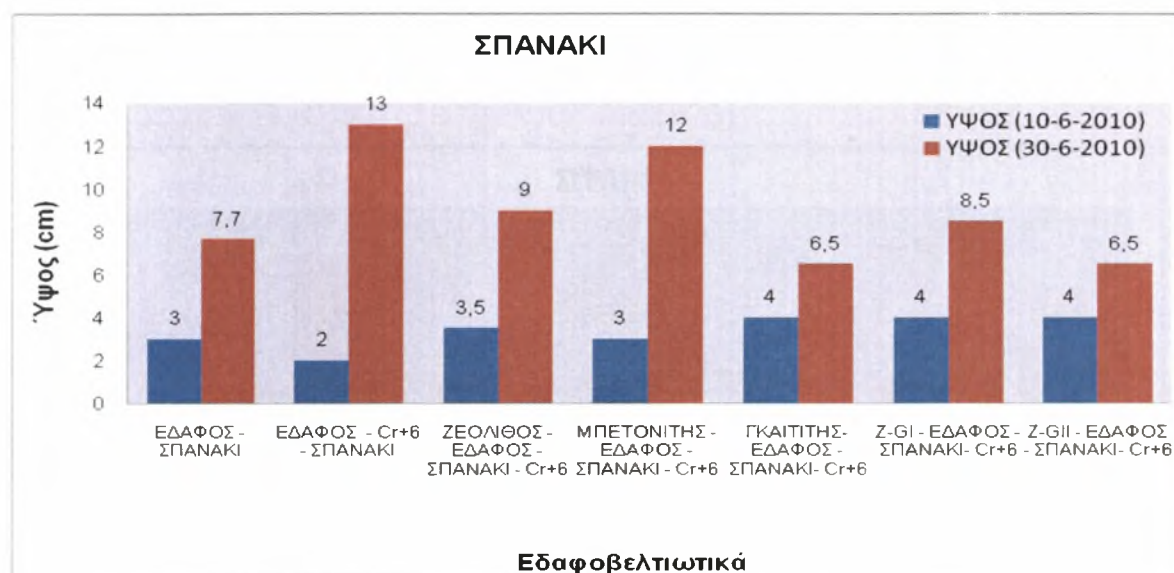
Από την σύγκριση του ύψους των φυτών πριν και μετά από 30 ημέρες από την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών παρατηρείται αύξηση του ύψους των φυτών με την σειρά Μπετονίτης > Ζεόλιθος > Z-GI = Z-GII > G, ενώ μετά από 50 ημέρες παρατηρείται μείωση του ύψους με την σειρά Ζεόλιθος > Z-GII > Μπετονίτης > Γκαιτίτης, και μόνο στην προσθήκη του συστήματος Z-GI δεν παρατηρείται ουδεμία μεταβολή ύψους.

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών στην αρχή αναστέλλει την επίδραση της τοξικότητας του χρωμίου στην ανάπτυξη των φυτών του σιταριού, αλλά μετά τις 50 ημέρες η δράση όλων των

εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν, εκτός του συστήματος Z-GI, παύει να υπάρχει.

3.2.Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σπανακιού.

Η μέτρηση του υπέργειου μέρους του σιταριού πραγματοποιήθηκε 2 φορές. Η 1^η στις 10/6/10 και η 2^η στις 30/6/10 (ημέρα κοπής των φυτών από τα φυτοδοχεία).



Γράφημα 3.2. Η επίδραση του εξασθενούς Cr και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του σπανακιού

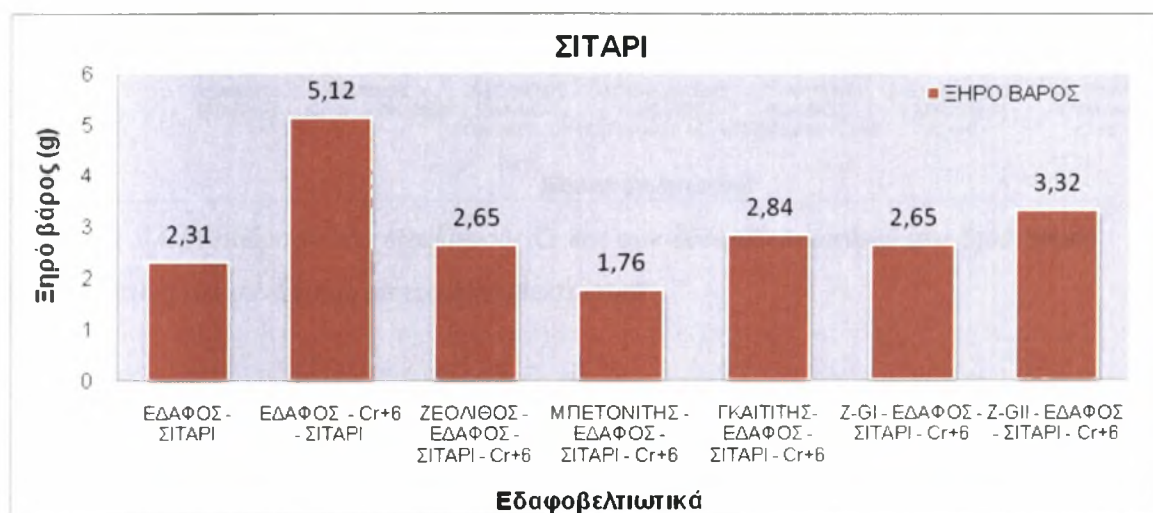
Από την σύγκριση του ύψους των φυτών πριν και μετά από 30 και 60 ημέρες μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος των φυτοδοχείων τα οποία καλλιεργήθηκαν με σπανάκι, παρατηρείται μια μικρή μείωση του ύψους των φυτών τις πρώτες 30 ημέρες και στη συνέχεια αύξηση του ύψους τους στις 60 ημέρες. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου, ενώ στην αρχή αναστέλλει την ανάπτυξη των φυτών, στη συνέχεια σταματά να επηρεάζει την ανάπτυξη τους.

Από την σύγκριση του ύψους των φυτών πριν και μετά από 30 ημέρες από την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών παρατηρείται μικρή αύξηση του ύψους των φυτών με την σειρά Γκαιτίτης = Z-GI = Z-GII >

Ζεόλιθος > Μπετονίτης, ενώ μετά από τις 60 ημέρες παρατηρείται μείωση του ύψους με την σειρά Γκαιτίτης = Z-GII > Z-GI > Ζεόλιθος > Μπετονίτης .

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών αναστέλλει την επίδραση της τοξικότητας του χρωμίου στην ανάπτυξη του σπανακιού, αλλά μετά τις 60 μέρες η δράση όλων των εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν παύει να υπάρχει.

3.3. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σιταριού



Γράφημα 3.3. Η επίδραση του εξασθενούς Cr και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά

Από την σύγκριση του ξηρού βάρους των φυτών πριν και μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος των φυτοδοχείων, τα οποία καλλιεργήθηκαν με σιτάρι, παρατηρείται αύξηση του ξηρού βάρους. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου δεν επηρεάζει το βάρος των φυτών.

Από την σύγκριση του ξηρού βάρους πριν και μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών παρατηρείται μείωση του ξηρού βάρους των φυτών με σειρά Μπετονίτης > Ζεόλιθος = Z-GI > Γκαιτίτης > Z-GII .

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν επηρεάζεται η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου από την παρουσία των εδαφοβελτιωτικών.

3.4. Μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σπανακιού



Γράφημα 3.4. Η επίδραση του εξασθενούς Cr και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σπανακιού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά

Από την σύγκριση του ξηρού βάρους των φυτών πριν και μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος των φυτοδοχείων, τα οποία καλλιεργήθηκαν με σπανάκι, παρατηρείται μικρή αύξηση του ξηρού βάρους. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου δεν επηρεάζει το βάρος των φυτών.

Από την σύγκριση του ξηρού βάρους πριν και μετά την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών παρατηρείται αύξηση του ξηρού βάρους των φυτών με σειρά Ζεόλιθος < Μπετονίτης < Γκαιτίτης < Z-GII < Z-GI .

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών αναστέλλει την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου και επιφέρει αύξηση του βάρους των φυτών σπανακιού. Η προσθήκη των δύο συστημάτων διπλασιάζει το βάρος των φυτών.

3.5. Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το σιτάρι.



Γράφημα 3.5. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού στην οποία έχει προστεθεί εξασθενές χρώμιο και εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά

Από την σύγκριση των δύο πρώτων στηλών του γραφήματος 3.5 που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια του σιταριού στο οποίο δεν είχε και είχε προστεθεί εξασθενές χρώμιο, προκύπτει ότι η συγκέντρωση του Cr στο έδαφος αυξήθηκε κατά 148 ppm.

Από τη σύγκριση των υπολοίπων 5 στηλών με τη δεύτερη στήλη του ίδιου γραφήματος που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών ζεόλιθου (Z), μπετονίτη (b), γκαιτίτη (G), ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GI), ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GII) στην καλλιέργεια του σιταριού και μετά τη συγκομιδή της καλλιέργειας προκύπτει ότι, την μεγαλύτερη μείωση επιφέρει το σύστημα Z-GII, και ακολουθούν με τη σειρά το σύστημα Z-GI, ο γκαιτίτης, ο μπετονίτης και ο ζεόλιθος.

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών στο συγκεκριμένο έδαφος μειώνει την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου από 29,75 έως 48,6 %. Αν λάβουμε υπόψη ότι τα συστήματα και ο γκαιτίτης έχουν προστεθεί σε ποσότητες του 1/5 του ζεόλιθου και του μπετονίτη προκύπτει ότι τα δύο συστήματα είναι πολύ καλύτερα προσροφητικά μέσα από ότι ο ζεόλιθος.

3.6.Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το σπανακι.



Γράφημα 3.6. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού στην οποία έχει προστεθεί εξασθενές χρώμιο και εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά

Από την σύγκριση των δύο πρώτων στηλών του γραφήματος 3.6 που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια του σπανακιού στο οποίο δεν είχε και είχε προστεθεί εξασθενές χρώμιο, προκύπτει ότι η συγκέντρωση του Cr στο έδαφος αυξήθηκε κατά 60 ppm.

Από τη σύγκριση των υπολοίπων 5 στηλών με τη δεύτερη στήλη του ίδιου γραφήματος που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος μετά την προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών ζεόλιθου (Z), μπετονίτη (b), γκαιτίτη (G), ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GI), ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GII) στην καλλιέργεια του σπανακιού και μετά τη συγκομιδή της καλλιέργειας προκύπτει ότι την μεγαλύτερη μείωση επιφέρει ο μπετονίτης, ακολουθεί το σύστημα Z-GII, στη συνέχεια το σύστημα Z-GI, ο γκαιτίτης και τέλος ο ζεόλιθος.

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών στο συγκεκριμένο έδαφος μειώνει την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου από 30 έως 58%. Αν λάβουμε υπόψη ότι τα συστήματα και ο γκαιτίτης έχουν προστεθεί σε ποσότητες του 1/5 του ζεόλιθου και του μπετονίτη προκύπτει ότι τα δύο συστήματα είναι πολύ καλύτερα προσροφητικά μέσα από ότι ο ζεόλιθος.

Κεφάλαιο 4^ο : Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου (Cr VI) και των εδαφοβελτιωτικών που μελετήσαμε στην ανάπτυξη, το ξηρό βάρος και τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος στο οποίο καλλιεργήθηκαν το σιτάρι και το σπανάκι προκύπτει ότι:

- Η προσθήκη όλων των εδαφοβελτιωτικών στην αρχή αναστέλλει την επίδραση της τοξικότητας του χρωμίου στην ανάπτυξη των φυτών του σιταριού και του σπανακιού, αλλά μετά τις 50 ημέρες η δράση όλων των εδαφοβελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν, εκτός του συστήματος Z-GI για το σιτάρι, παύει να υπάρχει.
- Η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου και η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών δεν επηρεάζει το ξηρό βάρος των φυτών του σιταριού.
- Η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου δεν επηρεάζει το ξηρό βάρος των φυτών του σπανακιού, αλλά η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών επιφέρει αύξηση του ξηρού βάρους τους και συγκεκριμένα η προσθήκη των δύο συστημάτων διπλασιάζει το ξηρό βάρος των φυτών του σπανακιού.
- Η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών σε έδαφος ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο όπου καλλιεργήθηκε σιτάρι και σπανάκι προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου από 29,8 έως 48,6 % και από 30 έως 58% αντίστοιχα. Τα συστήματα Z-GI και Z-GII προκάλεσαν διπλάσια μείωση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο έδαφος σε σχέση με τα υπόλοιπα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Παράρτημα

1^η - 2^η - 3^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σιταριού	Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σιταριού	Φυτό σιταριού
Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σιταριού	Έδαφος 1g Z	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σιταριού
Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σιταριού	Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σιταριού	Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σιταριού
Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σιταριού	Έδαφος Cr ₆ ⁺	Έδαφος 0,2 g G
Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σιταριού	Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σιταριού	Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σιταριού
Φυτό σιταριού	Έδαφος 1g B	Έδαφος
Έδαφος Cr ₆ ⁺	Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σιταριού	Έδαφος Cr ₆ ⁺
Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σιταριού	Φυτό σιταριού	Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σιταριού
Έδαφος	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σιταριού	Έδαφος 1g Z

Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2 g G	Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σιταριού
Έδαφος 1g B	Έδαφος 0,2g Z-GR	Έδαφος 0,2g Z-GY
Έδαφος 0,2 g G	Έδαφος 0,2g Z-GY	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σιταριού
Έδαφος 0,2g Z-GY	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σιταριού	Έδαφος 0,2g Z-GR
Έδαφος 0,2g Z-GR	Έδαφος	Έδαφος 1g B

Πίνακας 1. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το φυτό του σιταριού.

1^η - 2^η - 3^η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σπανακιού	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σπανακιού
Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σπανακιού	Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σπανακιού	Έδαφος 0,2g Z-GR
Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σπανακιού	Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σπανακιού
Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr ₆ ⁺	Cr ₆ ⁺ 1g Z Φυτό σπανακιού
Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σπανακιού	Έδαφος 0,2g Z-GY
Φυτό σπανακιού	Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σπανακιού	Έδαφος 1g Z
Έδαφος Cr ₆ ⁺	Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2 g G
Έδαφος Cr ₆ ⁺ Φυτό σπανακιού	Έδαφος	Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σπανακιού
Έδαφος	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GR Φυτό σπανακιού	Έδαφος 1g B
Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2g Z-GR	Cr ₆ ⁺ 1g B Φυτό σπανακιού
Έδαφος 1g B	Έδαφος 0,2g Z-GY	Έδαφος

Έδαφος 0,2 g G	Cr ₆ ⁺ 0,2g G Φυτό σπανακιού	Cr ₆ ⁺ 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού
Έδαφος 0,2g Z-GY	Έδαφος 0,2 g G	Έδαφος Cr ₆ ⁺
Έδαφος 0,2g Z-GR	Έδαφος 1g B	Φυτό σπανακιού

Πίνακας 2. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το φυτό του σπανακιού.



Εικόνα Α1: Φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο του Π.Θ. στα οποία προστέθηκε εδαφοβελτιωτικό



Εικόνα Α2: Φυτοδοχείο με καλλιέργεια σπανακιού στο 1^ο στάδιο ανάπτυξης



Εικόνα Α3: Φυτοδοχεία με σπανάκι



Εικόνα Α4: Φυτοδοχεία με σπανάκι, λίγο πριν την κοπή του φυτού

Βιβλιογραφία

- Bartlett, R.J., and B.R., James, *J. Environ. Qual.* 8 :31-35
- Bartlett R.J., and J.M., Kimble, *J. Environ. Qual.* 5: 383-386
- Breeze, V.G., 1973. *Appl. Ecol.* 10. pp 513
- Bloomfield, C., and G., Pruden, 1980. *Environ. Pollut. Series A* 23: 103-114
- Dyer, A. 1984. *Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry*, 7: 241- 245p
- California Earth Minerals Corp., 2003. California Earth Minerals, www.calearthminerals.com, 4p
- Cary, E.E., W.H. Allaway, and O.E. Olsen, 1977. *J. Agric. Food. Chem.* 25: 300-309
- Gottardi, G. 1985. *Natural zeolites. Minerals and Rocks*, 18.
- Grove, J.H., and E.G., Ellis, 1980. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 238-242
- Hutchinson, T.C., B. Freedman and L. Whitby, 1981. In *Effect of Nickel in the Canadian Environment*. National Research Council, Canada. Chapter 5.
- James, B.R., and R.J., Bartlett, 1983. *J. Environ. Qual.* 12: 177-181.
- Kuzvart, M. 1984. *Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam* 454p
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p
- McGrath, S.P., 1982. *New Phytol.* 92: 381-390
- Mitchell and Soga, 2005. *Fundamentals of Soil Behavior*. 3rd Ed. (Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων)
- Mortvedt, J.J., and P.M., Giordano, 1975. *J. Environ. Qual.* 4: 170-174
- Nriagu, J.O., and J.M., Pacyna, 1988. *Nature Land.* 333: 134-139
- Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. *Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές*. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.

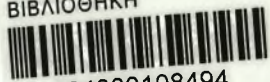
- Μήτσιος, Ι., 2004. *Γονιμότητα εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές.* Εκδόσεις Zymel, Αθήνα.

Πηγές Διαδικτύου

- <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>
- <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>
- http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=1
- http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- http://en.wikipedia.org/wiki/Hexavalent_chromium
- <http://environment.about.com/od/healthenvironment/f/What-Is-Hexavalent-Chromium.htm>
- http://vagia-gr.blogspot.com/2008/06/blog-post_07.html
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CF%80%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%BA%CE%B9>
- <http://www.yousouroum.gr/forum/showthread.php?t=16799>
- <http://www.pfaf.org/user/plant.aspx?LatinName=Spinacia+oleracea>
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CE%B9%CF%84%CE%AC%CF%81%CE%B9>
- <http://scienceingreece.blogspot.com/>



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000108494