



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ <u>381</u>
Ημερομηνία <u>16-3-2012</u>

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

***Πτυχιακή Διατριβή***



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

**Επιβλέπων : Δημήτρου Ανθούλα**

**ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ**

**ΒΟΛΟΣ 2012**



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

Αριθ. Εισ.: 10545/1  
Ημερ. Εισ.: 29-05-2012  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ  
2012  
ΜΑΡ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

- 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 επέλεξα. Ακόμη, 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, για την πολύτιμη βοήθεια της και το αμείωτο ενδιαφέρον, τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά τη συγγραφή της.
- Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς και την αδερφή μου για τη συνεχή ηθική και οικονομική συμπαράσταση τους όχι μόνο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.
- Ένα ακόμη ευχαριστώ για όλους τους φίλους, που ήταν δίπλα μου σε όλη αυτή την προσπάθεια μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1. Ρύπανση και βαρέα μέταλλα .....	9
2. Χρώμιο .....	12
2.1 Εισαγωγή .....	12
2.2 Γεωχημική Προέλευση .....	13
2.3 Προέλευση χρωμίου στα εδάφη .....	14
2.4 Χημική συμπεριφορά Cr στο έδαφος .....	15
2.5 Το Cr στο σύστημα έδαφος-φυτό .....	16
2.6 Τρισθενές χρώμιο .....	17
3. Υλικά προσρόφησης .....	20
3.1 Ζεόλιθος .....	20
3.1.1 Εισαγωγή .....	20
3.1.2 Δομή .....	21
3.1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες .....	21
3.1.4 Χημισμός .....	23
3.1.5 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο .....	24
3.1.6 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα .....	25
3.1.7 Χρήσεις ζεόλιθων .....	27
3.2 Γκαιίτης .....	31
3.3 Μπετονίτης .....	34
3.3.1 Χρήσεις μπετονίτη .....	36
4. Αρχές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης .....	39
5. Καλαμπόκι .....	41
5.1 Συστηματική κατάταξη .....	41
5.2 Μορφολογία .....	42
5.3 Καλλιέργεια .....	44
5.4 Οικολογικές απαιτήσεις .....	45
5.5 Εχθροί και Ασθένειες .....	46
6. Σπανάκι .....	47
6.1 Συστηματική κατάταξη .....	47
6.2 Μορφολογία .....	47
6.3 Καλλιέργεια .....	48
6.4 Οικολογικές απαιτήσεις .....	48
6.5 Εχθροί και Ασθένειες .....	49
7. Υλικά & Μέθοδοι .....	50
7.1 Έδαφος .....	50
7.2 Υλικά προσρόφησης .....	50
7.2.1 Ζεόλιθος .....	50
7.2.2 Μπετονίτης .....	50
7.2.3 Γκαιίτης .....	50
7.2.4 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι) .....	51
7.2.5 Σύστημα II .....	51
7.3 Διαδικασία πειράματος .....	52
7.3.1 Πείραμα .....	52
7.3.2 Θερμοκήπιο .....	53

7.4 Προσδιορισμός ολικών ποσοτήτων χρωμίου .....	53
7.5 Προσδιορισμός διαθέσιμων ποσοτήτων χρωμίου .....	55
7.6 Προσδιορισμός ολικού χρωμίου στα φυτά .....	59
Αποτελέσματα .....	61
8.1 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του καλαμποκιού.....	61
8.2 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σπανακιού.....	62
8.3 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του καλαμποκιού.....	63
8.4 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σπανακιού. ....	64
8.5 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος μετά τη καλλιέργεια καλαμποκιού.....	65
8.6 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος μετά τη καλλιέργεια σπανακιού.....	66
8.7 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού. ....	67
8.8 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό του σπανακιού. ....	68
Συμπεράσματα .....	68
Παράρτημα .....	70
Βιβλιογραφία .....	75

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή διατριβή αφορά τη διεξαγωγή πειραματικής μελέτης σχετικά με την επίδραση ορισμένων φυσικών εδαφοβελτιωτικών σε ρυπασμένο έδαφος με τρισθενές χρώμιο, και την επίδραση τους σε δύο καλλιέργειες φυτών, καλαμποκιού και σπανακιού, σε ρυπασμένο έδαφος με τρισθενές χρώμιο. Τα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος είναι ο ζεόλιθος, ο γκαιίτης, ο μπετονίτης και τα συστήματα I (Z-GI) και II (Z-GII). Το σύστημα I και το σύστημα II παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από γκαιίτη και ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

Για το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν φυτοδοχεία τα οποία περιείχαν έδαφος ή ρυπασμένο έδαφος με τρισθενές χρώμιο.

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σπόροι καλαμποκιού και σπανακιού και καθένα από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά σε τρεις επαναλήψεις.

Μετά από 50 και 60 ημέρες από την ημέρα φύτευσης των φυτών, έγινε η συλλογή των φυτών και ακολούθησε ο προσδιορισμός του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος, του ολικού χρωμίου στα φυτά, καθώς και το ξηρό βάρος. Επίσης στις 30 και 60 ημέρες από την ημέρα φύτευσης μετρήθηκε το ύψος των φυτών.

Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, ακολούθησε η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, που μας οδήγησαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του χρωμίου στο έδαφος, αναστέλλει την αύξηση του ύψους του καλαμποκιού και του σπανακιού, τις πρώτες 30 μέρες, ενώ το φαινόμενο αυτό εξαλείφεται με την πάροδο του χρόνου.
- Η προσθήκη του χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, συντελεί στην αύξηση του ύψους του καλαμποκιού και σπανακιού, τις πρώτες 30 μέρες, αλλά καθώς το φυτό αναπτύσσεται η επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος μειώνεται.
- Η προσθήκη του χρωμίου στο έδαφος, προκαλεί αύξηση του ξηρού βάρους στο καλαμπόκι και μείωση του ξηρού βάρους στο σπανάκι.

- Η προσθήκη του χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, προκαλεί αύξηση του ξηρού βάρους στο σπανάκι, και μείωση του ξηρού βάρους στο καλαμπόκι, εκτός από την προσθήκη του ζεόλιθου, η οποία αυξάνει το ξηρό βάρος του καλαμποκιού.
- Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος, μετά την καλλιέργεια των φυτών καλαμποκιού και σπανακιού, αυξάνει τη συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος.
- Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, μετά την καλλιέργεια των φυτών καλαμποκιού και σπανακιού, μειώνει τη συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος.
- Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού, μετά τη συγκομιδή, αυξάνει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό του ιστό του καλαμποκιού.
- Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, στη καλλιέργεια του καλαμποκιού, μετά τη συγκομιδή του, μειώνει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό ιστό του καλαμποκιού. Ο μπετονίτης μειώνει κατά 64,5% την μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος προς το φυτό, αποτελώντας έτσι το καταλληλότερο από τα υπό εξέταση εδαφοβελτιωτικά για την κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του καλαμποκιού.
- Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού, μετά τη συγκομιδή του, δε μεταβάλλει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό του ιστό. Δεν υπάρχει μεταφορά του διαθέσιμου χρωμίου στο φυτικό ιστό του σπανακιού, όταν η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος δεν υπερβαίνει τα 50 ppm.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κύρια επιδίωξη της γεωργίας είναι η παραγωγή προϊόντων σε επαρκείς ποσότητες για την κάλυψη των αναγκών των καταναλωτών, σε υψηλή ποιότητα, με το χαμηλότερο κόστος, και κυρίως φροντίζοντας για τη διατήρηση των φυσικών πόρων.

Για την επιτυχία αυτών συμβάλλουν πολλοί παράγοντες.

Ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες, είναι η ορθή διαχείριση των φυσικών πόρων. Ιδιαίτερα στις μέρες μας, που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε την πιο κρίσιμη οικονομική συγκύρια της τελευταίας δεκαετίας, παγκοσμίως. Η σωστή διαχείριση των φυσικών πόρων, αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη της γεωργίας, δηλαδή του πρωτογενούς τομέα παραγωγής της χώρας μας.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών, από ανόργανους και οργανικούς ρύπους, εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους, καθώς επιδρά αρνητικά στο οικοσύστημα και τη 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  $6g\ cm^{-3}$ ), 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.

Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η εφαρμογή μεθόδων για την μείωση της ρύπανσης των εδαφών από τα βαρέα μέταλλα, στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό. Μια μέθοδος απορρύπανσης των εδαφών, φιλική προς το περιβάλλον και σχετικά χαμηλού κόστους, είναι η χρήση φυσικών προσροφητικών υλικών, όπως οι ζεόλιθοι (Barros et al., 2004). Οι οποίοι έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).



Ο γκαιίτης, 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 γκαιίτης προκύπτει στα εδάφη σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο γκαιίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δυο συστήματα ζεόλιθου-γκαιίτη, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

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.

Η παρούσα εργασία, αφορά τη μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων από φυσικά υλικά καθώς και την επίδραση αυτών σε καλλιέργεια φυτών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη σε δυο άξονες, όπου ερευνήθηκαν η προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου από τα εδαφοβελτιωτικά Γκαιίτης, Ζεόλιθος, Μπετονίτης, Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y), και η επίδραση τους στα φυτά καλαμπόκι και σπανάκι, που καλλιεργήθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος με τρισθενές χρώμιο.

## 1. Ρύπανση και βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών, προέρχεται από διάφορους παράγοντες. Ένας από τους σπουδαιότερους ρύπους των εδαφών, τείνουν να γίνουν τα βαρέα μέταλλα, εξαιτίας της ιδιότητας τους να μην αποικοδομούνται, αλλά να παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα, στο έδαφος.

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος σε συνδυασμό με την τοξικότητα που παρουσιάζουν, όταν οι συγκεντρώσεις τους στο έδαφος υπερβούν μια οριακή τιμή, καθιστούν τα βαρέα μέταλλα άκρως επικίνδυνα για την παραγωγή γεωργικών προϊόντων και φυσικά την υγεία των καταναλωτών.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν 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  $\text{g cm}^{-3}$ . (Phipps, 1981) 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).

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των στοιχείων αυτών τους διάφορους οργανισμούς. 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.

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου, τη ρύπανση των αγροτικών προϊόντων και στην οικοτοξικολογία, είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το σελήνιο (Se), το νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr), το αρσενικό (As), ο υδράργυρος (Hg), το θάλλιο (Tl), το ουράνιο (U), το κοβάλτιο (Co), το

μολυβδαίνιο (Mo), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), ο σίδηρος (Fe) το βόριο (B), το μαγγάνιο (Mn) κ. ά. (Μήτσιος, 2004).

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 τα απορριμμάτων των πόλεων.
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.α. (Μήτσιος, 2004)

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο έδαφος με διάφορες μορφές όπως:

- 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.

Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά, εξαρτάται από διάφορους προάγοντες όπως:

- Η ποσότητα του βαρέως 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.

Έτσι το έδαφος αποτελεί την κύρια πηγή των βαρέων μετάλλων, τα οποία διάμεσου των φυτών μεταφέρονται στους ζωικούς οργανισμούς.

Η μετακίνηση των βαρέων μετάλλων στα διάφορα μέρη του φυτού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ποσότητες που θα μεταφερθούν στο επόμενο τροφικό επίπεδο. Καθορίζοντας ταυτόχρονα και το βαθμό τοξικότητας των παραγόμενων γεωργικών προϊόντων.

## 2. Χρώμιο



Εικόνα 1: Μεταλλικό χρώμιο

### 2.1 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  $^{51}\text{Cr}$  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  $\text{Cr}^{+3}$ . Οι ιοντικές ακτίνες είναι 0,052-0,053 nm για το  $\text{Cr}^{+6}$  και 0,064 nm για το  $\text{Cr}^{+3}$ . Το χρώμιο παράγεται από μετάλλευμα χρωμίτη, που είναι ένα μικτό οξείδιο με γενικό τύπο  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ , 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.

## 2.2 Γεωχημική Προέλευση

Το χρώμιο είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη Γη, αλλά το 21<sup>ο</sup> 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<sup>-1</sup> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10-26% και με περιεκτικότητα σε MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> που ποικίλλει.



Εικόνα 2: Δείγμα χρωμίτη,  $Fe(Mg)Cr_2O_4$  (ορυκτό τρισθενούς χρωμίου)

Τρεις τύποι μεταλλευμάτων αναγνωρίζονται, ανάλογα με την τελική χρήση τους:

- Ο μεταλλουργικός, ο οποίος έχει ελάχιστο ποσοστό Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ίσο με 48% και αναλογία Cr:Fe ίση με 3:1,
- Ο τύπος της πυρίμαχης ύλης, η οποία πρέπει να έχει υψηλό ποσοστό Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά χαμηλό ποσοστό σε Fe και

- Ο χημικός, με υψηλό ποσοστό σε  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , αλλά χαμηλά ποσοστά σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Η σχέση μεταξύ του  $\text{Cr}^{+3}$  και του  $\text{Cr}^{+6}$  εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το  $\text{Cr}^{+3}$  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  $\text{Cr}^{+6}$ .

### 2.3 Προέλευση χρωμίου στα εδάφη

Οι πηγές του χρωμίου στο έδαφος είναι:

#### 1) 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.

#### 2) 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 Pacyna το 1988, υπολόγισαν ότι η παγκόσμια εισροή του Cr από την ατμόσφαιρα στα εδάφη είναι μεταξύ 5,1 και  $38 \cdot 10^3 \text{ t χρόνο}^{-1}$ . 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  $0,2 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$  στις μακρινές περιοχές, ενώ στις αγροτικές είναι  $0,5-5 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$  και στις αστικές η απόθεση είναι μεταβλητή, αλλά γενικά μεγαλύτερη από  $10 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$ . (Nriagu et al., 1988)

### 3) 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  $1,4-11 \cdot 10^3 \text{ t}$  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.

### 4) 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).

## 2.4 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  $\text{HCrO}_4$  και διχρωμικά ιόντα ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) με τα CrO ως την κυρίαρχη μορφή σε τιμές 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.

Όταν στο έδαφος επικρατεί το Cr(VI), οι Bartlett και Kimble (1976), υποστήριξαν ότι η ικανότητα προσρόφησής 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).

## 2.5 Το Cr στο σύστημα έδαφος-φυτό

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 αντανακλά 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) εμπόδιζε 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 επιβαρυνμένων 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.

## 2.6 Τρισθενές χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο είναι ευδιάλυτο και σταθερό στοιχείο τόσο στον αέρα όσο και στο νερό και είναι βιοδιαθέσιμο. Όταν είναι διαλυμένο στο νερό και έρχεται σε επαφή με οργανική ύλη έχει την ιδιότητα να ανάγεται προς τρισθενές χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο είναι αδιάλυτο στο νερό και προσροφάται στα σωματίδια και στο ίζημα και καθιζάνει. Είναι ασταθές στον αέρα και ελάχιστα βιοδιαθέσιμο. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί χρήσιμο ιχνοστοιχείο για πολλά είδη οργανισμών και για τον άνθρωπο. Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο είναι ισχυρό καρκινογόνο και βρίσκεται στη φύση ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας, κυρίως με την μορφή λεπτών σωματιδίων σκόνης είτε από καθίζηση του χρωμίου της ατμόσφαιρας, είτε μέσω της διάθεσης και εναπόθεσης των αποβλήτων απ' ευθείας στο έδαφος (<http><sup>5</sup>).

Το μεγαλύτερο μέρος του τρισθενούς χρωμίου που βρίσκεται στο έδαφος δεν διαλύεται εύκολα στο νερό και μπορεί να εμπλουτίζει το έδαφος με ιχνοστοιχεία βοηθώντας τις καλλιέργειες. Όταν όμως η ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος αυξάνεται, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις καλλιέργειες, οπότε μπορεί να προκύψουν αρνητικές

επιπτώσεις. Μια πολύ μικρή ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος, ωστόσο, θα διαλυθεί στο νερό και θα εισχωρήσει, στα υπόγεια ύδατα. Η κυκλοφορία του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από τον τύπο και την κατάσταση του εδάφους και άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων όπως η οξύτητα του εδάφους (<http><sup>6</sup>).

Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο αφού παρεμβαίνει στην ρύθμιση του μεταβολισμού της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και του λίπους (Krejci, 2001). Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει καρδιακές παθήσεις και αύξηση της γλυκόζης του αίματος και γλυκοζουρία αν δεν λαμβάνεται με την τροφή. Η συνιστώμενη ημερήσια δοσολογία είναι 50μg. Δόση μέχρι και 200μg δεν φαίνεται να προκαλεί βλάβες στην υγεία. Η πρόσληψη γίνεται από την τροφή και το νερό.

Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο, το εξασθενές είναι ισχυρά τοξικό για τον άνθρωπο και για πολλά είδη ζώων. Δρα μέσω τροποποίησης των γενετικών υλικών αφού εισέρχεται στο κύτταρο μέσω της αντλίας του θείου. Με τη δράση στο DNA και την τροποποίηση του γενετικού υλικού προκαλεί καρκίνο και μεταλλάξεις (WHO, International Agency for Research on Cancer, 1997). Θεωρείται ισχυρά καρκινογόνο.

Το χρώμιο μπορεί να επηρεάσει τον οργανισμό και να προκαλέσει βλάβες ανάλογα με την οδό εισόδου. Το δέρμα επηρεάζεται είτε με απ' ευθείας επαφή του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει μεγάλες ποσότητες χρωμίου είτε με απ' ευθείας επαφή με ουσίες που περιέχουν χρώμιο. Οι περισσότερες επιδράσεις στο δέρμα είναι ανοσολογικού τύπου (λόγω υπερευαισθησίας). Η είσοδος στον οργανισμό γίνεται με την εισπνοή και την κατάποση νερού ή τροφής.

Το επίπεδο του χρωμίου στον αέρα και το νερό είναι γενικά χαμηλό. Η συγκέντρωση του συνόλου του χρωμίου στον αέρα (Cr III, Cr VI) κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,01 και 0,03 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα (μg/m<sup>3</sup>). Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό (κυρίως ως χρώμιο III) είναι συνήθως πολύ χαμηλές - λιγότερο από 2 μέρη χρώμιο σε ένα δισεκατομμύριο μέρη νερού (2 ppb). Μολυσμένο νερό θεωρείται αυτό που περιέχει εξασθενές χρώμιο.

Για το γενικό πληθυσμό που καταναλώνει τρόφιμα τα οποία περιέχουν χρώμιο είναι πιο πιθανή η είσοδος στον οργανισμό του τρισθενούς χρωμίου. Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε πολλά φρέσκα λαχανικά και φρούτα, στο κρέας, στη μαγιά και στους σπόρους. Διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας, αποθήκευσης και προετοιμασίας τροφίμων μπορούν να αλλάξουν την περιεκτικότητα των τροφίμων σε χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα σημαντικό θεραπευτικό συστατικό για τον άνθρωπο. Κατά μέσο όρο, οι ενήλικες στις ΗΠΑ υπολογίζεται ότι λαμβάνουν 60 μg χρώμιο καθημερινά από την τροφή. Ένας άλλος τρόπος έκθεσης σε χρώμιο προέρχεται από χρήση διάφορων προϊόντων, όπως τα οικιακά σκεύη, τα συντηρητικά ξύλου, το τσιμέντο, το επεξεργασμένο δέρμα, διάφορα προϊόντα καθαρισμού και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.

Σε γενικές γραμμές, το εξασθενές χρώμιο απορροφάται από τον οργανισμό πιο εύκολα από το τρισθενές, αλλά μέσα στον οργανισμό μπορεί μέρος του απορροφημένου εξασθενούς να μετατραπεί σε τρισθενές ([http<sup>7</sup>](http://)).

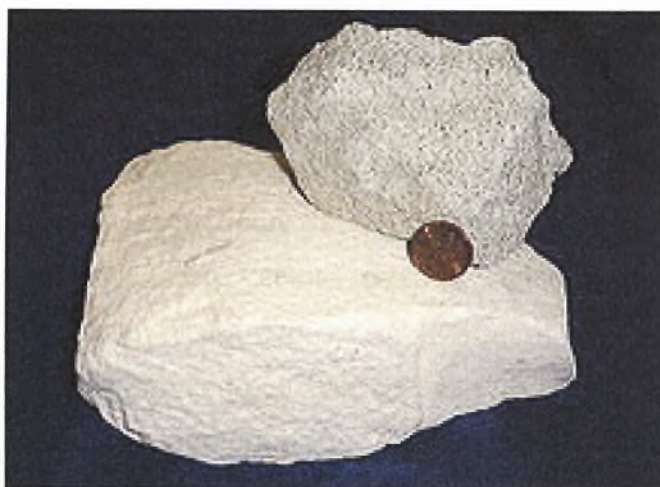
Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας 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<sup>3+</sup> ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας.

Για τους περισσότερους ανθρώπους ο κύριος τρόπος λήψης χρωμίου γίνεται μέσω της κατανάλωσης τροφίμων που περιέχουν τρισθενές χρώμιο, καθώς το Cr<sup>3+</sup> εμφανίζεται φυσικά σε πολλά λαχανικά, φρούτα, κρέατα, ζύμες και σιτηρά. Οι διάφοροι τρόποι της προετοιμασίας και της αποθήκευσης τροφίμων μπορούν να αλλάξουν το περιεχόμενο του χρωμίου στα τρόφιμα. Όταν αποθηκεύονται τρόφιμα σε δοχεία χάλυβα ή κονσέρβες, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου μπορεί να αυξηθούν.

Το τρισθενές χρώμιο είναι μια απαραίτητη θρεπτική ουσία για τους ανθρώπους και η έλλειψη μπορεί να προκαλέσει διάφορες καρδιακές καταστάσεις, ανωμαλίες στο μεταβολισμό και διαβήτη. Όμως, η υπερβολική λήψη  $\text{Cr}^{3+}$  μπορεί να προκαλέσει κάποιες επιπτώσεις στην υγεία, παραδείγματος χάριν δερματικά εξανθήματα (<http><sup>8</sup>).

### 3. Υλικά προσρόφησης

#### 3.1 Ζεόλιθος



Εικόνα 3: Ορυκτό ζεόλιθου

##### 3.1.1 Εισαγωγή

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  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 φουσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.

### 3.1.2 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  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  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 σε σχέση το Si, το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος, το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  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).

### 3.1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεολίθοι 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<sup>-3</sup> εκτός των πλούσιων σε Ba ζεολίθων, στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm<sup>-3</sup>. 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><sup>2</sup>).

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<sup>+</sup> και το Na<sup>+</sup> τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca<sup>+2</sup> 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<sup>+2</sup> και όχι K<sup>+</sup> (*Gottardi, G. 1985*).

### 3.1.4 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 περισσότερο 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 Harmotome 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.

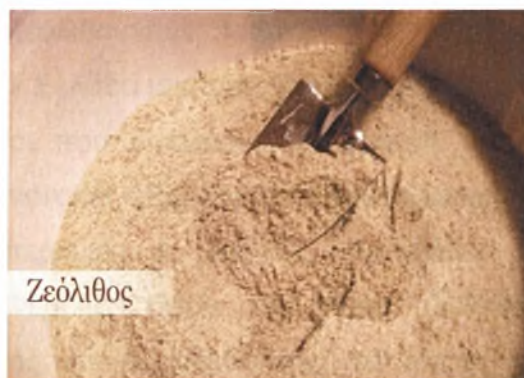
### **3.1.5 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο**

**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 ζεολίθων. 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 ζεολίθων 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 ζεολίθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.



Εικόνα 4: Το ορυκτό ζεόλιθος υπό μορφή πούδρας

### 3.1.6 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 χωρίζονται σε δύο ομάδες:

- A) Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- B) Με βάση τον τρόπο γέννησής τους

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

- Το όρος Όρθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, σιλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δ.Θράκη (Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: σιλβίτη λαβμονίτη
- Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου δομσονίτη
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

Β) 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 όξινης σύστασης 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 μm. 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 τραχειϊκής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- άστριου και σμεκτίτη.
- 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 μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου, γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειζηματογενείς 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 σπάλιο 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.

### 3.1.7 Χρήσεις ζεόλιθων

Ο σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας είναι η άντληση χρήσιμων πληροφοριών για τον άνθρωπο. 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 νατριούχου 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  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  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  $\text{Na}^+$  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  $\text{Na}^+$ . 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<sub>2</sub> 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.

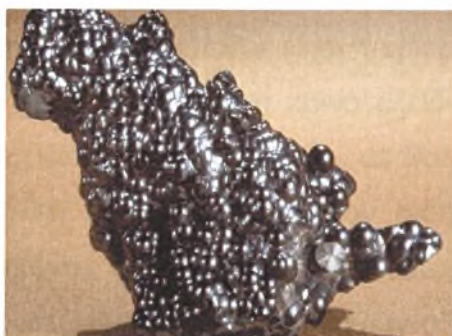
Επίσης η απομάκρυνση του SO<sub>2</sub> και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO<sub>2</sub> / gr ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> 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.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς του σύγχρονου εμπορίου.

### 3.2 Γκαιίτης



Εικόνα 5: 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 ([http<sup>1</sup>](#)). 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/cm<sup>3</sup>. 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 ([http<sup>2</sup>](#)) είναι τα παρακάτω:



4/F.06-10	Diaspore	AlO(OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO(OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe <sup>γ-3+</sup> O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe <sup>β-3+</sup> O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-90	Feitknechtite	Mn <sup>3+</sup> O(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 οξειδίο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξειδία του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λιμονίτης ευρίσκονται σε μμεγαλύτερες 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 (α-FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. 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 6: Ορυκτό γκaiίτη*

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη τα κατιόντα αντιδρούν κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκaiίτη. Η προσρόφηση των κατιόντων από τον γκaiίτη 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 γκaiίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεσίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκaiίτης (Μαρκόπουλος *et al*, 2004).

Ο γκaiίτης 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 γκaiίτη 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 γκaiίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino *et al*, 1995).

### 3.3 Μπετονίτης

Ο μπετονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή της ηφαιστειακής τέφρας. Ο μπετονίτης 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 μπετονιτική άργιλος. Ο μπετονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 7: Ορυκτό του μπετονίτη

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπετονίτης 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.

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  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+}$  σε οκταεδρική διάταξη. Όταν το  $\text{Si}^{4+}$  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 μπετονίτες 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 μπετονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπετονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια  $H_2O$  οι μπετονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπετονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπετονίτες) ή «μη διογκούμενους μπετονίτες» ή «μεταμπετονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο  $H_2O$ .

Οι μπετονίτες 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 «μπετονίτες κατώτερης ποιότητας» (low-grade bentonites).

Η ορυκτολογική σύσταση του μπετονίτη 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 διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 gr ξηρού και κονιοποιημένου μπετονίτη σε 100 ml H<sub>2</sub>O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπετονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe<sup>3+</sup>) 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 (Fe<sup>2+</sup>). Επειδή η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπετονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα. Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπετονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

### 3.3.1 Χρήσεις μπετονίτη

Ο μπετονίτης 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 μπετονίτης, 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 μπετονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπετονίτη 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 ( $2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ), επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπετονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπετονίτης 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 μπετονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή. Ο μπετονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις, όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος. Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπετονίτης 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

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

Επιπλέον, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του μπετονίτη 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 μπετονίτη 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 μπετονίτη (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 μπετονίτης 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 μπετονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπετονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπετονίτη περίπου 0,5 % προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπετονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπετονίτης 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 μπετονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπετονίτη είναι οι Η.Π.Α., με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπετονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

#### **4. Αρχές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης**

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασισμένη 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

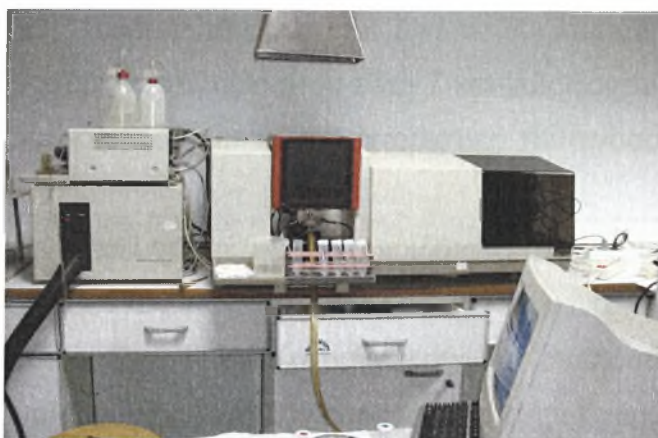


ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί, είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

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.

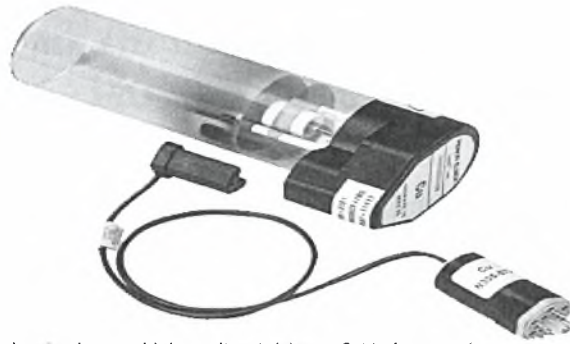
#### **4.1 Προσδιορισμός του $Cr_3^+$ και του $Cr_6^+$ με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης**

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



*Εικόνα 8: Ατομική Απορρόφηση*

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.



*Luminaria Lamp with Intensitron® Adapter Cable for use with Models SIMAA 6000, 5100 (PC), 4110 ZL, 4100, 4100 ZL, 3300, 2100 and 1100(B).*

*Εικόνα 9: Λυχνία Κοίλης Καθόδου*

## 5. Καλαμπόκι

### 5.1 Συστηματική κατάταξη

Ο αραβόσιτος ανήκει στην φυλή Maydeae ή Tripsaceae της οικογένειας Gramineae ή Poaceae και αποτελεί το μοναδικό είδος του γένους Zea (Καραμάνος, 1999). Είναι φυτό μόνοικο – δίκλινο. Οι κυριότερες ομάδες των καλλιεργούμενων υβριδίων αραβοσίτου είναι 7 και χωρίζονται σε ή τύπους με βάση το σχήμα του σπόρου και τα χαρακτηριστικά του ενδοσπερμίου (Cui et al, 2006).

1. Οδοντωτός. Φέρει χαρακτηριστική κοιλότητα στη κορυφή του σπόρου, είναι πιο αποδοτικός και κατάλληλος και για παραγωγή χλωρής μάζας.
2. Σκληρόκοκκος. Έχει λείους, στρογγυλούς και σκληρούς σπόρους που δεν παρουσιάζουν κοιλότητα ή συρρίκνωση στην κορυφή του.
3. Αμυλώδης. Μοιάζει με σκληρόκοκκο και καλλιεργείται σε μικρές εκτάσεις.
4. Ζαχαρώδης. Οι σπόροι έχουν γλυκιά γεύση και χρησιμοποιούνται κυρίως στις Η.Π.Α. για ανθρώπινη κατανάλωση.
5. Μικρόκοκκος. Οι σπόροι του είναι μικροί και χρησιμεύουν για την παραγωγή ποπ κορν.
6. Κηρώδης. Το άμυλο που αποτελείται από αμυλοπηκτίνη και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για παραγωγή κολλητικών ουσιών.

7. Ντυμένος. Ο σπόρος του περιβάλλεται τελείως από τα αναπτυσσόμενα προβλήματα. Δεν έχει οικονομική σημασία, αλλά καλλιεργείται ως αξιοπερίεργο ή ως καλλωπιστικό φυτό.

Σημαντικό βήμα στην καλλιέργεια του αραβοσίτου ήταν η διάδοση των υβριδίων που προκύπτουν από τη διασταύρωση δύο καθαρών σειρών (Barton, 2001). Τα υβρίδια έχουν αυξημένη ευρωστία και παραγωγικότητα σε σύγκριση με τις καθарές σειρές που χρησιμοποιήθηκαν ως γονείς (Irfan et al, 2002). Αρχικά διαδόθηκαν τα διπλά υβρίδια και στη συνέχεια τα πιο παραγωγικά απλά, με αποτέλεσμα να σημειωθεί θεαματική αύξηση των αποδόσεων (Baack et al, 2007).



Εικόνα 10: Φυτό Καλαμποκιού

## 5.2 Μορφολογία

Το ριζικό σύστημα του αραβοσίτου είναι θυσανωτές και περιλαμβάνει εμβρυακές και μόνιμες ρίζες. Οι εμβρυακές ρίζες αποτελούνται από την κύρια εμβρυακή ρίζα, που είναι προέκταση του ριζιδίου και 3-5 δευτερεύουσες εμβρυακές ρίζες. Αυτές μπορούν να παραμείνουν ενεργές σε όλη τη διάρκεια της ζωής του φυτού και φθάνουν σε βάθος 1,5 μέτρων. Οι μόνιμες ρίζες αναπτύσσονται από τους πρώτους κόμβους του στελέχους κάτω από την

επιφάνεια του εδάφους. Αρχικά προχωρούν οριζόντια, σε μια απόσταση 30-60 εκατοστά γύρω από το στέλεχος, διακλαδίζονται και στη συνέχεια, με κατακόρυφη διεύθυνση, εισχωρούν στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Από τους 2-3 κόμβους του στελέχους, που βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του εδάφους, εκφύονται εναέριες ρίζες που εισχωρούν στο έδαφος και συμβάλλουν στη στήριξη, αλλά και στη θρέψη του φυτού.

Το στέλεχος του αραβόσιτου είναι κάλαμος συμπαγής, κυλινδρικός και φέρει κόμβους και 8-21 μεσογονάτια. Το ύψος του φυτού κυμαίνεται από 60 εκατοστά έως και 4 μέτρα και η διάμετρος του από 2 έως 5 εκατοστά. Σε κάθε κόμβο υπάρχει καταβολή οφθαλμού, ενώ στους κόμβους κοντά στη βάση του φυτού υπάρχουν και καταβολές ριζών. Οι κατώτεροι οφθαλμοί, που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, μπορούν να δώσουν αδέλφια, ενώ οι ανώτεροι είναι ανθοφόροι και μπορούν να εξελιχθούν σε σπάδικες. Τα καλλιεργούμενα υβρίδια αραβόσιτου έχουν την τάση να μη σχηματίζουν αδέλφια.

Τα φύλλα του αραβόσιτου βγαίνουν εναλλάξ από τους κόμβους του στελέχους. Όπως και στα χειμερινά σιτηρά, κάθε φύλλο αποτελείται από κολεό, έλασμα και εμφανή γλωσσίδα. Το έλασμα είναι παραλληλόνευρο με αναπτυγμένο το κεντρικό νεύρο. Η πάνω επιφάνεια του είναι τραχιά και φέρει τρίχες, ενώ η κάτω είναι λεία.

Ο καρπός του αραβόσιτου είναι καρύοψη, όπως στα χειμερινά σιτηρά, και αποτελείται από το περικάρπιο, το ενδοσπέρμιο και το έμβρυο. Το ενδοσπέρμιο διακρίνεται σε ένα τμήμα αδιαφανές με αλευρώδη υφή και σε ένα τμήμα διαφανές με υαλώδη υφή. Η σχετική αναλογία και ο τρόπος κατανομής του αλευρώδους και του υαλώδους ενδοσπερμίου χρησιμεύει στη διάκριση του αραβόσιτου σε ομάδες. Οι ποικιλίες που έχουν μεγαλύτερο ποσοστό υαλώδους ενδοσπερμίου έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Η εξωτερική στρώση των κυττάρων του ενδοσπερμίου λέγεται αλευρώνη, έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και σε αυτήν οφείλεται το κόκκινο ή το γαλάζιο χρώμα των καρπών ορισμένων υβριδίων, ενώ το λευκό ή κίτρινο χρώμα οφείλεται στο εσωτερικό τμήμα του ενδοσπερμίου.

### 5.3 Καλλιέργεια

Οι καλλιεργητικές εργασίες, πριν την σπορά, συμβάλλουν στην αύξηση της εδαφικής εργασίας, στην καταπολέμηση των ζιζανίων και στην δημιουργία καλής σποροκλίνης. Ένα φθινοπωρινό όργωμα σε μέτριο βάθος με υνιοφόρο άροτρο αυξάνει την υδατοπερατότητα και τον αερισμό του εδάφους. Τα εδαφικά συσσωματώματα, που δημιουργούνται, διασπώνται σε μικρότερους βόλους στη διάρκεια του χειμώνα. Το όργωμα αυτό δεν πρέπει να γίνεται σε περιπτώσεις εδαφών με μεγάλη κλίση λόγω προβλημάτων διάβρωσης. Ελαφρό όργωμα ή σβάρνισμα στο τέλος του χειμώνα ή στις αρχές της άνοιξης καταστρέφει τα ζιζάνια και δημιουργεί κοκκοποιημένη δομή, που είναι επιθυμητή για την σπορά.

Η σπορά του αραβοσίτου γίνεται την άνοιξη, 10-15 ημέρες μετά τους τελευταίους παγετούς μιας περιοχής, όταν η θερμοκρασία του εδάφους κυμαίνεται από 10 έως 12<sup>0</sup>C. Στη χώρας το μεγαλύτερο μέρος του αραβοσίτου σπέρνεται από τέλη Μαρτίου έως τέλη Απριλίου, ενώ ως δεύτερη καλλιέργεια η σπορά γίνεται Ιούνιο-Ιούλιο. Η ποσότητα του σπόρου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάτε από την επιθυμητή πυκνότητα της φυτείας και το βάρος των 1000 σπόρων του υβριδίου. Η σπορά γίνεται σε γραμμές, με ειδικές σπαρτικές μηχανές σε αποστάσεις 75-80 εκατοστών μεταξύ των γραμμών σποράς και 20 εκατοστών μεταξύ των φυτών επί της γραμμής. Το βάθος σποράς εξαρτάται από τη σύσταση, τη θερμοκρασία και την εργασία του εδάφους και κυμαίνεται από 2 έως 8 εκατοστά με άριστο τα 5 εκατοστά. Η απαιτούμενη ποσότητα σπόρου ανά στρέμμα κυμαίνεται 2-3 κιλά

Μετά το φύτευμα του αραβοσίτου ακολουθεί σειρά σκαλισμάτων με σκοπό την καταπολέμηση των ζιζανίων μέχρι την συγκομιδή. Τα σκαλίσματα πρέπει να είναι επιφανειακά (μέχρι 8 εκατοστά), για να μην αποκόβονται τμήματα των επιφανειακών ριζών και γίνονται με καλλιεργητή ή φρέζα

Η εφαρμογή ζιζανιοκτόνων συνήθως πραγματοποιείται για καθολικό ψεκασμό του αγρού. Εν τούτης σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να γίνει και κατά λωρίδες πίσω από τον σπορέα για την καταπολέμηση των ζιζανίων που θα βγουν στις γραμμές σποράς. Ο αραβόσιπος είναι ευαίσθητος στον ανταγωνισμό των ζιζανίων. Τα κυριότερα ζιζάνια που δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην καλλιέργεια του αραβοσίτου, είναι η μουχρίτσα, οι σεταριές,

η λουβουδιά, η κύπερη, το κισσό, η περικοκλάδα, κ.ά. Για παράδειγμα η ατραζίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μετά το φύτευμα (Mortimore et al, 1965).

Η συγκομιδή του αραβοσίτου γίνεται, όταν ο καρπός έχει υγρασία 20-30% ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα μέσα. Τα μέσα μηχανικής συγκομιδής που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι συλλεκτικές σπαδικών και οι συλλεκτικές αλωνιστικές μηχανές. Οι πρώτες μπορούν να συγκομίζουν 2 ή περισσότερες γραμμές ταυτόχρονα, αποσπούν τους σπάδικες από τα στελέχη και απομακρύνουν τα βράκτια. Στη συνέχεια οι σπάδικες ξηραίνονται κάτω από φυσικές συνθήκες σε αλώνια ή σε ειδικά υπόστεγα ξήρανσης. Όψιμη συγκομιδή δημιουργεί υλικό τόσο ξηρό ώστε να μην στοιβάζεται καλά για να εκδιωχθεί ο αέρας, πράγμα που είναι απαραίτητο για την επιτυχία της ενσίρωσης (Kirps, 1970).

#### **5.4 Οικολογικές απαιτήσεις**

Ο αραβόσιτος είναι φυτό τροπικής προέλευσης που καλλιεργείται και στις εύκρατες περιοχές. Γενικά ο αραβόσιτος αναπτύσσεται σε περιοχές που επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Η ανάπτυξη επιταχύνεται σε θερμοκρασίες κοντά στο άριστο και εμφανίζεται γρηγορότερα η φόβη. Πολύ υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή ατμοσφαιρική υγρασία στο στάδιο της άνθισης και της γονιμοποίησης έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποδόσεων (Hardegree et al, 2000). Ο αραβόσιτος χρειάζεται τουλάχιστον 400-800 χιλιοστά βροχής κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου. Στην περίπτωση μειωμένων βροχοπτώσεων πρέπει να αρδευτεί η καλλιέργεια, για να δώσει ικανοποιητική παραγωγή

Σε περίπτωση συνεχούς καλλιέργειας του αραβόσιτου ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνετε στην διατήρηση της δομής του εδάφους και αυτό γιατί το επιπλέον όργωμα, τα σβανίσματα και τα σκαλίσματα μπορεί να την καταστρέψουν ή και να την υποβιβάσουν (Δαλιάνης, 1999). Ο αραβόσιτος ευδοκίμει σε βαθιά γόνιμα πηλώδη εδάφη με καλή στράγγιση. Είναι ευαίσθητος στην παρουσία αλάτων στο έδαφος και στο νερό της άρδευσης

## 5.5 Εχθροί και Ασθένειες

Τα έντομα που προκαλούν ζημιές στον αραβόσιτο μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Σε έντομα υπέργειων μερών του φυτού, σε έντομα υπόγειων μερών και σε έντομα αποθήκης (Δαλιάνης, 1999).

### Εχθροί:

- Έντομα υπέργειων μερών: πράσινο σκουλήκι, σηςάμια, πυραμίδα, λεπιδόπτερα, αφίδες φύλλων. Η ζημιά από το πράσινο σκουλήκι μπορεί να φτάσει μέχρι και το 50% της παραγωγής καρπού (Leonard et al, 1963).
- Έντομα υπόγειων μερών: σιδηροσκώληκες, αγροτίδες, αφίδες ριζών.
- Έντομα αποθηκών: σκώρος σίτου, σιποτρώγος, εφέστια, πλόντια, ψείρα σίτου, ψείρα ρυζιού κ.α.

### Ασθένειες:

- Τήξεις των σπόρων και των νεαρών φυτών που οφείλονται σε προσβολές από διάφορους μύκητες πριν ή μετά την βλάστηση των σπόρων.
- Σήψη στελέχους από μύκητες ή βακτήρια με αποτέλεσμα το πλάγιασμα τους.
- Σήψεις σπαδικών και σπόρων από μύκητες.
- Κοινός άνθρακας του αραβοσίτου που προσβάλλει σχεδόν όλα τα υπέργεια μέρη του φυτού σχηματίζοντας όγκους και άνθρακας των ταξιανθιών.
- Τα φύλλα προσβάλλονται από ελμινθοσποριώσεις, σκωρίαση και βακτηριακή κηλίδωση.

## 6. Σπανάκι



*Εικόνα 11: Φυτό σπανακιού*

### 6.1 Συστηματική κατάταξη

Το σπανάκι ανήκει στη τάξη Καρσοφυλλώδη 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 Τζουλιάννα, το κοντό σπανάκι και το πλατύφυλλο Άργους. Έχουν αναπτυχθεί και κάποια υβρίδια για μεγαλύτερη παραγωγή. Το σπανάκι έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο, σε βιταμίνες Α, C, E και Κ, σε χλωροφύλλη, άλατα ιωδίου και σαπωνίνες. Είναι πολύ καλό για την σωστή λειτουργία του εντέρου και κατά της αναιμίας.

### 6.2 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.

### **6.3 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 αραίωμα. 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.

### **6.4 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 επικοινωνίας και της πρώιμης ανάπτυξης του σπόρου, μπορεί να μειώσει δραματικά τους ρυθμούς φυτρώματος, το μέγεθος του σπόρου και τις αποδόσεις. Επάνω από τους  $-8^{\circ}\text{C}$ , οι καταστροφές είναι συνήθως ελάχιστες. Κάτω από τους  $-9$  με  $-10^{\circ}\text{C}$ , οι καταστροφές μπορεί να είναι σοβαρές και μπορεί να χαθεί η σοδειά. Στο πεδίο θερμοκρασιών  $-8$  με  $-10^{\circ}\text{C}$ , 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 υπερφωσφορικό και 15-20 κιλά καλιούχο στο στρέμμα).

### **6.5 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.

## 7. Υλικά & Μέθοδοι

### 7.1. Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων στο θερμοκηπίο, συλλέχθηκε από το αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που βρίσκεται στο Βελεστίνο.

### 7.2 Υλικά προσρόφησης

#### 7.2.1 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα ήταν της εταιρείας S & B Company (Greece), τα χαρακτηριστικά του οποίου δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακα 1. Χημικά συστατικά και Ειδική Επιφάνεια του Κλινοπτιλόλιθου.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SSA
66,98%	13,31%	0,98%	0,87%	3,43%	0,53%	0,78%	30,7m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

#### 7.2.2 Μπετονίτης

Ο μπετονίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Argilometalic Lot τα χαρακτηριστικά του οποίου δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακα 2. Τα χαρακτηριστικά του Μπετονίτη.

E.C.	Specific Surface	Cu	Mn	Ca	Mg
65,57Mmol <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	616,4 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	27,1ppm	972ppm	2,12%	1,51%

#### 7.2.3 Γκαιίτης

Ο γκαιίτης (FeOOH) παρασκευάστηκε με την μέθοδο Schwertmann και Cornell (2000) και τα δύο συστήματα Ζεόλιθου - Γκαιίτη παρασκευάστηκαν με την μέθοδο Dimirkou et al. (2009).

## Παρασκευή γκαιίτη από συστήματα $\text{Fe}^{3+}$

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

A) 1M νιτρικού σιδήρου, το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαππεσταγμένο νερό.

B) 5M ΚΟΗ

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  $70^\circ\text{C}$  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 δισαππεσταγμένο 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.

### 7.2.4 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 ΚΟΗ 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαππεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους  $70^\circ\text{C}$  για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαππεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για 3 ημέρες στους  $40^\circ\text{C}$  και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό δείγμα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο.

### 7.2.5 Σύστημα II

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

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.

### **7.3 Διαδικασία πειράματος**

#### **7.3.1 Πείραμα**

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

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 τρισθενούς χρωμίου και την παρεμπόδιση μεταφοράς του στις καλλιέργειες του καλαμποκιού και του σπανακιού.

Το πειραματικό μέρος περιελάμβανε:

- Έναν τύπο εδάφους
- Δύο καλλιέργειες (καλαμπόκι, σπανάκι)
- Μια δόση τρισθενούς χρωμίου (50ppm)
- Πέντε εδαφοβελτιωτικά
- Τρεις επαναλήψεις
- Τα εδαφοβελτιωτικά που προστέθηκαν ήταν :
- Ο ζεόλιθος (Z) - 1g/Kg εδάφους
- Ο μπεντονίτης (B) - 1g/Kg εδάφους
- Ο γκαιίτης (G) - 0,2g/Kg εδάφους
- Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιίτης I (Z-GR ή Z-G-I) - 0,2g/Kg εδάφους
- Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιίτης 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.

### **7.3.2 Θερμοκήπιο**

Η εφαρμογή του τρισθενούς 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. 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).

### **7.4 Προσδιορισμός ολικών ποσοτήτων χρωμίου**

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

#### **Αντιδραστήρια**

- απεσταγμένο νερό
- HNO<sub>3</sub> 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  $3 \pm 0,001$ gr εδαφικού δείγματος και τοποθετούνται μέσα σε ειδικούς σωλήνες πέψης σχήματος U. Προστίθενται 21mL διαλύματος π. HCl και 7mL π. HNO<sub>3</sub>. 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 HNO<sub>3</sub> 12,5 %.



Εικόνα 12: 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  $\text{HNO}_3$  12,5%, για να ξεπλυθούν όσο το δυνατό πιο καλά οι σωλήνες πέψης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι το  $\text{HNO}_3$  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.

## **7.5 Προσδιορισμός διαθέσιμων ποσοτήτων χρωμίου**

### **Αρχή της μεθόδου εκχύλισης**

Η μέθοδος των Lindsay και Norwell(1978), εφαρμόστηκε αρχικά για τη μελέτη της διαθεσιμότητας του σιδήρου στο έδαφος και κατόπιν χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των διαθέσιμων ποσοτήτων των μετάλλων Mn, Zn, Cu, Ni και Cd.

Η ποσότητα του σιδήρου η οποία είναι διαθέσιμη για τα φυτά μεταβάλλεται ανάμεσα σε μεγάλα όρια. Ελάχιστες ποσότητες σιδήρου παρατηρούνται σε εδάφη τα οποία περιέχουν περίσσεια ανθρακικού ασβεστίου, αλλά μερικές φορές είναι δυνατό να παρατηρηθούν μικρές ποσότητες σιδήρου και σε ουδέτερα ή ακόμη και σε όξινα εδάφη. Τα φυτά τα οποία μεγαλώνουν σε τέτοιου είδους εδάφη εμφανίζουν το φαινόμενο της χλώρωσης.

Μεγάλες συγκεντρώσεις σιδήρου εμφανίζονται σε ισχυρά όξινα εδάφη ή σε εδάφη τα οποία δεν έχουν ικανοποιητικές συνθήκες αερισμού. Σε αυτές τις συνθήκες υπάρχουν περιπτώσεις φυτών που εμφανίζουν τοξικά συμπτώματα.

Διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί με σκοπό να προσδιοριστεί η ποσότητα του διαθέσιμου σιδήρου στα εδάφη. Σε αρκετές εργασίες έχει γίνει προσπάθεια να προσδιοριστεί ο υδατοδιαλυτός σίδηρος, αλλά οι ποσότητες του σιδήρου που μπορούν να εκχυλιστούν μόνο με νερό είναι ελάχιστες έως



μηδαμινές. Η παρουσία αναγωγικών μέσων στο μέσο εκχύλισης, αυξάνει την ποσότητα του σιδήρου που εκχυλίζεται από το δείγμα.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,5% οξαλικού οξέος και το 1932 ο Morgan χρησιμοποίησε διάλυμα 0,2% υδροξυ-κινόνης σε οξικό αμμώνιο, για το σκοπό αυτό.

Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποίησαν αραιά διαλύματα οξέων ή ρυθμιστικά διαλύματα χαμηλού pH ως εκχυλιστικά διαλύματα.

Το 1969 οι Purves και McKenzie χρησιμοποίησαν το οξικό νάτριο σε pH=4,8. Οι ίδιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν επίσης διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου σε pH=4,8 αλλά και διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου σε pH=3.

Το 1969 οι Lindsay και Norwell εκχύλισαν Fe χρησιμοποιώντας EDDHA (αιθυλενοδιαμίνη δι-(ο-υδροξυ-φαινολοξικό οξύ))

Το 1972 ο Norwell σύγκρινε την σταθερότητα των συμπλόκων του σιδήρου ως συνάρτηση του pH του εδάφους και διαπίστωσε ότι το σύμπλοκο Fe-EDDHA δεν ανταγωνίζεται από άλλα ιόντα σε εύρος pH από 4 έως 9. Η συμπλοκοποίηση του σιδήρου από το αιθυλοδιάμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA). Κυκλο-εξανεδιάμινο-τετραοξικό οξύ (CDTA) και από το διαιθυλενο-τριάμινο-τριοξικό οξύ (DTPA) περιορίζεται σημαντικά από την παρουσία ασβεστίου σε pH=6-7.

Το 1978 Lindsay και Norwell κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το DTPA είναι το καταλληλότερο εκχυλιστικό μέσο και συγχρόνως επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των Fe, Mn, Zn και Cu.

Η συμπλοκοποίηση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου από το DTPA είναι μεγαλύτερη σε pH<7, αλλά έχει σημαντική τιμή και σε pH=7,3, που έχει και το εκχυλιστικό μέσο. Επειδή ο σίδηρος συνήθως απουσιάζει στα αλκαλικά εδάφη, το εκχυλιστικό μέσο έχει παρασκευαστεί με σκοπό να αποφεύγεται η υπερβολική διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου κατά την απελευθέρωση του δεσμευμένου σιδήρου. Αυτό επιτεύχθηκε σταθεροποιώντας το pH σε ελάχιστα αλκαλική περιοχή στην οποία είναι διαλυτό το ασβέστιο. Η ύπαρξη του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου(0,02M) επιτρέπει την επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στην ιοντική μορφή του ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου, του οποίου περιορίζει την διαλυτότητα. Το pH=7,3 σταθεροποιείται με τη χρήση του TEA και ταυτόχρονα εμποδίζεται η διάλυση των συνυπαρχόντων βαρέων μετάλλων, η οποία αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH. Το TEA

(τριαιθανολαμίνη) χρησιμοποιείται επειδή έχει  $pK_a=7,8$  και επίσης επειδή καίγεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με Ατομική Απορρόφηση.

Στο εκχυλιστικό μέσο το DTPA δεσμεύεται από το ασβέστιο. Στην τιμή  $pH=7,3$  περίπου τα τρία τέταρτα του TEA βρίσκονται σε κατάσταση ιονισμού.

Με την προσθήκη του εκχυλιστικού στα εδάφη, ελευθερώνεται στο διάλυμα μεγάλο ποσοστό των ιόντων Ca και Mg που βρίσκονται σε θέσεις ιονανταλλαγής. Αυτό το φαινόμενο της ιονανταλλαγής, συνήθως αυξάνει την συγκέντρωση του ιονικού ασβεστίου κατά 2 ή 3 φορές και ελαττώνει τη διάλυση του  $CaCO_3$  στα αλκαλικά εδάφη.

Η επιλογή του DTPA έγινε με βάση το γεγονός ότι γίνεται, όπως αναφέρθηκε, εκλεκτικά ταυτόχρονα συμπλοκοποίηση Fe, Mn, Zn και Cu. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι οι σταθερές σταθερότητας για το Ni και το Cd είναι εξίσου ικανοποιητικές και για τα στοιχεία αυτά.

### **Παρασκευή εκχυλιστικού διαλύματος DTPA**

DTPA εκχυλιστικό διάλυμα: 0,005M DTPA, 0,01M  $CaCl_2$ , και 0,1M TEA, το οποίο σταθεροποιείται σε τιμή  $pH=7,3$  με HCl.

Για την Παρασκευή 1L του διαλύματος αυτού διαλύονται 14,92g του αντιδραστηρίου TEA, 1,967g του αντιδραστηρίου DTPA και 1,47g  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  σε 900ml απεσταγμένου ύδατος.

Στο διάλυμα που προέκυψε με αυτόν τον τρόπο προστίθεται ποσότητα διαλύματος HCl 1N έτσι ώστε το pH να σταθεροποιηθεί στην τιμή  $7,3 \pm 0,05$ .

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

### **Πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000mg/L**

Παρασκευάζονται με διάλυση του περιεχομένου της αντίστοιχης αμπούλας (1g) σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με διάλυμα  $HNO_3$  1% κ.ο.

### **Μέθοδος**

Σε κωνική φιάλη των 125ml προστίθενται 10g αεροξηραθέντος εδάφους. Κατόπιν προστίθενται 20ml διαλύματος DTPA. Πραγματοποιείται

ανακίνηση για 2 ώρες με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα. Κατόπιν ακολουθεί διήθηση με ηθμό Whatman No 42. Παράλληλα πραγματοποιείται και τυφλός προσδιορισμός σε διάλυμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδραστήρια εκτός από τα 10g εδάφους.

Για την κατασκευή των πρότυπων καμπύλων και στην συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων, χρησιμοποιούνται διαλύματα τα οποία παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml μεταφέροντας τις κατάλληλες ποσότητες των πρότυπων διαλυμάτων και συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης με το εκχυλιστικό διάλυμα DTPA.

Όλα τα σκεύη τα οποία έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο ή με το έδαφος ή με το διήθημα, ξεπλένονται με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  1:1, με άφθονο απεσταγμένο νερό και διάλυμα  $\text{HNO}_3$  1% κ.ο.

Τα εκχυλιστικά του εδάφους που δεν αναλύονται μέσα σε 2-3 ημέρες τοποθετούνται σε ψυγείο, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η μικροβιακή δραστηριότητα.

### Υπολογισμοί

Υπολογίζεται σε mg/Kg ξηρού βάρους η συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων εδάφους.

Για την συγκέντρωση του μετάλλου (M) στο αεροξηραθέν έδαφος ισχύει ο παρακάτω τύπος:

**$20 \cdot ((\text{mg M/L στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M/L στο τυφλό διάλυμα}) / 10) = \text{mg M/L αεροξηραθέντος εδάφους}$**

### Γενικές παρατηρήσεις για τους υπολογισμούς

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

Για ένα τυπικό ιλυοπηλώδες έδαφος με 2,5% οργανική ουσία, το οποίο μπορεί να περάσει από κόσκινο 10mesh, έχει πυκνότητα 1,18g/ml, σε σχέση με την τιμή 1,32g/ml που παρουσιάζει ένα αδιατάραχτο δείγμα εδάφους.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα εκφράζονται σε μονάδες μάζας ξηρού εδάφους και γι' αυτό είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η υγρασία των εδαφικών δειγμάτων.

Ο παραπάνω τύπος όταν είναι γνωστή η υγρασία του εδάφους μετασχηματίζεται ως εξής:

$$20 \cdot ((\text{mg M/L στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M/L στο τυφλό διάλυμα}) / (10 - 10 \cdot \text{υγρασία}) / 100) = \text{mg M/L αεροξηραθέντος εδάφους}$$

## 7.6 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  $\text{HNO}_3$  συγκέντρωσης 2 N και πυκνότητας  $\rho = 1,42 \text{ g mL}^{-1}$

### Μέθοδος 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 °C. Μετά την συμπλήρωση του χρόνου καύσης του φυτικού

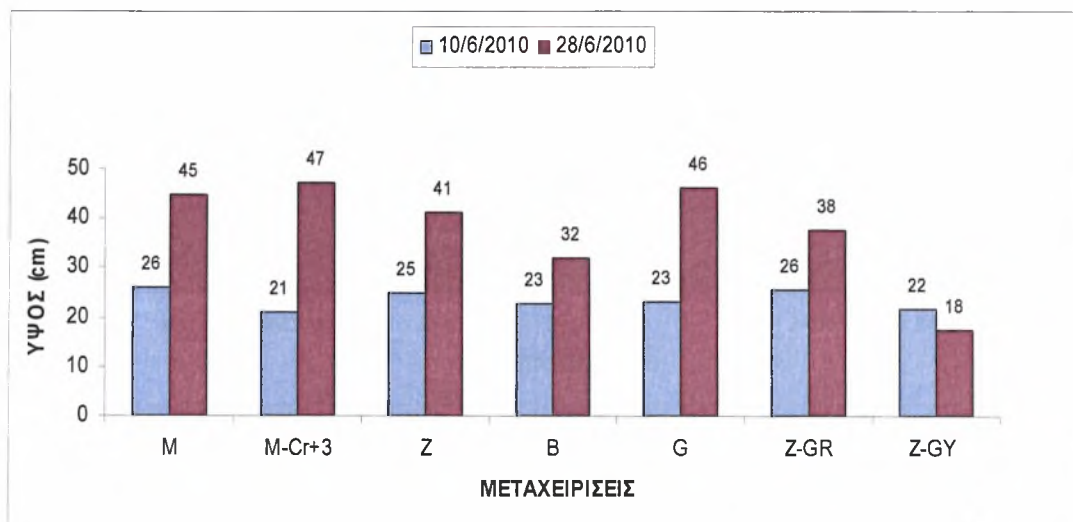
δείγματος (λευκή τέφρα), απομακρύνεται το χωνευτήριο από το φούρνο και προστίθεται ελάχιστο απεσταγμένο νερό για να εμποδιστεί η διαφυγή της φυτικής ύλης που βρίσκεται με τη μορφή σκόνης. Κατόπιν, το χωνευτήριο μεταφέρεται στον απαγωγό και προστίθενται 5 mL διαλύματος 2N HCl.

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.

## Αποτελέσματα

### 8.1 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του καλαμποκιού.



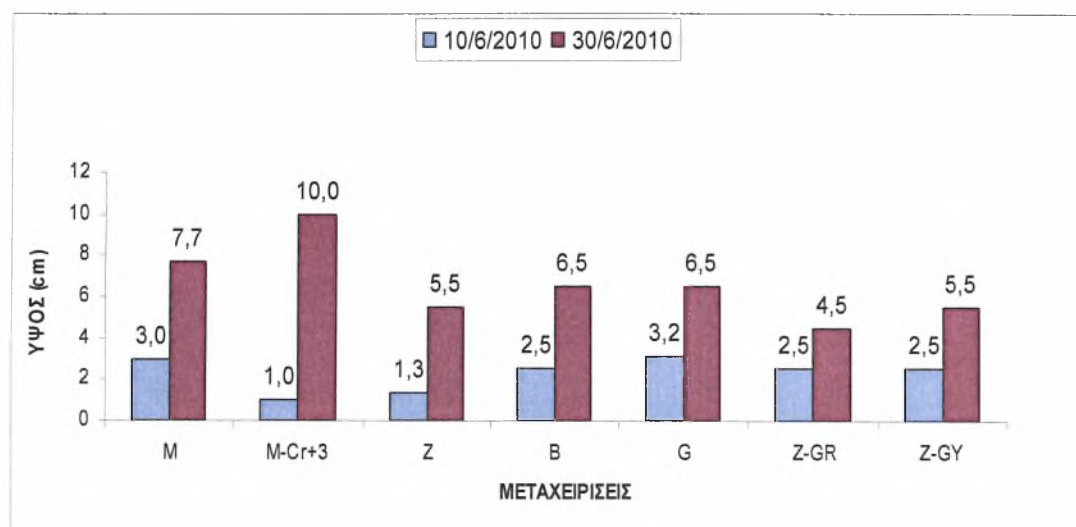
Γράφημα 1. Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του καλαμποκιού.

Στις δύο πρώτες στήλες του γραφήματος 1, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, στο ύψος του καλαμποκιού. Από την σύγκριση του μάρτυρα με αυτή της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, προκύπτει ότι το ύψος του φυτού αναστέλλεται τις πρώτες 30 μέρες, ενώ το φαινόμενο αυτό εξαλείφεται με την πάροδο του χρόνου.

Στις υπόλοιπες πέντε στήλες του γραφήματος 1, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου με την προσθήκη και των εδαφοβελτιωτικών, στο ύψος του φυτού του καλαμποκιού.

Από την σύγκριση της δεύτερης στήλης του γραφήματος, με τις υπόλοιπες πέντε στήλες, προκύπτει ότι τις πρώτες 30 μέρες, το ύψος του, αυξάνεται με σειρά αύξησης Z-GR.>ζεόλιθος>μπετονίτης>γκαιίτης>Z-GY. Καθώς το φυτό αναπτύσσεται, το ύψος του μειώνεται, με σειρά μείωσης Z-GY>μπετονίτης> Z-GR>ζεόλιθος>γκαιίτης.

## 8.2 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού του σπανακιού.



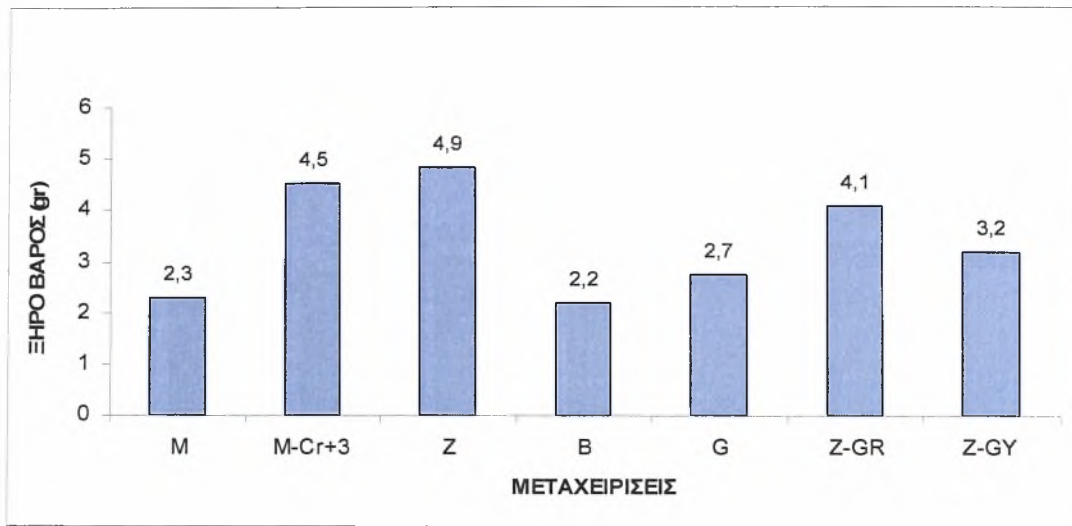
Γράφημα 2. Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του σπανακιού.

Στις δύο πρώτες στήλες του γραφήματος 2, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, στο ύψος του σπανακιού. Από την σύγκριση του μάρτυρα με αυτή της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, προκύπτει ότι το ύψος του φυτού αναστέλλεται τις πρώτες 30 μέρες, ενώ το φαινόμενο αυτό εξαλείφεται με την πάροδο του χρόνου.

Στις υπόλοιπες πέντε στήλες του γραφήματος 1, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου με την προσθήκη και των εδαφοβελτιωτικών, στο ύψος του φυτού του σπανακιού.

Από την σύγκριση της δεύτερης στήλης του γραφήματος, με τις υπόλοιπες πέντε στήλες, προκύπτει ότι τις πρώτες 30 μέρες, το ύψος του, αυξάνεται με σειρά αύξησης γκαϊπίτης>μπετονίτης=Z-GR.=Z-GY>ζεόλιθος. Καθώς το φυτό αναπτύσσεται, το ύψος του μειώνεται, με σειρά μείωσης Z-GR >Z-GY=ζεόλιθος>μπετονίτης=γκαιπίτης.

### 8.3 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του καλαμποκιού.



Γράφημα 3. Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του καλαμποκιού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά

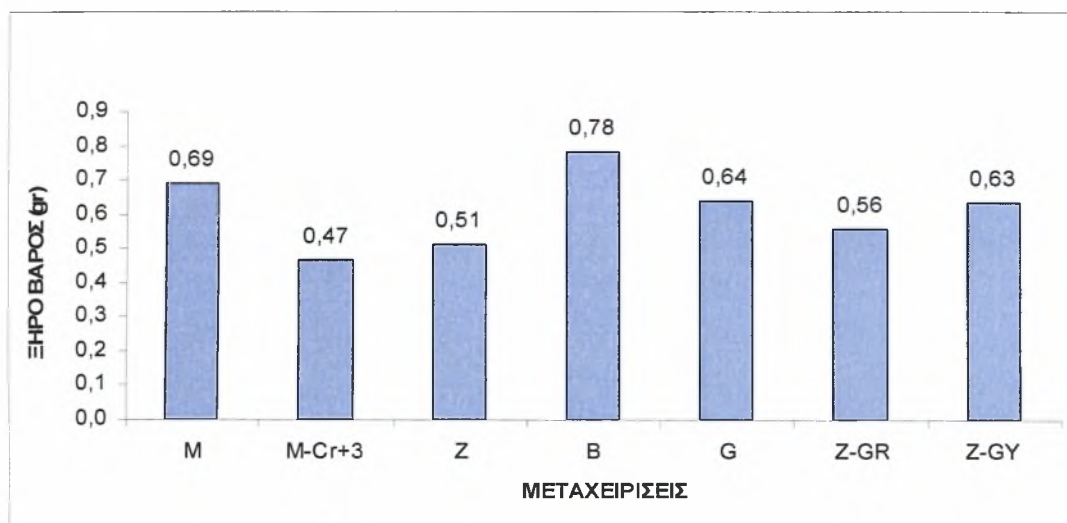
Στις δύο πρώτες στήλες του γραφήματος 3, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, στο ξηρό βάρος του καλαμποκιού. Από την σύγκριση του μάρτυρα με αυτή της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, προκύπτει αύξηση του ξηρού βάρους του. Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου δεν επηρεάζει την ανάπτυξη του φυτού.

Στις υπόλοιπες πέντε στήλες του γραφήματος 3, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου με την προσθήκη και των εδαφοβελτιωτικών, στο ξηρό βάρος του καλαμποκιού.

Από την σύγκριση της δεύτερης στήλης του γραφήματος, με τις υπόλοιπες πέντε στήλες, προκύπτει μείωση του ξηρού βάρους, με σειρά μείωσης μπρετονίτης>γκαιίτης>Z-GY>Z-GR. Ενώ η προσθήκη ζεόλιθου, σύμφωνα με την τρίτη στήλη του γραφήματος, αύξησε το ξηρό βάρος του καλαμποκιού.



#### 8.4 Μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου (Cr III) και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του φυτού του σπανακιού.



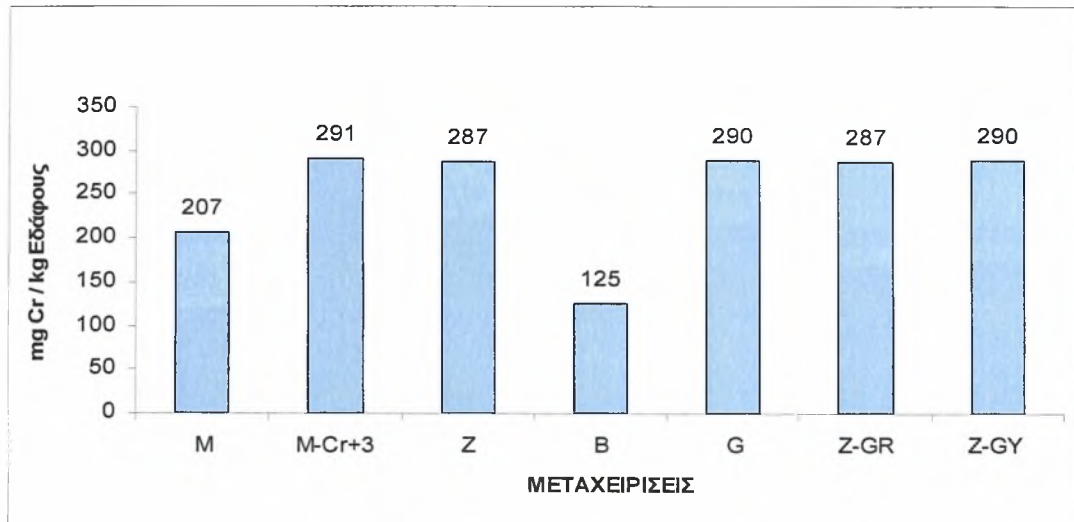
Γράφημα 4. Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σπανακιού σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά.

Στις δύο πρώτες στήλες του γραφήματος 4, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, στο ξηρό βάρος του σπανακιού. Από την σύγκριση του μάρτυρα με αυτή της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου, προκύπτει μείωση του ξηρού βάρους του.

Στις υπόλοιπες πέντε στήλες του γραφήματος 4, παρατηρούμε την επίδραση της προσθήκης του τρισθενούς χρωμίου με την προσθήκη και των εδαφοβελτιωτικών, στο ξηρό βάρος του σπανακιού.

Από την σύγκριση της δεύτερης στήλης του γραφήματος, με τις υπόλοιπες πέντε στήλες, προκύπτει αύξηση του ξηρού βάρους, με σειρά αύξησης μπετονίτης> γκαϊπίτης> Z-GY>Z-GR>ζεόλιθος.

### 8.5 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος μετά τη καλλιέργεια καλαμποκιού.



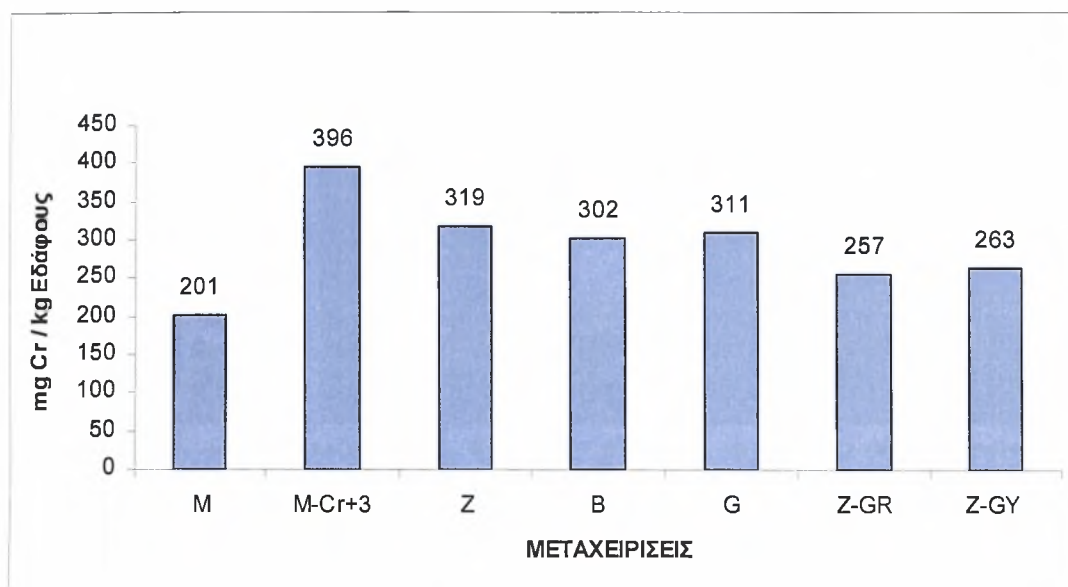
Γράφημα 5. Η συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια καλαμποκιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις

Από την σύγκριση των δύο πρώτων στηλών του γραφήματος 5 που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος, μετά την καλλιέργεια του καλαμποκιού, φαίνεται ότι στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε τρισθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος αυξήθηκε κατά 39% (84 ppm).

Από τη σύγκριση των υπολοίπων 5 στηλών με τη δεύτερη στήλη του ίδιου γραφήματος που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος μετά την προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, προκύπτει ότι, την μεγαλύτερη κατακράτηση τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος, επιφέρει ο μπετονίτης, και ακολουθούν με σειρά μείωσης ζεόλιθος= Z-GR, > γκαιίτης=Z-GY.

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών στο συγκεκριμένο έδαφος μειώνει την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου από 0,34 έως 57,6 %.

## 8.6 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος μετά τη καλλιέργεια σπανακιού.



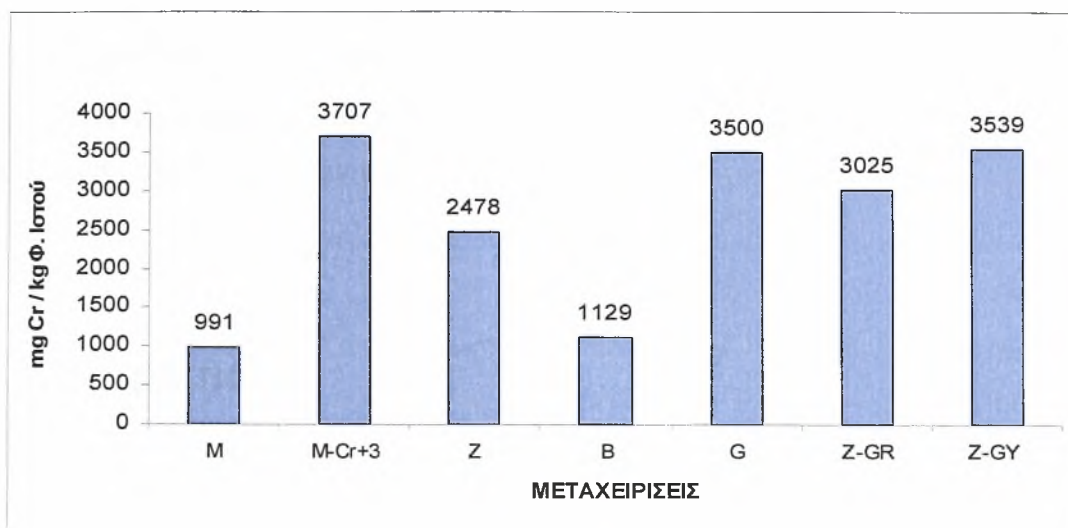
Γράφημα 6. Η συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις.

Από την σύγκριση των δύο πρώτων στηλών του γραφήματος 7 που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος, μετά την καλλιέργεια του σπανακιού, φαίνεται ότι στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε τρισθενές χρώμιο, η συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος αυξήθηκε κατά 97% (195 ppm).

Από τη σύγκριση των υπολοίπων 5 στηλών με τη δεύτερη στήλη του ίδιου γραφήματος που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος μετά την προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, προκύπτει ότι, την μεγαλύτερη κατακράτηση τρισθενούς χρωμίου, επιφέρει το σύστημα Z-GR (35,1%), και ακολουθούν με σειρά μείωσης το σύστημα Z-GY > μπετονίτης > γκαϊπίτης > ζεόλιθος..

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η προσθήκη των εδαφοβελτιωτικών στο συγκεκριμένο έδαφος μειώνει την συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου από 35,1% έως 19,4%.

## 8.7 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού.



Γράφημα 7. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού μετά την καλλιέργεια σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις

Από την σύγκριση των δύο πρώτων στηλών του γραφήματος 7 που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού, μετά την συγκομιδή, φαίνεται ότι στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε τρισθένες χρώμιο, η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό αυξήθηκε κατά 274% ( 2716ppm).

Από τη σύγκριση των υπολοίπων 5 στηλών με τη δεύτερη στήλη του ίδιου γραφήματος που υποδηλώνουν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό μετά την προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, προκύπτει ότι, την μεγαλύτερη μείωση επιφέρει ο μπετονίτης (69,5%) , και ακολουθούν με τη σειρά ο ζεόλιθος (33,2%), το σύστημα Z-GR (18,5%), ο γκαϊπίτης (5,6%) και το σύστημα Z-GY (4,5%).

Ο μπετονίτης μειώνει κατά 64,5% την μεταφορά του ολικού Cr από το έδαφος προς το φυτό, αποτελώντας έτσι το καταλληλότερο από τα υπό εξέταση εδαφοβελτιωτικά για την κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του καλαμποκιού.

## **8.8 Μελέτη της επίδρασης των εδαφοβελτιωτικών στην μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό του σπανακιού.**

Από τη μελέτη της μεταφοράς του διαθέσιμου χρωμίου από το έδαφος στο φυτό του σπανακιού, προκύπτει ότι δεν υπάρχει μεταφορά του διαθέσιμου χρωμίου στο φυτικό του ιστό, όταν η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος δεν υπερβαίνει τα 50 ppm.

### **Συμπεράσματα**

Από τη μελέτη της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, στο ύψος και το ξηρό βάρος, των φυτών καλαμποκιού και σπανακιού, καθώς και τη συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος και του ολικού χρωμίου στο φυτικό ιστό, προκύπτει ότι:

A) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος, μειώνει το ύψος των φυτών καλαμποκιού και σπανακιού. Η προσθήκη αυτή εξαλείφεται μετά το πέρας των 30 ημερών.

B) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, αυξάνει το ύψος των φυτών καλαμποκιού και σπανακιού, τις πρώτες 30 μέρες. Την μεγαλύτερη επίδραση, για το καλαμπόκι, έχει το σύστημα Z-GR και την μικρότερη το σύστημα Z-GY. Ενώ για το σπανάκι, την μεγαλύτερη επίδραση, έχει ο γκαιίτης και την μικρότερη ο ζεόλιθος.

Καθώς τα φυτά αναπτύσσονται, το ύψος τους μειώνεται. Τη μεγαλύτερη επίδραση, στο ύψος του καλαμποκιού, την ασκεί το σύστημα Z-GY και την μικρότερη ο γκαιίτης. Ενώ για το σπανάκι, τη μεγαλύτερη μείωση του ύψους του, επιφέρει το σύστημα Z-GR και τη μικρότερη ο γκαιίτης και ο μπετονίτης.

Γ) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος, δεν επηρεάζει την ανάπτυξη του καλαμποκιού.

Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, μειώνει το ξηρό βάρος του καλαμποκιού. Τη μεγαλύτερη μείωση επιφέρει ο μπετονίτης, και τη μικρότερη το σύστημα Z-GR. Η προσθήκη ζεόλιθου αύξησε το ξηρό βάρος του φυτού, όπως και η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου.

Δ) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος, μειώνει το ξηρό βάρος του σπανακιού. Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, αυξάνει το ξηρό βάρος του σπανακιού. Τη μεγαλύτερη αύξηση επιφέρει ο μπετονίτης, και τη μικρότερη ο ζεόλιθος.

Ε) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος, όπου καλλιεργήθηκαν καλαμπόκι και σπανάκι, αύξησε τη συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου, κατά 39% (84 ppm), και κατά 97% (195 ppm) αντίστοιχα για το καλαμπόκι και το σπανάκι.

ΣΤ) Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, όπου καλλιεργήθηκε καλαμπόκι και σπανάκι, μείωσε τη συγκέντρωση του διαθέσιμου χρωμίου. Τη μεγαλύτερη κατακράτηση τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος, όπου καλλιεργήθηκε καλαμπόκι, επιφέρει ο μπετονίτης και τη μικρότερη ο γκαιίτης και το σύστημα Z-GY. Τη μεγαλύτερη κατακράτηση τρισθενούς χρωμίου από το έδαφος, όπου καλλιεργήθηκε σπανάκι, επιφέρει το σύστημα Z-GR και τη μικρότερη ο ζεόλιθος.

Ζ) Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καλαμπόκι, μετά τη συγκομιδή, αυξάνει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό του ιστό, κατά 274% (2716 ppm). Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και των εδαφοβελτιωτικών, στο έδαφος όπου καλλιεργήθηκε καλαμπόκι, μετά τη συγκομιδή, μειώνει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό του ιστό. Τη μεγαλύτερη μείωση επιφέρει ο μπετονίτης και τη μικρότερη το σύστημα Z-GY.

Ο μπετονίτης μειώνει κατά 64,5% την μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος προς το φυτό, αποτελώντας έτσι το καταλληλότερο από τα υπό εξέταση εδαφοβελτιωτικά για την κατακράτηση του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του καλαμποκιού.

Η) Η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος όπου καλλιεργήθηκε σπανάκι, μετά τη συγκομιδή του, δε μεταβάλλει τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτικό του ιστό. Δεν υπάρχει μεταφορά του διαθέσιμου χρωμίου στο φυτικό ιστό του σπανακιού, όταν η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος δεν υπερβαίνει τα 50 ppm.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 1<sup>η</sup> - 2<sup>η</sup> - 3<sup>η</sup> ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό καλαμποκιού	Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό καλαμποκιού	Φυτό καλαμποκιού
Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος 1g Z	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR Φυτό καλαμποκιού
Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό καλαμποκιού	Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό καλαμποκιού
Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup>	Έδαφος 0,2 g G
Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό καλαμποκιού	Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό καλαμποκιού
Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος 1g B	Έδαφος
Έδαφος Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup>
Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό καλαμποκιού	Φυτό καλαμποκιού	Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό καλαμποκιού
Έδαφος	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό καλαμποκιού	Έδαφος 1g Z
Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2 g G	Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό καλαμποκιού

Έδαφος 1g B	Έδαφος 0,2g Z-GR	Έδαφος 0,2g Z-GY
Έδαφος 0,2 g G	Έδαφος 0,2g Z-GY	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό καλαμποκιού
Έδαφος 0,2g Z-GY	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR Φυτό καλαμποκιού	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 καλαμποκιού.



1<sup>η</sup> - 2<sup>η</sup> - 3<sup>η</sup> ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ

Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό σπανακιού	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR
Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό σπανακιού	Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό σπανακιού	Έδαφος 0,2g Z-GR
Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό σπανακιού	Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό σπανακιού
Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup> 1g Z Φυτό σπανακιού
Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR Φυτό σπανακιού	Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό σπανακιού	Έδαφος 0,2g Z-GY
Φυτό σπανακιού	Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό σπανακιού	Έδαφος 1g Z
Έδαφος Cr <sup>+3</sup>	Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2 g G
Έδαφος Cr <sup>+3</sup> Φυτό σπανακιού	Έδαφος	Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό σπανακιού
Έδαφος	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GR Φυτό σπανακιού	Έδαφος 1g B
Έδαφος 1g Z	Έδαφος 0,2g Z-GR	Cr <sup>+3</sup> 1g B Φυτό σπανακιού
Έδαφος 1g B	Έδαφος 0,2g Z-GY	Έδαφος

Έδαφος 0,2 g G	Cr <sup>+3</sup> 0,2g G Φυτό σπανακιού	Cr <sup>+3</sup> 0,2g Z-GY Φυτό σπανακιού
Έδαφος 0,2g Z-GY	Έδαφος 0,2 g G	Έδαφος Cr <sub>6</sub> <sup>+</sup>
Έδαφος 0,2g Z-GR	Έδαφος 1g B	Φυτό σπανακιού

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



Εικόνα 1: Φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο του Π.Θ. στα οποία πραγματοποιήθηκε το πείραμα



Εικόνα 2: Φυτοδοχείο με καλλιέργεια σπανακιού στο 1<sup>ο</sup> στάδιο ανάπτυξης



Εικόνα 3: Φυτοδοχεία με σπανάκι

## 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.caearthminerals.com](http://www.caearthminerals.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 Nichel 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 Minerls 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*. 3<sup>rd</sup> 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://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=1)
- [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Hexavalent\\_chromium](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://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



004000110335