

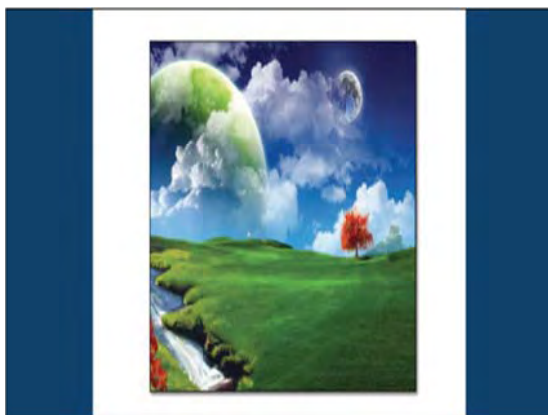


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Αικατερίνη Ι. Μόλλα

**Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από νιτρικά,
αμμωνιακά και χρώμιο και αξιοποίηση αυτών στην
καλλιέργεια φυτών**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



Βόλος, 2012

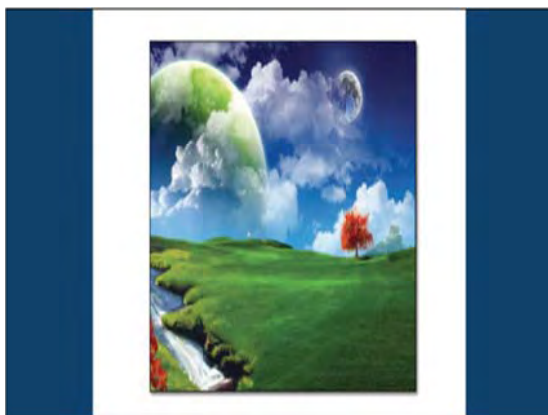


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Αικατερίνη Ι. Μόλλα

**Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από νιτρικά,
αμμωνιακά και χρώμιο και αξιοποίηση αυτών στην
καλλιέργεια φυτών**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



Βόλος, 2012

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Αικατερίνη Ι. Μόλλα

**«Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από νιτρικά, αμμωνιακά
και χρώμιο και αξιοποίηση αυτών στην καλλιέργεια φυτών »**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε στην Σχολή Γεωπονικών Επιστημών,
Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος
Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: **18^{ης} Δεκεμβρίου 2012**

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγήτρια **Α. Δημήρκου**, Επιβλέπουσα

Καθηγητής **Ν. Δαναλάτος**, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Λέκτορας **Β. Αντωνιάδης**, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Καθηγήτρια **Μ. Σακελλαρίου**, Εξεταστής

Καθηγητής **Ν. Μισοπολινός**, Εξεταστής

Καθηγητής **Γ. Ζαλίδης**, Εξεταστής

Λέκτορας **Κ. Σκόρδας**, Εξεταστής

**«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από την Σχολή Γεωπονικών
Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των
γνωμών του συγγραφέως» (N 5343 / 1932, άρθρο 202, παρ. 2)**

**Στην καθηγήτρια μου
Δημήρκου Ανθούλα**

– ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ –

Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από νιτρικά, αμμωνιακά και χρώμιο και αξιοποίηση αυτών στην καλλιέργεια φυτών

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ix
ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ	xii
Κεφάλαιο 1. ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	1
1.1 Βασικές αρχές προσροφητικών φαινομένων	1
1.2 Ζεόλιθος	2
1.3 Μπετονίτης	7
1.4 Γκαιτίτης	12
Βιβλιογραφία	15
Κεφάλαιο 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ - ΧΡΩΜΙΟ	19
2.1 Βαρέα μέταλλα	19
2.1.1 Εισαγωγή	19
2.1.2 Προέλευση βαρέων μετάλλων	20
2.1.3 Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος	21
2.1.4 Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος	22
2.1.5 Δέσμευση βαρέων μετάλλων από τη στερεή φάση του εδάφους	23
2.1.6 Πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά	23
2.1.7 Ρύπανση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων	24
2.1.8 Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα	25
2.1.9 Εκτίμηση των επιπτώσεων της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα στο έδαφος	27

2.2	Χρώμιο	29
2.2.1	Εισαγωγή	29
2.2.2	Προέλευση του χρωμίου	30
2.2.3	Σχέσεις εδάφους – φυτού	30
2.2.4	Όρια χρωμίου για την προστασία του περιβάλλοντος	30
2.2.5	Έκθεση του ανθρώπου στο χρώμιο	31
2.2	Τρισθενές χρώμιο	32
2.3	Εξασθενές χρώμιο	33
2.4	Μετασχηματισμός του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και αντιστρόφως	35
	Βιβλιογραφία	37
	Κεφάλαιο 3. ΝΙΤΡΙΚΑ - ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ	40
3.1	Νιτρικά	40
3.2	Σημεία συσσώρευσης νιτρικών στα φυτά	41
3.3	Νιτρικά και ανθρώπινος οργανισμός	43
3.4	Αμμωνιακά	47
3.5	Διαφορές νιτρικών - αμμωνιακών	48
	Βιβλιογραφία	49
	Κεφάλαιο 4. ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	51
4.1	Αραβόσιτος (<i>Zea mays</i>)	51
4.2	Σιτάρι (<i>Triticum durum</i>)	51
4.3	Σπανάκι (<i>Spinacea oleracea</i> L.)	52
4.4	Βλίτο τραχύ (<i>Amaranthus retroflexus</i> L.)	53
	Βιβλιογραφία	54
	Κεφάλαιο 5. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	55
5.1	Εισαγωγή	55
5.2	Langmuir εξίσωση	55
5.3.	Freundlich εξίσωση	56
5.4	Τυπική απόκλιση (SD)	57
	Βιβλιογραφία	58
	Κεφάλαιο 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	59
6.1	Νιτρικά	59
6.2	Αμμωνιακά	61

6.3	Χρώμιο	62
6.3.1	Τρισθενές Χρώμιο	62
6.3.2	Εξασθενές Χρώμιο	65
	Βιβλιογραφία	69
	Κεφάλαιο 7. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	74
7.1	Έδαφος	74
7.2	Νωπή κοπριά	75
7.3	Υλικά προσρόφησης (Βελτιωτικά)	75
7.3.1	Ζεόλιθος - Μπεντονίτης	75
7.3.2	Γκαιτίτης	76
7.4	Πειράματα εργαστηρίου	78
7.4.1	Πειράματα προσρόφησης νιτρικών ιόντων	78
7.4.2	Πειράματα προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου	79
7.4.3	Πειράματα προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου	80
7.4.4	Πειράματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου	81
7.5	Πειράματα θερμοκηπίου	82
7.5.1	Περιοχή μελέτης	82
7.5.2	Πρώτος κύκλος πειραμάτων	82
7.5.2.1	Πείραμα	82
7.5.2.2	Θερμοκήπιο	83
7.5.3	Δεύτερος κύκλος πειραμάτων	84
7.5.3.1	Πείραμα	84
7.5.3.2	Θερμοκήπιο	85
7.6	Εργαστηριακές αναλύσεις	86
7.7	Παρουσίαση δεδομένων	89
	Βιβλιογραφία	90
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	92
	Προσρόφηση νιτρικών ιόντων, αμμωνιακού αζώτου, τρισθενούς και	
8.1	εξασθενούς χρωμίου από βελτιωτικά	
8.1.1	Προσρόφηση νιτρικών ιόντων από ζεόλιθο, μπετονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών	92
8.1.2	Προσρόφηση αμμωνιακού αζώτου από ζεόλιθο, μπετονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών	97

8.1.3	Προσρόφηση ιόντων τρισθενούς χρωμίου από ζεόλιθο, μπετονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών	101
8.1.4	Προσρόφηση νιτρικών ιόντων εξασθενούς χρωμίου από ζεόλιθο, μπετονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών	107
Αποτελέσματα και συζήτηση του πρώτου κύκλου πειραμάτων στο		
8.2	θερμοκήπιο	112
8.2.1	Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σιταριού και του αραβοσίτου, της περιεκτικότητας του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος καθώς και του νιτρικού αζώτου στο φυτό.	112
8.2.2	Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σπανακιού, της περιεκτικότητας του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος καθώς και του νιτρικού αζώτου στο φυτό	126
8.2.3	Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στις καλλιέργειες σιταριού, αραβοσίτου και σπανακιού	133
8.2.4	Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στις καλλιέργειες σιταριού, αραβοσίτου και σπανακιού	142
Αποτελέσματα και συζήτηση του δευτέρου κύκλου πειραμάτων στο		
8.3	θερμοκήπιο	153
8.3.1	Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με την προσθήκη κοπριάς	153
8.3.2	Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με την προσθήκη κοπριάς	161
Βιβλιογραφία		174
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		181
ABSTRACT		187
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ		190
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι		190
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ		201
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ		215

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τη βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κα. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος Π.Θ. και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση και συμπαράστασή της για την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής. Η επιστημονική και η ηθική υποστήριξή της έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της μελέτης μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Αθανάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος Π.Θ. και μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη, Λέκτορα του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος Π.Θ. μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις εποικοδομητικές διορθώσεις και υποδείξεις της και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής κα. Σακελλαρίου Μαρία, Καθηγήτρια Π.Θ., κ. Νικόλαο Μισοπολινό, Ομότιμο Καθηγητή Α.Π.Θ., κ. Γεώργιο Ζαλίδη, Καθηγητή Α.Π.Θ. και κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Λέκτορα Π.Θ. για την βοήθεια, τις υποδείξεις και την συνεργασία τους.

Οφείλω να ευχαριστήσω επίσης, τον Υ.Δ. Αλέξιο Λόλα για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων της διατριβής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε όλους τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής και ιδιαίτερος στην Έφη Κατσαρού και Βασιλεία Τσιαλτζούδη για την ηθική συμβολή και φιλοξενία τους.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή τους, καθώς και για τη

δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τις σπουδές μου. Ευχαριστώ από καρδιάς ιδιαίτερος τον πατέρα μου για την συνεχή πνευματική, ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα	Σελίδα
Εικόνα 1.1 Το ορυκτό ζεόλιθος	3
Εικόνα 1.2 Η δομή του ζεόλιθου	3
Εικόνα 1.3 Το ορυκτό μπετονίτης	7
Εικόνα 1.4 Το ορυκτό γκαιτίτης	13
Εικόνα 7.1 Ζεόλιθος (Z)	76
Εικόνα 7.2 Μπετονίτης (B)	76
Εικόνα 7.3 Γκαιτίτης (G)	77
Εικόνα 7.4 Σύστημα Ζεόλιθου – Γκαιτίτη κόκκινου (Z-GR)	77
Εικόνα 7.5 Σύστημα Ζεόλιθου – Γκαιτίτη κίτρινου (Z-GY)	78
Εικόνα 7.6 Σχολή Γεωπονικών Επιστημών	82
Εικόνα 7.7 Θερμοκήπιο του Π.Θ	82

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	Σελίδα
Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση (α) της απορρόφησης και (β) της προσρόφησης	2
Σχήμα 1.2 Δομή του μπετονίτη	8
Σχήμα 1.3 Κατιόντα υπό ανταλλάξιμη μορφή (Ca^{2+} , Na^{+}) και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μπετονίτη	8
Σχήμα 2.1 Γενική άποψη βιογεωχημικού κύκλου βαρέων μετάλλων σε αγροτικά οικοσυστήματα	26

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας	Σελίδα
Πίνακας 1.1 Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων	4
Πίνακας 1.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά ορισμένων φυσικών ζεόλιθων	5
Πίνακας 1.3 Χρήσεις του ζεόλιθου	6
Πίνακας 1.4 Παραγωγή του μπετονίτη για τα έτη 2004-2008 σε διάφορες χώρες (tons)	10
Πίνακας 1.5 Χρήσεις του μπετονίτη	11
Πίνακας 2.1 Ευκινησία βαρέων μετάλλων ανάλογα με την τιμή pH	28
Πίνακας 3.1 Περιεκτικότητα νιτρικών σε διάφορα φυτικά είδη	44
Πίνακας 3.2 Ταξινόμηση λαχανικών σύμφωνα με την συσσωρευτική τους ικανότητα σε νιτρικά	44
Πίνακας 7.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους	74
Πίνακας 7.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της νωπής κοπριάς	74
Πίνακας 7.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του ζεολίθου	75
Πίνακας 7.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες του μπετονίτη	75
Πίνακας 7.5 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, Ειδική επιφάνεια και Ισοηλεκτρικό σημείο των μιγμάτων ζεόλιθου και μπετονίτη	75
Πίνακας 7.6 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, Ειδική επιφάνεια και Ισοηλεκτρικό σημείο του Γκαϊτίτη και των συστημάτων Z-GR και Z-GY	78
Πίνακας 8.1 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F)	93
Πίνακας 8.2 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων	94
Πίνακας 8.3 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F)	98
Πίνακας 8.4 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων	99
Πίνακας 8.5 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και ο συντελεστής μαθηματικής ισορροπίας (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F)	103
Πίνακας 8.6 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου	104
Πίνακας 8.7 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F)	108
Πίνακας 8.8: Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου	109
Πίνακας 8.9: % ποσοστό μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια σιταριού από την επίδραση του βελτιωτικού στο έδαφος και στο φυτό στην δόση 30 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	117
Πίνακας 8.10: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια σιταριού από την επίδραση του βελτιωτικού στο έδαφος και στο φυτό στην δόση 60 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	117

Πίνακας 8.11: Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σιταριού, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο έδαφος και στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N	118
Πίνακας 8.12: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του αραβοσίτου από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 40 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	124
Πίνακας 8.13: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του αραβοσίτου από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 80 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	124
Πίνακας 8.14 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του αραβοσίτου, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N	125
Πίνακας 8.15: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του σπανακιού από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 30 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	131
Πίνακας 8.16: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του σπανακιού από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 60 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο	131
Πίνακας 8.17 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σπανακιού, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N	132
Πίνακας 8.18 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)	136
Πίνακας 8.19 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)	140
Πίνακας 8.20 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)	141
Πίνακας 8.21 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)	146
Πίνακας 8.22 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)	150
Πίνακας 8.23 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)	151
Πίνακας 8.24 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)	160
Πίνακας 8.25 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)	172
Πίνακας 9.1 Μέγιστη προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου και των ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν	182

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα	Σελίδα
Διάγραμμα 8.1 Η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην ισορροπία ($\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)	92
Διάγραμμα 8.2 Η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. ($\text{mg NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην ισορροπία ($\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)	93
Διάγραμμα 8.3 Το % ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1	95
Διάγραμμα 8.4 Το % ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY	95
Διάγραμμα 8.5 Η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg N NH}_4^+ - \text{N kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην ισορροπία ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N L}^{-1}$)	97
Διάγραμμα 8.6 Η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην ισορροπία ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N L}^{-1}$)	97
Διάγραμμα 8.7: Το % ποσοστό προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1	99
Διάγραμμα 8.8 Το % ποσοστό προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY	100
Διάγραμμα 8.9 Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg Cr(III) kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(III) L^{-1})	101
Διάγραμμα 8.10 Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. ($\text{mg Cr(III) kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(III) L^{-1})	102
Διάγραμμα 8.11 Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1	104
Διάγραμμα 8.12 Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY	105
Διάγραμμα 8.13 Η προσρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 (mg Cr(VI) kg^{-1}) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(VI) L^{-1})	107
Διάγραμμα 8.14 Η προσρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. (mg Cr(VI) kg^{-1}) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(VI) L^{-1})	107
Διάγραμμα 8.15 Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1	109
Διάγραμμα 8.16 Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY	110
Διάγραμμα 8.17 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού (Α) 30 kg N/στρ. και (Β) 60 kg N/στρ.	112
Διάγραμμα 8.18 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού (Α) 30 kg N/στρ. και (Β) 60 kg N/στρ.	113
Διάγραμμα 8.19 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (Α) 30 kg N/στρ. και (Β) 60 kg N/στρ.	114
Διάγραμμα 8.20 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (Α) 30 kg N/στρ. και (Β) 60 kg N/στρ.	115
Διάγραμμα 8.21 Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (Α) 30 kg N/στρ. και (Β) 60 kg N/στρ.	116
Διάγραμμα 8.22 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του αραβοσίτου (Α) 40 kg N/στρ. και (Β) 80 kg N/στρ.	119
Διάγραμμα 8.23 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του αραβοσίτου (Α) 40 kg N/στρ. και (Β) 80 kg N/στρ.	120

Διάγραμμα 8.24 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.	121
Διάγραμμα 8.25 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.	122
Διάγραμμα 8.26 Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.	123
Διάγραμμα 8.27 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σπανακιού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.	126
Διάγραμμα 8.28 Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του σπανακιού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.	127
Διάγραμμα 8.29 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.	128
Διάγραμμα 8.30 Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.	129
Διάγραμμα 8.31 Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.	130
Διάγραμμα 8.32 Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού	133
Διάγραμμα 8.33 Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού	134
Διάγραμμα 8.34 Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις	135
Διάγραμμα 8.35 Συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια σιταριού	135
Διάγραμμα 8.36 Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του αραβοσίτου	137
Διάγραμμα 8.37 Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του αραβοσίτου	138
Διάγραμμα 8.38 Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις	139
Διάγραμμα 8.39 Συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια αραβοσίτου	140
Διάγραμμα 8.40 Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού.	142
Διάγραμμα 8.41 Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού.	143
Διάγραμμα 8.42 Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις	144
Διάγραμμα 8.43 Ο συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια σιταριού	145
Διάγραμμα 8.44 Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του καλαμποκιού	146
Διάγραμμα 8.45 Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του καλαμποκιού	147
Διάγραμμα 8.46 Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις	148
Διάγραμμα 8.47 Ο συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια καλαμποκιού	149
Διάγραμμα 8.48 Ξηρό βάρος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται	153
Διάγραμμα 8.49 Ύψος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται	154
Διάγραμμα 8.50 DTPA-Τρισθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται	155
Διάγραμμα 8.51 Ολικό χρώμιο (CrIII + CrVI) φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν	157

ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται	
Διάγραμμα 8.52 Συντελεστής μεταφοράς Tc σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	159
Διάγραμμα 8.53 Ξηρό βάρος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	161
Διάγραμμα 8.54 Ύψος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	163
Διάγραμμα 8.55 DTPA-Τρισθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	165
Διάγραμμα 8.56 Ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	167
Διάγραμμα 8.57 Ολικό χρώμιο (CrIII + CrVI) φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	168
Διάγραμμα 8.58 Εξασθενές χρώμιο φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	170
Διάγραμμα 8.59 Συντελεστής μεταφοράς Tc σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.	171

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων, του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον με σκοπό την χρησιμοποίηση των υλικών αυτών στην αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων, αποβλήτων και εδαφών.

Τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και μίγματα αυτών, ο γκαιτίτης και τα συστήματα ζεόλιθου – γκαιτίτη κόκκινου (Z-GR) και ζεόλιθου – γκαιτίτη κίτρινου (Z-GY).

Το πειραματικό μέρος χωρίστηκε σε δύο μέρη: στα εργαστηριακά πειράματα και στα πειράματα στο θερμοκήπιο.

Στα εργαστηριακά πειράματα μελετήθηκε η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου, των ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα. Για την μελέτη της προσρόφησης των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου και των ιόντων του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Για κάθε βελτιωτικό πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις. Η προσαρμογή των εργαστηριακών δεδομένων έγινε στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich χρησιμοποιώντας το λογιστικό φύλλο Microsoft Excel 2003.

Τα πειράματα θερμοκηπίου χωρίστηκαν σε δύο κύκλους πειραμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τις περιόδους Μάιο - Ιούνιο 2010 και Απρίλιο – Ιούλιο 2011 στο θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Χρησιμοποιήθηκε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που βρίσκεται στο Βελεστίνο. Στον πρώτο κύκλο μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα των βελτιωτικών στην κατακράτηση νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τις καλλιέργειες του σιταριού, του αραβοσίτου και του σπανακιού. Για τα νιτρικά – αμμωνιακά πραγματοποιήθηκαν 8 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (8X3), από τις οποίες οι έξι περιείχαν βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 3 επαναλήψεις. Για το τρισθενές χρώμιο είχαμε 7 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (7X3), από τις οποίες οι 5 περιείχαν βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 3 επαναλήψεις. Ομοίως και για το εξασθενές χρώμιο.

Στον δεύτερο κύκλο μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα των βελτιωτικών και της χωνεμένης κοπριάς στην κατακράτηση του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου

από την καλλιέργεια του σπανακιού. Για το τρισθενές χρώμιο πραγματοποιήθηκαν 10 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (10X4), 5 με κοπριά και 5 χωρίς, από τις οποίες στις 6 για κάθε φυτό (6X4) προστέθηκε βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 4 επαναλήψεις και στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 40 φυτοδοχεία χωρητικότητας 4 kg. Ομοίως και για το εξασθενές χρώμιο. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια και των δύο κύκλων πειραμάτων στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ 25 – 35°C. Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των πειραμάτων θερμοκηπίου έγινε με την χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics Plus 8.1 σύμφωνα με το LSD test για επίπεδο σημαντικότητας 95% ($p < 0.05$).

Από τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης της Langmuir προκύπτει ότι τα συστήματα Z-GR και Z-GY προσροφούν την μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς (16.7 και 10.0 mg g^{-1} , αντίστοιχα). Το σύστημα Z-GR, ο Z και το μείγμα Z-B(3:1) προσροφούν την μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου (50.0 mg g^{-1}) ενώ το σύστημα Z-GY προσροφά περισσότερο τα νιτρικά ιόντα (20.0 mg g^{-1}).

Στην καλλιέργεια του σιταριού από όλα τα χρησιμοποιηθέντα υλικά αυτό που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν ο μπετονίτης και στις δύο δόσεις αζώτου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου το βελτιωτικό που θεωρείται το πιο κατάλληλο για την απομάκρυνση τους είναι το σύστημα Z-GY. Ενώ μόνο για την απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου είναι τα συστήματα Z-GR, Z-GY και ο ζεόλιθος και μόνο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι το σύστημα Z-GY και ο γκαιτίτης.

Στην καλλιέργεια του αραβοσίτου από όλα τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτά που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των νιτρικών από την καλλιέργεια του αραβοσίτου είναι ο μπετονίτης στην δόση των 40 kg N/στρ. (ή 100 mg N kg^{-1}) και το σύστημα Z-GY στην δόση των 80 kg N/στρ. (ή 200 mg N kg^{-1}). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του τρισθενούς χρωμίου το πιο κατάλληλο βελτιωτικό για την απομάκρυνση του είναι ο μπετονίτης ενώ για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι όλα τα βελτιωτικά, εκτός από το σύστημα Z-GY.

Στην καλλιέργεια του σπανακιού ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης ήταν αυτά που επέδρασαν καλύτερα στην απομάκρυνση των νιτρικών από την καλλιέργεια του σπανακιού στην δόση των 30 kg N/στρ. (ή 75 mg N kg^{-1}). Ενώ στην δόση των 60 kg N/στρ. (ή 150 mg N kg^{-1}) όλα τα βελτιωτικά είχαν την ίδια επίδραση, οπότε στην

περίπτωση αυτήν η επιλογή του καταλληλότερου βελτιωτικού μπορεί να γίνει με βάση το κόστος τους. Τα αποτελέσματα του τρισθενούς χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού έδειξαν μηδενικές τιμές για το ολικό χρώμιο στα φυτά και το εκχυλίσιμο τρισθενές χρώμιο στο έδαφος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του δευτέρου κύκλου πειραμάτων στο θερμοκήπιο του τρισθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά δεν επέδρασαν θετικά στα αγρονομικά χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος και ύψος) των φυτών σε όλες τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά. Η προσθήκη των βελτιωτικών δεν κατάφερε να επηρεάσει σημαντικά την περιεκτικότητα του εκχυλίσιμου τρισθενούς χρωμίου σε όλες τις μεταχειρίσεις. Επίσης, τα βελτιωτικά δεν βοήθησαν στο να μειωθεί η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα φυτά. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτό που θα μπορούσε να δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού είναι το σύστημα Z-GY με ταυτόχρονη προσθήκη κοπριάς.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του εξασθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά δεν επέδρασαν θετικά στα αγρονομικά χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος και ύψος) των φυτών σε όλες τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά, με εξαίρεση τον ζεόλιθο ο οποίος αύξησε σημαντικά το ύψος των φυτών. Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το ξηρό βάρος ήταν σημαντικά μεγαλύτερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτό που προκάλεσε αύξηση του εκχυλίσιμου τρισθενούς χρωμίου ήταν ο ζεόλιθος στα φυτοδοχεία με κοπριά. Η αύξηση της οργανικής ουσίας έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην μείωση του ανταλλάξιμου CrVI από τον πρώτο χρόνο δειγματοληψίας. Όσο αφορά την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό μόνο το σύστημα Z-GY στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά κατάφερε να την μειώσει σε σύγκριση με τον μάρτυρα M-CrVI. Από όλα τα βελτιωτικά αυτό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού είναι ο ζεόλιθος με ταυτόχρονη προσθήκη κοπριάς.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από οργανικούς και ανόργανους ρύπους εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους, καθώς επηρεάζει αρνητικά το οικοσύστημα και τη δημόσια υγεία.

Η μη ορθολογική χρήση των λιπασμάτων στα εδάφη, η εντατικοποίηση των γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων, η διάθεση γεωργικών, κτηνοτροφικών, αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, επιβαρυνμένων με ρυπογόνες ουσίες στο έδαφος, πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση φυτοτοξικότητας στα καλλιεργούμενα είδη και τη μεταφορά ορισμένων ανεπιθύμητων ουσιών στα εδάφη, τα νερά των στραγγιστικών τάφρων, τους υπόγειους υδροφορείς και τους υδάτινους αποδέκτες.

Τα τελευταία 30 χρόνια η έρευνα για τα νιτρικά έχει στραφεί στην προσπάθεια να βρεθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις, που μπορεί να προκύπτουν για την υγεία του ανθρώπου αλλά και των ζώων, από την κατανάλωση φυτών τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών, να καθοριστούν οι παράγοντες που συμβάλουν στην συσσώρευση των νιτρικών στα φυτά και να καθοριστούν ανώτερα επίπεδα ασφάλειας προκειμένου για φυτά που καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες κυρίως από τον άνθρωπο αλλά και από τα ζώα. Επίσης γίνονται προσπάθειες σε όλα τα αναπτυγμένα κράτη, για την παρακολούθηση των επιπέδων συσσώρευσης νιτρικών κυρίως στα φυλλώδη λαχανικά (σπανάκι, μαρούλι, σέλινο, αντίδι, μαϊντανός), την καθιέρωση των λεγόμενων ανωτάτων τιμών ανοχής για κάθε ένα λαχανικό, καθώς και την υιοθέτηση, κοινά αποδεκτών επίσημων μεθόδων προσδιορισμού της συγκέντρωσης των νιτρικών στους φυτικούς ιστούς αλλά και στο νερό το οποίο και αυτό αντιμετωπίζει σοβαρότατα προβλήματα ρύπανσης από νιτρικά.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, διότι τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα, από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g cm^{-3}) αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους αν και θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, 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 οργανικούς και ανόργανους ρύπους, 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 ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, ο γκαιτίτης και συστήματα αυτών.

Οι σκοποί της διατριβής ήταν

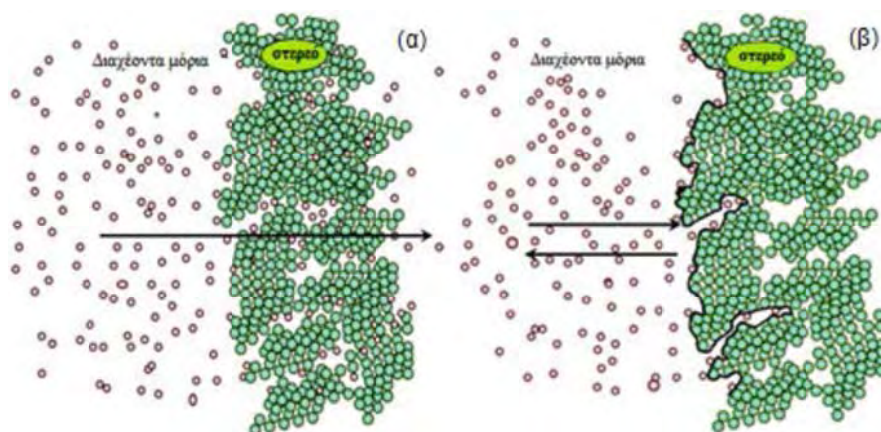
1. η εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον αποκατάστασης εδαφών και υδάτων επιβαρημένων με νιτρικά (NO_3^-), αμμωνιακά (NH_4^+), τρισθενές (Cr(III)) και εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)).
2. η μελέτη της προσρόφησης νιτρικών, αμμωνιακών, τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από φυσικά υλικά καθώς και η επίδραση αυτών στην καλλιέργεια φυτών.
3. Η μελέτη της προσρόφησης του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από βελτιωτικά στην καλλιέργεια του σπανακιού σε εδάφη χωρίς και με κοπριά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

1.1 Βασικές αρχές προσροφητικών φαινομένων

Ο όρος ρόφηση (sorption) περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών ή μεσομόρφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών. Στο διαφασικό σύστημα ρευστών-στερεών η διαχωριστική επιφάνεια αποτελεί ιδιαίτερη φάση και όχι μια οριακή γεωμετρική επιφάνεια, όπου οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες της κάθε φάσης μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των δύο ομοιογενών φάσεων. Ως “προσρόφηση” ορίζεται η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του ρευστού στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων σε σχέση με την τιμή της στο υπόλοιπο αέριο ή υγρό όγκο του συστήματος. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια καλείται προσροφούμενο υλικό, ενώ η επιφάνεια πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα συσσώρευση καλείται προσροφητής. Η προσρόφηση σε στερεά προσροφητικά υλικά έχει εφαρμογή ως μέθοδος διαχωρισμού σε παραγωγικές διαδικασίες με τεχνοοικονομική και περιβαλλοντική σημασία (Γαλιατσάτου, 1994; Μέλλιος, 2007). Η ρόφηση αναφέρεται στις διεργασίες που είναι γνωστές ως απορρόφηση (absorption) και προσρόφηση (adsorption), ενώ χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την ιοντοανταλλαγή (ion-exchange). Το φυσικό ή χημικό φαινόμενο πίσω από τις δύο πρώτες διεργασίες σχετίζεται με άτομα, μόρια ή ιόντα τα οποία είτε εισέρχονται στον κυρίως όγκο μιας άλλης φάσης (αέριας, υγρής ή στερεάς) είτε προσκολλώνται στην επιφάνεια (εξωτερική ή εσωτερική) ενός στερεού, σε ένα πολύ λεπτό στρώμα. Στην πρώτη περίπτωση η διεργασία ονομάζεται απορρόφηση ενώ στη δεύτερη, στην οποία το στερεό είναι πορώδες, ονομάζεται προσρόφηση (Βογιατζής, 2009; Γαλιατσάτου, 1994; Καλαντζόπουλος, 1999). Σχηματική αναπαράσταση της απορρόφησης δίνεται στο Σχήμα 1.1, όπου φαίνεται ότι πρόκειται είτε για μια διεργασία κατά την οποία τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, είτε για μια διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα από μια φάση διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα ανάμεσα στα μόρια μιας άλλης φάσης για να σχηματίσουν ένα διάλυμα με τη φάση αυτή.



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση (α) της απορρόφησης και (β) της προσρόφησης (Λεοντόπουλος, 2012)

Σε πολλές περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται μερικώς και από απορρόφηση, ενώ σε άλλες περιπτώσεις τα δύο φαινόμενα δε διαφέρουν μεταξύ τους (Almeida *et al.*, 2009; Βαγή, 2007; Ceyhan and Demet, 2001; Hu *et al.*, 2006; Özcan *et al.*, 2004; Qiao *et al.*, 2009; Vimonses *et al.*, 2010).

1.2 Ζεόλιθος

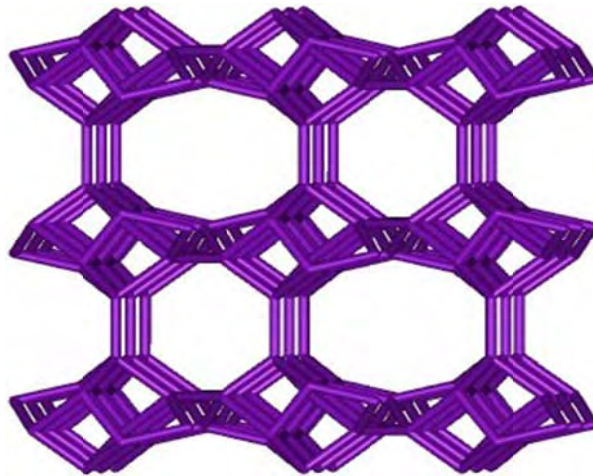
Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1956, όταν ο Cronstedt, ένας Σουηδός μεταλλειολόγος ονοματοδότησε το πέτρωμα από τις ελληνικές λέξεις ζεω και λίθος, δηλαδή οι λίθοι (πέτρες) που ζέουν (βράζουν). Το όνομα ουσιαστικά προήλθε έπειτα από την παρατήρηση του Cronstedt πως η θέρμανση του συγκεκριμένου ορυκτού είχε ως αποτέλεσμα την αναταραχή του και την εκπομπή ατμού, χωρίς ωστόσο να παρατηρούνται αλλαγές στη κρυσταλλική του δομή (Mumpton, 1976).

Οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά (Εικόνα 1.1), επομένως έχουν το χαρακτηριστικό ότι αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, και ότι ο λόγος (Si + Al)/O ισούται με 1/2. Η τρισδιάστατη δομή τους αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα. Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους (Marcus and Cornier, 1999).



Εικόνα 1.1 Το ορυκτό ζεόλιθος

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι (κοιλότητες ή κανάλια) οι οποίοι έχουν μέγεθος από 0,3 έως 0,8 nm. Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων (Εικόνα 1.2) επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, ασβεστίου, καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων (Gottardi, 1985).



Εικόνα 1.2 Η δομή του ζεόλιθου

Οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί για την ικανότητα τους να αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν νερό κατά περίπου το 30% του βάρους τους, ενώ μπορούν να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω ιοντοανταλλαγής χωρίς να παρατηρείται σημαντική αλλοίωση της δομής τους. Το ποσοστό του νερού που αποβάλλεται (π.χ. υπό κενό σε

υψηλή θερμοκρασία) είναι ένα πρώτο καλό δείγμα της ροφητικής του ικανότητας, αφού ο κενός χώρος που θα προκύψει από την απώλεια των μορίων του νερού, μπορεί να πληρωθεί με τη ρόφηση άλλων μορίων (Barrer, 1978).

Μερικά χαρακτηριστικά των ζεόλιθων είναι τα παρακάτω (Marcus and Cornier, 1999):

- Παρουσιάζουν το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης δηλαδή μέσα στους πόρους τους έλκονται συγκεκριμένα μόρια και ιόντα
- Έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C)
- Έχουν μικρό ειδικό βάρος, λόγω καναλιών
- Λειτουργούν ως καλοί καταλύτες
- Είναι θερμικά πολύ σταθεροί, ενώ κάποια είδη αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον, κάποια άλλα σε όξινο και μερικά είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια

Πίνακας 1.1 Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων (Διονυσίου, 2010)

Ιδιότητα	
Κανάλια	0,22 – 0,8 nm
Κοιλότητες	0,66 – 1,18 nm
Θερμική σταθερότητα	500 – 1000°C
C.E.C	Μέχρι και 400 cmol_c kg⁻¹

Οι ζεόλιθοι είναι ιζηματογενούς προέλευσης, αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινους έως λευκούς ή εντελώς άχρωμους και διαφανείς (Gottardi and Galli, 1985).

Σήμερα είναι γνωστά περίπου 50 διαφορετικά είδη φυσικών ζεόλιθων (Soldatov and Ripmeester, 2005), εκ των οποίων τα εννέα παρακάτω έχουν βρει τις κυριότερες βιομηχανικές εφαρμογές:

- Analcime $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Laumontite $\text{Ca}_{0,5}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Erionite $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

- Faujasite $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
- Phillipsite $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- Chabasite $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Clinoptilolite $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
- Heulandite $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
- Mordenite $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά ορισμένων φυσικών ζεόλιθων (Polatetal., 2004)

Ζεόλιθος	Πορώδες [%]	Θερμική σταθερότητα	Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων [meq g ⁻¹]	Ειδικό βάρος [g cm ⁻³]	Φαινομενική πυκνότητα [g cm ⁻³]
Analcime	18	υψηλή	4.54	2.24-2.29	1.85
Chabazite	47	υψηλή	3.84	2.05-2.10	1.45
Clinoptilolite	34	υψηλή	2.16	2.15-2.25	1.15
Erionite	35	υψηλή	3.12	2.02-2.08	1.51
Heulandite	39	χαμηλή	2.91	2.18-2.20	1.69
Mordenite	28	υψηλή	4.29	2.12-2.15	1.70
Phillipsite	31	μέτρια	3.31	2.15-2.20	1.58

Κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων βρίσκονται σε όλο τον κόσμο και κυρίως στις Η.Π.Α., στην Ιαπωνία, στην Κούβα, στην Ιταλία, στην Βουλγαρία, στο Μεξικό, στην Κορέα και στην Γερμανία (Mumpton, 1976; Virta, 1998). Στην Ελλάδα η συστηματική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου την δεκαετία του 1990. Οικονομικής σημασίας κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης και σε νησιά του Αιγαίου πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στον Ελλαδικό χώρο είναι κατά κύριο λόγο ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης, με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας που κυμαίνονται από 23 έως 79% και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που κυμαίνεται από 96 μέχρι 216 cmol_c

kg⁻¹ (Φιλιππίδης και Κασώλη – Φουρναράκη, 2000). Ο κλινοπτιλόλιθος έχει την ιδιότητα να δεσμεύει ανόργανες και οργανικές ουσίες, υψηλά ποσοστά από μέταλλα και οργανομεταλλικές ουσίες, ενώ εμπλουτίζει τα νερά με οξυγόνο.

Ο ζεόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος και έχει πολλές εφαρμογές τόσο στην γεωργία και την κτηνοτροφία όσο και σε διάφορους άλλους τομείς. Οι κυριότερες χρήσεις του ζεόλιθου φαίνονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 Χρήσεις του ζεόλιθου (Dyer, 1984)

Ως προσθετικό χορτομάζας
Ως βελτιωτικό
Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά
Στην κτηνοτροφία
Στις ιχθυοκαλλιέργειες
Στον καθαρισμό των λυμάτων
Στα οικοδομικά υλικά
Στην δέσμευση βαρέων μετάλλων
Στην συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη
Ως συνεργητικό υλικό των χημικών λιπασμάτων

Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται ως συνεργητικό υλικό των συνθετικών λιπασμάτων για την βραδεία αποδέσμευσή τους καθώς και ως προσθετικό αζώτου σε εδάφη φτωχά σε άζωτο (Rehakova, 2004). Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους (Abdi *et al.*, 2006). και ενισχύουν την αποδοτικότητα χρήσης του αζώτου (Rehakova, 2004). Ακόμη, η προσθήκη ζεόλιθου επιδρά ως βελτιωτικό εδάφους στην αύξηση της παραγωγής των καλλιεργειών και βελτιώνει την διαθεσιμότητα του νερού προς τα φυτά (Olczyk, 2005). Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης (Wang and Peng, 2010).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Στις ζωοτροφές η προσθήκη του ζεόλιθου χρησιμοποιείται

στην απορρόφηση τοξικών ουσιών που θεωρούνται ότι είναι βλαβερές για τα ζώα. Στην κτηνοτροφία χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής των ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από τις κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις (Διονυσίου, 2010).

1.3 Μπεντονίτης

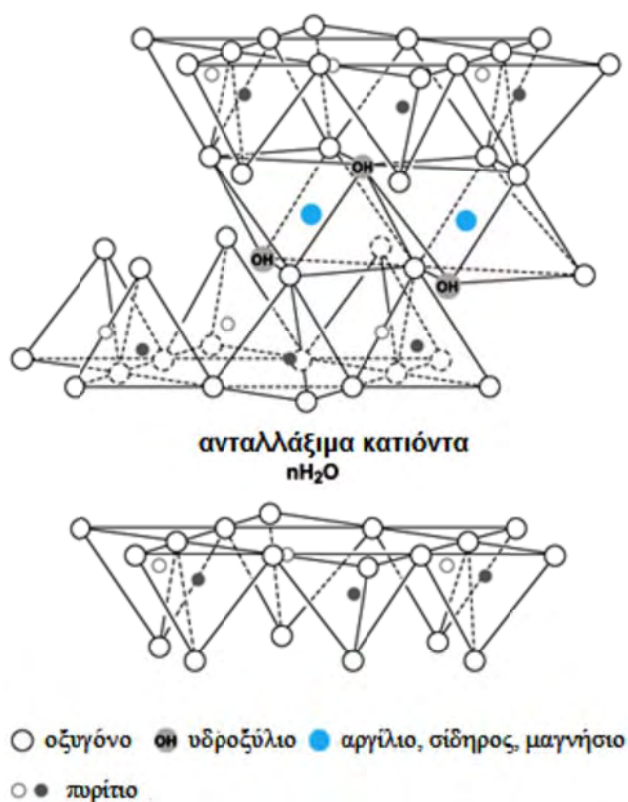
Ο μπεντονίτης (Εικόνα 1.3) είναι ένα αργιλικό πέτρωμα λεπτότατης υφής που πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται στα τέλη του 19ου αιώνα. Οι κυριότερες ιδιότητές του, που καθορίζουν και τα πεδία εφαρμογής του, είναι η πλαστικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η προσροφητική ικανότητα, οι κολλοειδείς ιδιότητες, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, οι στεγανοποιητικές και συνδετικές ιδιότητες κ.ά. Ο μπεντονίτης αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, με κυρίαρχο συστατικό του το μοντμοριλλονίτη. Όταν η περιεκτικότητά σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη από 60 - 80%, το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία βαϊδελίτη ή άλλα σμεκτιτικά ορυκτά και σε κάποιο ποσοστό μη αργιλικά ορυκτά. Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις του είναι: ιλλίτης, νατρονίτης, καολινίτης, αταπουλκίτης, χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης. (Δημήρκου - Ιωάννου, 1992).



Εικόνα 1.3 Το ορυκτό μπεντονίτης

Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό, το κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου αποτελείται από εναλλασσόμενες βασικές δομικές στοιβάδες τετραέδρων

πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου σε σχέση 2:1 (Χατζηκωστή, 2011). Συγκεκριμένα, το προτεινόμενο μοντέλο δομής αποτελείται από δύο στοιβάδες τετραέδρων Si^{4+} , μέρος του οποίου αντικαθίσταται ισόμορφα από Al^{3+} καθώς και μια στοιβάδα από Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^{+} (ανάλογα με την τοποθεσία προέλευσης του μπεντονίτη) σε οκταεδρική διάταξη. Επίσης ο μπεντονίτης περιέχει ενδοστοιβαδικά ανταλλάξιμα K_2O , Na_2O , CaO , MgO καθώς και H_2O λόγω της μεγάλης τους προσροφητικής ικανότητας.



Σχήμα 1.2 Δομή του μπεντονίτη (Valenzuela Diaz and de Souza Santos, 1999)

Ανάλογα με το αν το υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το ιόν του νατρίου (Na^{+}) ή το ιόν του ασβεστίου (Ca^{2+}) (Σχήμα 1.2), οι φυσικοί μπεντονίτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:



Σχήμα 1.3 Κατιόντα υπό ανταλλάξιμη μορφή (Ca^{2+} , Na^{+}) και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια μπεντονίτη (Bellingham, 2009)

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες (Wyoming type), οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται (Σχήμα 1.3) μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια ύδατος οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα (Odom, 1984).
- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή μη διογκούμενους μπεντονίτες ή “μετα-μπεντονίτες”, οι οποίοι προσροφούν μεν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους, δεν διογκώνονται δε σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο νερό (Churchman, 1995).

Η περιεκτικότητα του μπεντονίτη σε μοντοριλλονίτη είναι αυτή που καθορίζει και τις ιδιότητές του. Αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

- ιδιότητες που απορρέουν από τη κρυσταλλογραφία του μπεντονίτη, όπως η συνδετική ισχύς, η ικανότητα προσρόφησης, η διασπορά, οι ρεολογικές, πληρωτικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες και
- ιδιότητες που απορρέουν από τη φυσικοχημική του σύνθεση, οι οποίες είναι η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και οι καταλυτικές ιδιότητες (Σαββίδης, 1999).

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη παρουσιάζονται με ποικίλα χρώματα, όπως λευκό σταχτί, κίτρινο, πράσινο, κιτρινοπράσινο, μαύρο κλπ., ανάλογα με την προέλευση και τη χημική τους σύσταση. Κιτρινοπράσινο ή γκρι χρώμα χαρακτηρίζει, συνήθως τα επιφανειακά στρώματα του ορυκτού, λόγω της ύπαρξης τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}). Ο μπεντονίτης κοντά στην επιφάνεια παρουσιάζεται σε κυψελώδη μορφή που οφείλεται στις αλλεπάλληλες διογκώσεις και αποδιογκώσεις κατά τις περιόδους των βροχών και της ξηρασίας, αντίστοιχα. Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη στους βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς έχουν συνήθως κηρώδη μορφή και το χρώμα του μεταβάλλεται σε μπλε-πράσινο, καθώς ο σίδηρος απαντάται ως δισθενής (Fe^{2+}). Είναι δυνατό να συναντήσουμε μπεντονίτη με κιτρινοπράσινο χρώμα και στα βαθύτερα στρώματα, λόγω του γεγονότος ότι η οξειδωση προχωρά μέσω των ρωγμών του εδάφους (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992; Περράκη, 2007).

Ο καλύτερης ποιότητας φυσικός νατριούχος μπεντονίτης παράγεται στις δυτικές Η.Π.Α. σε μια περιοχή μεταξύ των Black Hills της νότιας Dakota και Big Horn Basin στο Wyoming. Ο μπεντονίτης που παράγεται στις Ελλάδα, Αυστραλία, Ρωσία, Ινδία και Ουκρανία είναι νατριοασβεστούχος (Πανταζίδου, 2010). Η Ελλάδα παίζει

καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή του μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα. Η εξόρυξη πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στα ορυχεία της νήσου Μήλου (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.) και σε μικρότερες ποσότητες στη νήσο Κίμωλο (Μπεντομαιν Επιχειρήσεις Κιμώλου Α.Ε.).

Πίνακας 1.4 Παραγωγή του μπεντονίτη για τα έτη 2004-2008 σε διάφορες χώρες (tons) (Virta, 2010)

ΧΩΡΑ	2004	2005	2006	2007	2008
Αυστραλία	265.000	223.000	220.000	255.000	250.000
Βουλγαρία	225.000	181.000	134.000	99.000	100.000
Κροατία	16.000	18.391	16.410	19.578	19.500
Κύπρος	155.717	150.000	150.000	150.000	150.000
Γερμανία	404.549	352.374	363.998	384.709	385.000
Ελλάδα	1.030.556	1.124.795	1.125.000	950.000	950.000
Ιταλία	475.000	446.000	470.000	599.775	599.000
Τουρκία	850.000	925.000	950.000	930.000	900.000
Ουκρανία	300.000	300.000	300.000	300.000	300.000
Η.Π.Α.	4.550.000	4.710.000	4.940.000	4.820.000	5.030.000

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη για τα έτη 2004-2008 σε διάφορες χώρες, σύμφωνα με το USGS Mineral Yearbook 2008, παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.4. Πληροφορίες για την παραγωγή σε Κίνα και Καναδά δεν παρατίθενται λόγω της έλλειψης επαρκών στοιχείων, αν και από άλλες πηγές η παραγωγή υπολογίζεται κοντά στους 3.1 Mt (Virta, 2009; Virta, 2010). Συνολικά, η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη για το έτος 2008 ανήλθε στους 11.7 Mt, με τις Η.Π.Α. να είναι ο βασικός προμηθευτής, με την Ελλάδα (8% της συνολικής παραγωγής) και την Τουρκία να ακολουθούν. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων η συνολική παραγωγή εξορυγμένου ορυκτού στον κλάδο του μπεντονίτη για την Ελλάδα ανέρχεται σε 845.000 t για το έτος 2009 και 860.000 t για το έτος 2010 (Virta, 2011), σημαντικά μικρότερη της παραγωγής του 2008 λόγω πτώσης της διεθνούς ζήτησης, ιδιαίτερα στον τομέα της χαλυβουργίας. Η χαμηλή ζήτηση, όπως είναι φυσικό επηρέασε και την παραγωγή ενεργοποιημένου μπεντονίτη η οποία ανήλθε σε 850.000 t (Newman, 2008).

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

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,

- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.

Η ποικιλία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μπεντονίτη, οι οποίες είναι είτε εγγενείς είτε διαμορφώνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία, συντελούν στη χρήση του σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών. Οι χρήσεις του μπορούν να διαχωριστούν σε συμβατικές και ειδικές.

Πίνακας 1.5 Χρήσεις του μπεντονίτη (Λεοντόπουλος, 2012)

Συμβατικές	Ειδικές
Χυτήρια	Τεχνολογία κεραμικών
Τεχνικά έργα	Βιομηχανία χαρτιού
Γεωτρήσεις πετρελαίου	Γεωργία
Σφαιροποίηση	Αποχρωματισμός - κατεργασία τροφίμων
Δέσμευση ραδιενεργών αποβλήτων	Προϊόντα οικιακής χρήσης
	Καθαρισμός υδάτων

Η χρήση του μπεντονίτη στη τεχνολογία απομάκρυνσης υψηλά ραδιενεργών αποβλήτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Καταρχήν, από μηχανικής απόψεως, συγκρατεί τα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα στη θέση τους και εμποδίζει την κατάρρευση της εκσκαφής. Λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης, την οποία παρουσιάζει, είναι δυνατή η ανακατανομή των πιέσεων που μπορεί να προκύψουν από τη θραύση του πετρώματος και η παρεμπόδιση της μετάδοσης των πιέσεων στα δοχεία. Κατά δεύτερον, απαιτείται η υψηλή υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη ώστε να περιορίζεται και να επιβραδύνεται όσο το δυνατόν περισσότερο η πρόσβαση του νερού στα δοχεία. Τα δοχεία με τα απόβλητα διαβρώνονται πολύ αργά και διατηρούνται ως έχουν τουλάχιστο για χίλια χρόνια. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, η τοξικότητα των υψηλά ραδιενεργών αποβλήτων ελαττώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής. Η πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα του συμπαγούς μπεντονίτη, εξασφαλίζει ότι τα ραδιενεργά ακτίνια μπορούν να φτάσουν το περιβάλλον πέτρωμα μόνο μέσω διάχυσης από το στρώμα του

μπεντονίτη. Αυτή η διάχυση γίνεται με ανταλλαγή κατιόντων εντός του μοντμοριλλονίτη, μια διαδικασία που υπολογίστηκε ότι ανεβάζει το χρόνο που χρειάζονται τα ακτίνια να διαπεράσουν το στρώμα του μπεντονίτη σε 104-106 χρόνια. Η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά από αυτό το χρονικό διάστημα αντιστοιχεί σε αυτή των φυσικών κοιτασμάτων ουρανίου (Khan *et al.*, 1995a, b ; Yu *et al.*, 2007)

Οι μπεντονίτες και κυρίως οι ασβεστούχοι, χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστές της οξύτητας των εδαφών και έχουν τη δυνατότητα λόγω της ικανότητας κατακράτησης νερού να διατηρούν την υγρασία σε ξηρά και αμμώδη εδάφη με σκοπό την αξιοποίησή τους. Μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην εξυγίανση μολυσμένων εδαφών, δεσμεύοντας ορισμένα βαρέα μέταλλα και παρεμποδίζοντας έτσι την απορρόφησή τους από τα φυτά, καθώς και στην ελεγχόμενη δέσμευση ζιζανιοκτόνων (Boule *et al.*, 1998; (Bhattacharyya and Gupta, 2008). Η εφαρμογή του ως βελτιωτικό μέσο συμβάλλει στην αυξημένη απόδοση των καλλιεργειών, τη μικρότερη κατανάλωση νερού κατά την άρδευση και την ελάττωση της προσθήκης συνθετικών λιπασμάτων.

1.4 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (Εικόνα 1.4) είναι ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$ ανήκει στην κατηγορία των οξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας (<http>¹).



Εικόνα 1.4 Το ορυκτό γκαιτίτης

Είναι εξαιρετικά διαδεδομένο ορυκτό, προερχόμενο από την αποσάθρωση σχεδόν όλων των σιδηρομιγών πρωτογενών ορυκτών σε συνθήκες ύπαρξης σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου και αποτελεί σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου. Σχηματίζεται και ως ίζημα προερχόμενο από ύδατα εμπλουτισμένα σε διαλυτές ενώσεις σιδήρου, όταν αυτά βρεθούν σε συνθήκες οξείδωσης και ανευρίσκεται και σε υδροθερμικές φλέβες

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⁻³. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής (<http>²).

Ο γκαιτίτης είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου στα εδάφη (Schwertmann and Cornell, 2000). Η προσρόφηση επιβλαβών για την υγεία του ανθρώπου κατιόντων από τον γκαιτίτη είναι σημαντική. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των κατιόντων στο έδαφος είναι υψηλή παρατηρείται συσσώρευση αυτών στα φυτά. Ο γκαιτίτης έχει αναγνωριστεί ότι μπορεί και ελέγχει την διαθεσιμότητα των τοξικών ανιόντων και κατιόντων στα φυτά (Abdus-Salam and Adekola, 2005).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή αλλά περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία, όπως είναι το Mn και το H₂O. 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 γκαιτίτη (Schwertmann and Cornell, 2000).

Ανευρίσκεται σε πολλά σημεία της γης. Σημαντικές του εμφανίσεις είναι στη Γερμανία, ιδίως στις περιοχές της Βεστφαλίας και της Έσσης, στην Τσεχία, τη Γαλλία, την Κορνουάλλη της Βρετανίας, τις ΗΠΑ και σε πολυάριθμα ακόμη σημεία του πλανήτη.

Στην Ελλάδα ανευρίσκεται στη Μύκονο (περιοχή Πανόρμου), στην παραλία Απηγανιάς της Τήνου, σχεδόν σε όλα τα μεταλλεία Λαυρίου, στο ορυχείο «Μαυτόλακκος» της Θάσου, στην Αλιστράτη Σερρών, στη Μαρώνεια της Κομοτηνής, στη Λευκόπετρα της Ξάνθης και στη Λοκρίδα του νομού Φθιώτιδος ως συνοδό ορυκτό του βωξίτη στο ορυχείο «Νησί».

Επίσης, στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται

από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Hurlbut and Klein, 1985).

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του γκαιτίτη είναι η επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά όσο αφορά την προσρόφηση ιόντων. Σε χαμηλές τιμές pH, όπου υπάρχει περίσσεια H^+ στο διάλυμα, οι υδροξυλιωμένες ομάδες $-OH$ των θραυσσιγενών ακμών δέχονται ένα επιπλέον H^+ , με αποτέλεσμα να καθίστανται θετικά φορτισμένες. Σε υψηλά pH, όπου υπάρχει έλλειψη H^+ στο διάλυμα, το ορυκτό αποβάλλει H^+ από τις υδροξυλιωμένες ομάδες του, οι οποίες έτσι καθίστανται φορτισμένες αρνητικά. Η τιμή του pH όπου το αλγεβρικό άθροισμα των φορτιών του ορυκτού είναι μηδέν λέγεται σημείο μηδενικού φορτίου ή ισοηλεκτρικό σημείο (PZC). Όταν στο έδαφος το pH είναι υψηλότερο του PZC, ο γκαιτίτης φέρει κυρίως αρνητικό φορτίο και προσροφά κατιόντα, ενώ όταν το pH εδάφους είναι μικρότερο από του PZC, ο γκαιτίτης φέρει θετικό φορτίο και προσροφά ανιόντα. Σε φυσική κατάσταση στο έδαφος το PZC του γκαιτίτη είναι περίπου 9 οπότε υπό φυσιολογικές συνθήκες ο γκαιτίτης προσροφά ανιόντα και αποτελεί την κυριότερη επιφάνεια του εδάφους που έχει αυτή την ικανότητα (Kosmulski *et al.*, 2003)

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Abdi, G. H., Khui, M. K., and Eshghi, S., 2006. Effects on natural zeolite on growth and flowering on strawberry. *International Journal of Agricultural Research* 1: 384 - 389.
- Abdus-Salam, N. and Adekola, F. A., 2005. The influence of pH and adsorbent concentration on Adsorption of Lead and Zinc on a natural Goethite. *African Journal of Science Technology* 6: 55-66.
- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L. and Mello, C.A.D., 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 332: 46 - 53.
- Barrer, R.M., 1978. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press Inc., London - New York.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavymetals on natural and modified kaolinite andmontmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140:114 - 131.
- Bellingham, B. K., 2009. *Method for Irrigation Scheduling Based on Soil Moisture Data Acquisition*, United States Committee on Irrigation and Drainage, Irrigation District Conference.
- Boult, K.A., Cowper, M.M., Heath, T.G., Sato, H., Shibutani, T. And Yui, M., 1998. Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 35: 141 - 150.
- Ceyhan Ö., Baybaş, D., 2001. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite. *Turkish Journal of Chemistry* 25: 193 - 200.
- Churchman, G.J, Fitzpatrick, R.W. and Eggleton R.A., 1995. *Clays: Controlling the Environment*. Proc. 10th Int. Clay Conference, CSIRO Bookshop, East Melbourne pp137 - 144.
- Dyer, A., 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry* 7: 241- 245.
- Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 309 - 314.
- Gottardi, G and Galli, E., 1985. *Natural Zeolites*. Springer – Verlag (ed), Berlin.
- Hu, Q.H., Qiao, S.Z., Haghseresht, F., Wilson, M.A. and Lu, G.Q., 2006. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45: 733 - 738.
- Hurlbut, C. S. and Klein, C., 1985. *Manual of Mineralogy* (20th ed.). Wiley.
- Khan, S.A., Rehman, R., Khan, M.A., 1995a. Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. *Waste Management* 15: 271 - 282.
- Khan, S.A., Rehman, R., Khan, M.A., 1995b. Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al₂O₃. *Journal of Radioanalysis and Nuclear Chemistry* 190: 81 - 96.

- Kosmulski, M., Maczka, E., Jartych, E. and Rosenholm, J.B., 2003. Synthesis and characterization of goethite and goethite - hematite composite: experimental study and literature survey. *Advances in Colloid and Interface Science* 103: 57 – 76.
- Marcus, B. K. and Cornier, 1999. Going green with zeolites. *Chemical Engineering Progress*, June 1999. <http://www.aiche.org>.
- Mumpton, F.A., 1976. In *Natural Zeolites Occurrence, Properties and Use*. International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Pergamon Press Ltd., Sand, L. B., and Mumpton, F. A. (Eds.), 3, Tucson, Arizona, June.
- Newman, H.R., 2008. USGS Mineral Yearbook, The Mineral Industry of Greece.
- Odom, I. E., 1984. "Smectite clay Minerals: Properties and Uses". *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1517: 311 - 391.
- Olczyk, T., 2005. Vegetarian Newsletter. Horticultural Sciences Department A Vegetable Crops Extension Publication, Vegetarian 05-04. April 2005.
- Qiao, S., Hu, Q., Haghseresht, F., Hu, X. and Lu, G.Q. , 2009. An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. *Separation and Purification Technology* 67: 218 - 225.
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H. and Naci Onus A., 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*. Special ed. 12: 183 - 189.
- Rehakova, M, Cuvanov, S., Dzivak, M., Rimarand, J., & Gavalova, Z. 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current. Opinion in Soil State and Materials Science* 8: 397 - 404.
- Schwertmann, U. and Cornell, R. M., 2000. *The Iron Oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition*. Weinheim: Wiley -VCH.
- Soldatov, D.V. and Ripmeester, J.A., 2005. In *Nanoporous Materials IV*; Elsevier Science BV: Amsterdam, 156, 38.
- Virta, R.L., 1998. Zeolites. *Zeolites* 1-3.
- Valenzuela Díaz F. R. and de Souza Santos, P., 2001. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Quimica Nova* 24: 345-353.
- Vimonses, V., Jin, B. and Chow, C.W.K., 2010. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. *Journal of Hazardous Materials* 177: 420 - 428.
- Virta, R.L., 2011. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
- Virta, R.L., 2010. USGS Minerals Yearbook, Clay and Shale.
- Virta, R.L., 2009. USGS Clays Statistics and Information.
- Wang, S. and Peng, P., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156: 11 - 24.

Ελληνική

- Βαγή, Μ., 2008. “Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλασσίους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς”. Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Βογιατζής, Ε., 2009. “Προσομοίωση, αριστοποίηση και ρύθμιση ηλιακού ψύκτη προσρόφησης συνεχούς λειτουργίας”, ΕΜΠ.
- Γαλιατσάτου, Π., 1994. “Μελέτη μακροσκοπικής δομής διαφραγμάτων γραφίτη και Carbolac και μικροσκοπικής δομής ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φυτικά προϊόντα”. ΕΜΠ.
- Δημήρκου-Ιωάννου, Α., 1992. “Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου”. Διδακτορική διατριβή. Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Διονυσίου, Ο.Ν., 2010. Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης. Διδακτορική διατριβή. Α.Π.Θ.
- Καλαντζόπουλος, Α., 1999. “Αεριοχρωματογραφικός προσδιορισμός σταθερών ταχύτητας και ενεργειακών μεγεθών προσροφήσεως σε αντιδράσεις αέριων ρύπων”, ΕΜΠ.
- Λεοντόπουλος, Χ., 2012. Μελέτη της προσρόφητικής ικανότητας ελληνικού μπετονίτη. Διδακτορική διατριβή. Ε.Μ.Π.
- Μέλλιος, Γ, 2008. “Θεωρητική και πειραματική διερεύνηση των εκπομπών αναθυμιάσεων υδρογονανθράκων από σύγχρονα βενζινοκίνητα οχήματα”. ΑΠΘ.
- Πανταζίδου, Ι.-Ι., 2010. “Σχεδιασμός και τεχνοοικονομική ανάλυση κυκλώματος εκχύλισης μπετονίτη με οξαλικό οξύ”. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π.
- Περράκη, Θ., 2008. Βιομηχανικά ορυκτά, Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- Σαββίδης, Χ, 1999. “Σταθεροποίηση/στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα”. ΕΜΠ.
- Φιλλιπίδης, Α και Κασώλη – Φουρναράκη., Α.2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Σελ. 506 -515. Πρακτικά 1^{ου} Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε. 12 – 13 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη.
- Φιλλιπίδης, Α, Κασώλη – Φουρναράκη, Α., Χαρίστος, Δ. και Τσιραμπίδης., Α., 1998. Οι ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. Σελ. 539 – 546. Πρακτικά 4^{ου} Υδρολογικού Συνεδρίου, 14 – 16 Νοεμβρίου 1997, Θεσσαλονίκη.
- Χατζηκωστή, Α., 2011. Μελέτη του μηχανισμού θερμικής διάσπασης νανοςύνθετων υλικών πολύ (στυρενίου – co – μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλίνη. Μεταπτυχιακή διατριβή. Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Χημείας. Α.Π.Θ.

Διαδικτυακές αναφορές

- ¹Mineralogy Database. Goethite.[http://www.mindat.org/
http://www.mindat.org/min-1719.html](http://www.mindat.org/http://www.mindat.org/min-1719.html)
- ²Wikipedia. The Free Encyclopedia
<http://en.wikipedia.org/wiki/Goethite>
- ³Γαλγαδάς, Ά. 2009. Μήλος: Όμορφο νησί από καολίνη, περλίτη, μπετονίτη.
TOBHMA science.
[http://www.tovima.gr/default.asp? pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009](http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009)
- ⁴Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου. 2005. Μπετονίτης.
<http://www.isocon.gr/uplds/File/betonitis.pdf>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ - ΧΡΩΜΙΟ

2.1 Βαρέα Μέταλλα

2.1.1 Εισαγωγή

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος δημιουργεί ολοένα και μεγαλύτερα προβλήματα ρύπανσης, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα, όπου η εναπόθεσή τους είναι ιδιαίτερα αυξημένη (Yesilonis *et al.*, 2008). Αυτό οφείλεται στο ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, αλλά μόνο μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια του κύκλου τους στο περιβάλλον. Ειδικότερα, όσον αφορά στο έδαφος η παραμονή των βαρέων μετάλλων σε αυτό είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα μέρη της βιόσφαιρας με αποτέλεσμα η ρύπανση του εδάφους να μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη (Adriano, 2001; McGrath, 1995).

Ο όρος βαρέα μέταλλα περιλαμβάνει μία μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 4, 5 ή 6 g cm⁻³ (Phipps, 1981) Ένας νέος όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται για τα βαρέα μέταλλα και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες τους, είναι ο «εν δυνάμει τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE).

Τα εδάφη θεωρούνται ως οι βασικοί αποδέκτες πολλών ειδών ρύπων όπως είναι τα PTE, οι οποίοι μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές διεργασίες (π.χ. η διάβρωση των πετρωμάτων), είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. βιομηχανία, αγροκαλλιέργειες). Ιδιαίτερα τα PTE θεωρούνται ως μία σημαντική μορφή ρύπανσης καθώς μπορούν να οδηγήσουν σε αρνητικές επιπτώσεις την ανθρώπινη υγεία (Skordas and Kelepertsis, 2005; Papastergios *et al.*, 2010a, b; Petrotou *et al.*, 2010).

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου ως και στη 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 όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος είναι λίαν τοξικά, τόσο για το περιβάλλον όσο και για του ζωντανούς οργανισμούς.

Τα μη απαραίτητα για τους οργανισμούς βαρέα μέταλλα μπορεί να εισέλθουν στους ιστούς και να προκαλέσουν διαταραχές στις φυσιολογικές λειτουργίες τους ανάλογα με το στοιχείο, την ποσότητα που εισήλθε και τη γενετική αντοχή ή ανοχή. Φαινόμενα τοξικότητας δεν είναι ασυνήθιστα και μπορεί να προκαλέσουν σοβαρότατες βλάβες στους οργανισμούς, ιδίως των ανώτερων κρίκων της τροφικής αλυσίδας. Ιδιαίτερα για τον άνθρωπο πολύ τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τα στοιχεία Cu, Zn, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr και Ni (Μήτσιος, 2004).

2.1.2 Προέλευση βαρέων μετάλλων

Στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και ιλύς βιολογικών καθαρισμών από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Αγροτικά απόβλητα όπως τα απορρίμματα χοίρων και πουλερικών, οι κοπριές και τα λύματα αλλά και η αποτέφρωση αστικών και μη αστικών αποβλήτων (διαρροές, ατμοσφαιρική κατακρίμνηση, διάβρωση των αποβλήτων) οδηγούν στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με βαρέα μέταλλα (<http>¹).

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

- Η γεωχημεία του φλοιού της γης
- Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- Η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων
- Η ιλύς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων
- Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- Η τέλεια και ατελής καύση φυσικών (ορυκτών) και συνθετικών καυσίμων
- Η λειτουργία χημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης και χρωμάτων

- Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ως και απορριμμάτων πόλεων
- Η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου, αλλά και σε περιπτώσεις στρατιωτικών ασκήσεων
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.ά. (Μήτσιος, 2004).

2.1.3 Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Η βιολογική διαθεσιμότητα ή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αποτελεί την ποσότητα του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για πρόσληψη από έναν οργανισμό από το περιβάλλον του (Λουκίδου, 2003).

Η διαθεσιμότητα και η μορφή των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος των ορυκτών του εδάφους, το pH του εδάφους, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.), τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και την ορυκτολογία της, τα οξείδια Fe, Mn και Al, την οργανική ουσία του εδάφους καθώς και τις αλληλεπιδράσεις τους με άλλα θρεπτικά στοιχεία (Adriano, 2001). Γενικά, η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί τα κατιόντα αυξάνεται με την αύξηση του pH, με το μέγιστο να παρατηρείται σε ουδέτερες έως αλκαλικές περιοχές του pH. Αντίθετη συμπεριφορά αναμένεται από τα ανιόντα τα οποία σε αλκαλικά pH γίνονται πιο ευκίνητα (π.χ. το Cr(VI) ως CrO_4^{2-} ή ως $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Επίσης, η οργανική ουσία είναι από τους κύριους παράγοντες ισχυρής συγκράτησης των στοιχείων στο έδαφος, επειδή σχηματίζει σταθερές διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (χηλικές ενώσεις) με τα στοιχεία του εδάφους με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα τους για τα φυτά (Adriano, 2001). Ακόμη, όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες (π.χ. σε κατακλυσμένα εδάφη) μερικά στοιχεία (π.χ. Cd, Zn, Cu, Pb) μπορούν να σχηματίσουν θειούχες ενώσεις, οι οποίες είναι δυσδιάλυτες, και έτσι η κινητικότητα και η διαθεσιμότητά των στοιχείων αυτών είναι μικρότερες απ' ό,τι εάν επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες. Εξαιρέσεις είναι το Mn και ο Fe, όπου σε αναγωγικές είναι πιο διαλυτά απ' ό,τι σε οξειδωτικές συνθήκες. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της αργίλου στο έδαφος τόσο μεγαλύτερη είναι η I.A.K. και κατά συνέπεια και η συγκράτηση των στοιχείων στο έδαφος (Adriano, 2001).

Τα βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά νερά μπορούν να βρεθούν είτε ως διαλυμένα ή ως δεσμευμένα σε μικροσωματίδια υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Η διαλυτή τους φάση είναι συνήθως ως ιόντα και μικρού μοριακού οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δυναμική τους συμπεριφορά στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και ιλύ, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, οργανο-αργίλων και οργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς την διαλυτή διαθεσιμότητά τους(<http>²).

2.1.4 Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα μεταλλικά μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα στο έδαφος (Μήτσιος, 2004):

- Βρίσκονται με τη διαλυτή μορφή στο υδατικό διάλυμα καθώς και στο ύδωρ στράγγισης
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις
- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων
- Προσλαμβάνονται από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων (η περίπτωση αυτή αναφέρεται σε μεγαλύτερο βαθμό στον υδράργυρο, αλλά και στα μεταλλοειδή του εδάφους

2.1.5 Δέσμευση βαρέων μετάλλων από τη στερεή φάση του εδάφους

Η ικανότητα ιονισμού ενός μετάλλου, ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται η δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, καθώς και η κινητικότητά του εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις κατωτέρω ιδιότητες του εδάφους (Μήτσιος, 2004):

- Από την τιμή του pH του εδάφους
- Από το δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Από το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας του εδάφους
- Από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους

- Από την ποσότητα των ανθρακικών αλάτων του εδάφους
- Από την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου του εδάφους
- Από τα ορυκτά της αργίλου

2.1.6 Πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά

Η μεταβολική πορεία και ο ρόλος ενός μεταλλικού μικροθρεπτικού ή ενός βαρέως μετάλλου στο φυτό καθορίζεται από πολλούς παράγοντες (Mench *et al.*, 1994), οι οποίοι αναφέρονται παρακάτω:

- Πρόσληψη και μετακίνηση των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων στο φυτό.
- Ενζυματικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στο φυτό.
- Συγκεντρώσεις και μορφές των μετάλλων στο φυτό.
- Ανταγωνιστικά ιονικά φαινόμενα και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροθρεπτικών.
- Η πρόσληψη των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων από τα φυτά γίνεται από τις ρίζες τους αλλά και από τη φυλλική τους επιφάνεια.
- Οι παράγοντες που καθορίζουν την πρόσληψη αυτών από τα φυτά είναι οι κατωτέρω:
- Η ποσότητα του μεταλλικού μικροθρεπτικού (ή βαρέως μετάλλου) που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα (μεγαλύτερη τάση για πρόσληψη παρατηρείται στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές).
- Η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα.
- Η παρουσία ιόντων υδρογόνου (δηλαδή του pH) ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας.
- Το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει 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

2.1.7 Ρύπανση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα μπορεί να προκληθεί από σημειακές ή από μη σημειακές πηγές, οι οποίες μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Στις φυσικές συγκαταλέγεται κυρίως η ελευθέρωση στο περιβάλλον βαρέων μετάλλων κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων. Στις ανθρωπογενείς προσθήκες συγκαταλέγονται η απελευθέρωση ρυπαντών που περιέχουν διάφορες ποσότητες βαρέων μετάλλων όπως λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά υλικά, αστικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, γεωργικά φάρμακα, υπολείμματα καύσης άνθρακα, εκπομπές μεταλλουργείων και αυτοκινήτων κ.ά. (Adriano, 2001). Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε εκτενείς εκθέσεις για τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων (π.χ. Adriano, 2001).

Τα αποτελέσματα στους οργανισμούς είναι προφανή όταν ο μηχανισμός πρόσληψης παραβιάζεται είτε ως αποτέλεσμα της ανεπάρκειας πηγών ή λόγω υπερβολικού φορτίου μετάλλου (τοξικότητα). Οι οργανισμοί είναι σε θέση να ανεχτούν τις μικρές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των πιο πολλών μετάλλων, ενώ επίσης πολλοί οργανισμοί είναι σε θέση να ρυθμίσουν τις συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Τα ψάρια και τα αρθρόποδα οστρακόδερμα, μπορούν να εκκρίνουν ουσιώδη μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, τα οποία βρίσκονται σε περίσσεια. Μερικά, μπορούν επίσης να εκκρίνουν μη ουσιώδη, δευτερεύοντα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, αν και αυτό δεν επιφέρει μεγάλα αποτελέσματα.

Βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το αρσενικό είναι επικίνδυνα στη μορφή των ιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων τους με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που

ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ζωντανό οργανισμό, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. Αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν ιστολογικές και μορφολογικές αλλαγές στους ιστούς και αλλαγές στη φυσιολογία, βιοχημεία, συμπεριφορά και αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών (<http>³).

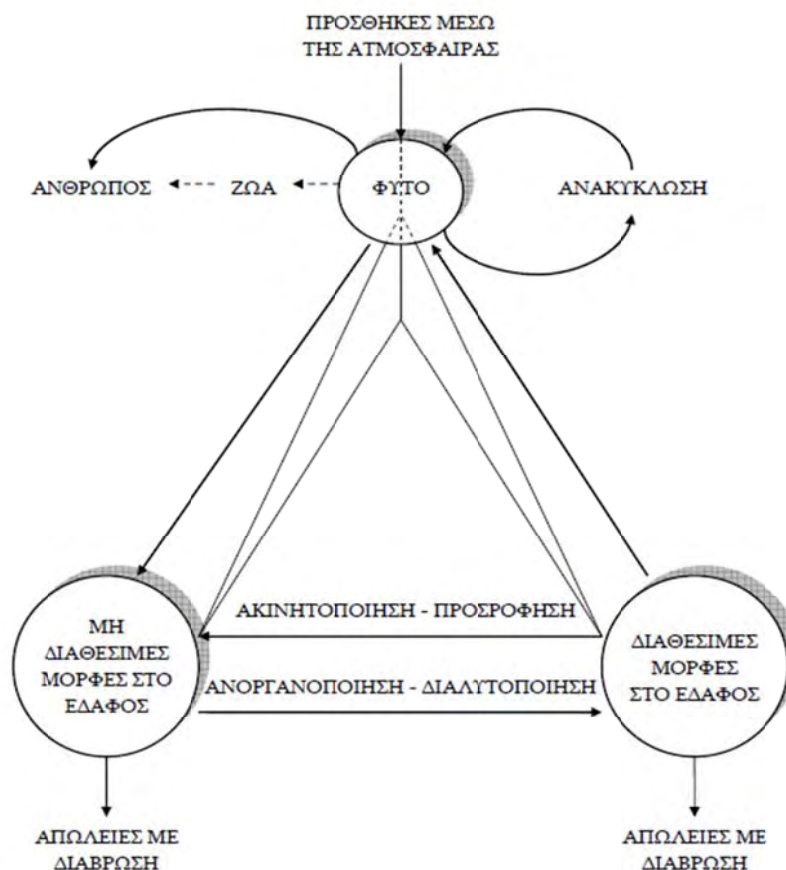
2.1.8 Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα

Η κύρια είσοδος βαρέων μετάλλων στους ζωικούς οργανισμούς είναι μέσω της τροφής. Τα φυτά θεωρούνται ως «διαμεσολαβητές» καθώς από την πρωταρχική πηγή, που είναι το έδαφος, μεταφέρουν τα βαρέα μέταλλα στους ζωικούς οργανισμούς. Η μετακίνηση των μετάλλων στα διάφορα μέρη του φυτού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ποσότητες που θα μεταφερθούν στο επόμενο τροφικό επίπεδο. Γενικά, το μεγαλύτερο μέρος των ποσοτήτων των βαρέων μετάλλων που προσλαμβάνονται από τα φυτά μένει στη ρίζα και ελάχιστες ποσότητες πάνε στο υπέργειο τμήμα. Ειδικότερα, οι καρποί (π.χ. σπόροι σιτηρών) περιέχουν πολύ μικρότερα ποσά σε σχέση με τους βλαστούς, ενώ οι ρίζες πολύ περισσότερα από ότι οι βλαστοί. Η πιθανότερη εξήγηση της συσσώρευσης βαρέων μετάλλων σε διάφορα τμήματα των φυτών έχει σχέση με τη διάρκεια και το ρυθμό διαπνοής (Adriano, 2001).

Οι κυριότερες εδαφικές συνθήκες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων είναι (Καντερές, 2010):

1. Ετερογενής κατανομή τους στα εδάφη
2. Εποχιακές μεταβολές και μεταβολές από περιοχή σε περιοχή των κύριων ιδιοτήτων του εδάφους
3. Μετατροπές που υφίστανται τα στοιχεία
4. Μεταφορά των στοιχείων μεταξύ των διαφόρων φάσεων του εδάφους (στερεά, υγρή και αέρια) και
5. Βιοσυσσώρευση

Οι βιογεωχημικοί κύκλοι των περισσότερων βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να ενταχθούν στη γενικευμένη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Γενική άποψη βιογεωχημικού κύκλου βαρέων μετάλλων σε αγροτικά οικοσυστήματα (Adriano, 2001).

Η σχετική σπουδαιότητα των διαφόρων οδών μεταφοράς διαφέρουν για κάθε στοιχείο, φυτικό είδος, τύπο εδάφους και επηρεάζονται από το ανάγλυφο της περιοχής. Οι τεχνικές διαχείρισης του εδάφους και του φυτού είναι οι κύριοι παράγοντες που δίνουν διαφορετική βαρύτητα σε κάθε οδό μεταφοράς και διαμορφώνουν την ισορροπία μεταξύ διαθέσιμων και μη διαθέσιμων μορφών των μετάλλων στο έδαφος. Σ' ένα οικοσύστημα, ανάλογα με τον ρυθμό των εισροών-εκροών, που είναι αποτέλεσμα δεδομένης διαχείρισης, μπορεί να παρατηρηθεί ρύπανση (υπερβολική διαθεσιμότητα) από ένα ή περισσότερα βαρέα μέταλλα ή έλλειψη (τροφοπενία) ενός ή περισσότερων από τα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη ζωή των φυτών (Adriano, 2001).

Το ενδιαφέρον για μελέτες που αφορούν στα βαρέα μέταλλα πηγάζει από την ανάγκη:

1. Αύξησης της παραγωγής προϊόντων διατροφής, ενέργειας και πρώτων υλών

2. Καθορισμού των απαιτήσεων φυτικών και ζωικών οργανισμών σε απαραίτητα ιχνοστοιχεία αλλά και των ορίων ανοχής ή αντοχής τους σε σχέση με την υγεία των ζώων και των ανθρώπων
3. Εκτίμησης της βιοσυγκέντρωσης και τοξικότητας των βαρέων μετάλλων
4. Εκτίμησης της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.

Η γνώση της τέταρτης παραμέτρου διευκολύνει τη συνετότερη διαχείριση των αγροτικών και φυσικών οικοσυστημάτων (Ζαλίδης, 2007).

2.1.9 Εκτίμηση των επιπτώσεων της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα στο έδαφος

Οι επιπτώσεις στο εδαφικό οικοσύστημα από τη ρύπανση με βαρέα μέταλλα οφείλεται κυρίως στην αυξημένη χρήση λιπασμάτων, νερού και αποβλήτων. Για την εκτίμηση των επιπτώσεων αυτών θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε όλη τη λεκάνη απορροής, γιατί οι δραστηριότητες αυτές καθορίζουν την τύχη των βαρέων μετάλλων όχι μόνο ως προς τη μεταφορά τους στο φυτό ή τη συγκράτησή τους από το έδαφος, αλλά και ως προς την έκπλυση τους προς τους υπόγειους υδροφορείς. Η ακριβής γνώση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, των μορφών με τις οποίες αυτά βρίσκονται αλλά και η εξάρτηση των συγκεντρώσεων και των μορφών από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών, αποτελούν τη βάση μιας σωστής διαχείρισης για να αποφευχθούν ή έστω να μειωθούν οι αρνητικές επιδράσεις των μετάλλων αυτών.

Γνωρίζοντας τα σημερινά επίπεδα ρύπανσης μιας λεκάνης απορροής με διάφορες μορφές βαρέων μετάλλων έχουμε σημείο αναφοράς για την εκτίμηση των επιπτώσεων από την αλόγιστη διαχείριση όλης της λεκάνης απορροής, ενώ συγχρόνως μπορούμε να προβλέψουμε ευκολότερα την μελλοντική εξέλιξη της ρύπανσης στη συγκεκριμένη περιοχή. Επίσης, τυχόν αλλαγές φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφών, αποτέλεσμα δεδομένης διαχείρισης, είναι δυνατό να κινητοποιήσουν μη διαθέσιμες μορφές βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα τα μέταλλα αυτά να περάσουν στην τροφική αλυσίδα (Ζαλίδης, 2007) .

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα θεωρείται ότι εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ του εδαφικού διαλύματος και της στερεάς φάσεως του εδάφους με κύριο ρυθμιστικό παράγοντα το pH (Lindsay, 1979). Η ικανότητα του εδάφους να

αδρανοποιεί τα βαρέα μέταλλα αυξάνει με την τιμή του pH και παίρνει τη μέγιστή του τιμή σε ελαφρά αλκαλικές συνθήκες. Η ευκινησία των μετάλλων σχετίζεται με τη δέσμευσή τους στη στερεή φάση του εδάφους ή την κατακρήμνισή τους. Η ικανότητα του εδάφους να ακινητοποιεί τα βαρέα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH (Παπαδέλης, 2009). Η ευκινησία των βαρέων μετάλλων παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Ευκινησία βαρέων μετάλλων ανάλογα με την τιμή pH (Παπαδέλης, 2009)

Τιμές pH	Ευκίνητα	Μετρίως ευκίνητα	Ακίνητα
4.2 – 6.6	Cd, Ni, Zn	As, Be, Cr	Cu, Pb, Se
6.7 – 8.8	As, Cr	Be, Cd, Hg, Zn	Cu, Pb, Ni

Εκτός από το pH, και άλλες ιδιότητες του εδάφους όπως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οργανική ουσία, το ποσό και ο τύπος των ορυκτών της αργίλου, η περιεκτικότητα σε οξείδια Fe, Al και Mn και το δυναμικό οξειδοαναγωγής καθορίζουν την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί και να ακινητοποιεί σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό τα βαρέα μέταλλα. Όταν η ικανότητα αυτή ξεπεραστεί, τότε οι ποσότητες που είναι διαθέσιμες στα φυτά αυξάνουν, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φαινόμενα τοξικότητας και να υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων νερών (Παναγιωτόπουλος, 2008).

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την τάση σχηματισμού συμπλόκων με την οργανική ουσία του εδάφους (χουμικά και φουλβικά οξέα), η οποία είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο (Stevenson, 1982). Η οργανική ουσία παίζει σπουδαίο ρόλο όχι μόνο στη δημιουργία συμπλόκων αλλά και στη συγκράτηση βαρέων μετάλλων ως ανταλλάξιμων. Οι δυο αυτές ιδιότητες της οργανικής ουσίας επιδρούν διαφορετικά στα διάφορα βαρέα μέταλλα.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.) του εδάφους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και οργανική ουσία. Γενικά όσο αυξάνεται η I.A.K., τόσο αυξάνεται και η ικανότητα συγκράτησης των βαρέων μετάλλων. Ο τύπος και το ποσό της αργίλου καθορίζουν την I.A.K. η οποία αυξάνεται με την ποσότητα της αργίλου και ιδιαίτερα όταν αυτή περιέχει σε μεγάλη αναλογία ορυκτά του τύπου 2:1 (π.χ. βερμικουλίτη). Σε άμεση σχέση με το ποσό και τον τύπο της αργίλου είναι επίσης και η ειδική επιφάνεια του εδάφους.

2.2 Χρώμιο

2.2.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό (αριθμό πρωτονίων πυρήνα) 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό μέταλλο με ελαφριά κυανή απόχρωση. Είναι σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης: 1860 °C.

Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη "χρώμα" εξαιτίας της μεγάλης χρωματικής ποικιλίας που παρουσιάζουν τα άλατά του σε στερεή μορφή ή σε διάλυμα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)).

Στη φύση βρίσκεται υπό μορφή ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου και ως μεταλλικό χρώμιο (ή Cr-O). Ως χημικό στοιχείο έχει μια σειρά από σθένη και ανάλογες ιοντικές μορφές -2, +5, +6 και με αυτές να σχηματίζει διάφορες ενώσεις, αν και αυτές οι μορφές είναι «μη φυσικές μορφές». Είναι συνήθως μορφές που προκύπτουν από μετατροπές, είναι ασταθείς μορφές που τείνουν να μετατρέπονται σε πιο σταθερές μορφές, με συγκεκριμένους ρυθμούς και ταχύτητα, αποκτώντας μια σειρά από ιδιότητες που έχουν χημική και τεχνική χρησιμότητα (Παντέλογλου, 2007).

Τα φυσιολογικά επίπεδά του χρωμίου στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα είναι 1 - 10 $\mu\text{g} / \text{L}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται 0.4 - 8 $\mu\text{g} / \text{L}$. Στον αέρα κυμαίνεται σε συγκεντρώσεις $<0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (INCHEM, 1988).

2.2.2 Προέλευση του χρωμίου

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυρίως από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4).

Είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη γη, αλλά το 21ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100 mg kg^{-1} (<http>⁵).

Βρίσκεται στα πυριγενή πετρώματα όπου εύκολα υποκαθιστά τον Fe εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής τους ακτίνας ίση με 0.067 nm. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα είναι τα πλουσιότερα σε Cr, με περιεκτικότητα μέχρι και 3400 mg kg^{-1} πετρώματος (Μήτσιος, 2004).

Η συγκέντρωση του στο έδαφος είναι μεταξύ 1 και 3000 mg kg^{-1} , στο θαλασσινό νερό 5 με 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 $\mu\text{g L}^{-1}$ με 5.2 mg L^{-1} . Η σχέση

μεταξύ του Cr(III) και του Cr(VI) εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr(III) υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι Cr(VI) (<http>⁵).

2.2.3 Σχέσεις εδάφους – φυτού

Στα περισσότερα εδάφη το Cr υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg / kg). Από αυτό μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0.19 mg / kg) ενώ δεν έχει επαρκώς διευκρινιστεί κατά πόσο το χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (INCHEM, 1988).

Οι συγκεντρώσεις του Cr σε φυτά που αναπτύσσονται σε περιοχές ορυχείων και αποβλήτων Cr που περιέχουν διάφορες μορφές Cr, είναι συνήθως της τάξεως των 10-190 mg kg^{-1} , ενώ φυτά που αναπτύσσονται σε απόβλητα χρωμικών αλάτων στα οποία κυριαρχεί το διαλυτό εξασθενές χρώμιο μπορεί να συσσωρεύουν τοξικές συγκεντρώσεις Cr (Μήτσιος, 2004).

2.2.4 Όρια χρωμίου για την προστασία του περιβάλλοντος

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί με την Οδηγία 98/83/ΕΕ ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου.

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) από το 1970, σε προδιαγραφές του για το πόσιμο νερό, καθιέρωσε την περιεκτικότητα σε εξασθενές χρώμιο το όριο των 0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$, που πρακτικά σημαίνει μηδενικό κίνδυνο πρόσληψης (Παντέλογλου, 2007).

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0.6 έως 3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0.3 έως 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ στα υγρά απόβλητα.

Όσο αφορά τα εδάφη, ένα προτεινόμενο όριο από την Ε.Ε. είναι αυτό των 150-250 mg kg^{-1} το οποίο συστάθηκε για τα εδάφη όπου εφαρμόστηκε ιλύς βιολογικού καθαρισμού (Williams, 1988).

Στο Ηνωμένο Βασίλειο, έχουν υιοθετηθεί οι τιμές κινδύνου για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα εδάφη (I.C.R.C.L., 1987). Αυτές είναι τιμές ανώτατων ορίων που χρησιμοποιούνται όταν σχεδιάζεται μια περιοχή για ανάπτυξη. Αν η τιμή συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος είναι μικρότερη από την τιμή «κινδύνου», το έδαφος θεωρείται μη ρυπασμένο. Το ανώτατο όριο ποικίλει σύμφωνα με την προτεινόμενη χρήση γης : 70 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους που πρόκειται να αναπτυχθούν καλλιέργειες, 600 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους για τους εσωτερικούς κήπους, που αυξάνεται σε 1000 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους για τις λιγότερο εντατικές χρήσεις, όπως τα πάρκα, οι παιδικές χαρές και οι ανοιχτοί χώροι (I.C.R.C.L., 1987). Το Cr(VI) είναι περισσότερο τοξικό, για το λόγο αυτό το ανώτατο όριο συγκέντρωσης καθορίστηκε σε 25 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (Μήτσιος, 2004).

2.2.5 Έκθεση του ανθρώπου στο χρώμιο

Ο γενικός πληθυσμός και οι ειδικές ομάδες του κόσμου δεν ζουν σε μια «κλειστή γυάλα». Ζουν σε ένα περιβάλλον, με κανονικές συνθήκες ζωής και εκεί έρχονται σε επαφή με το χρώμιο. Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να προσλαμβάνει χρώμιο από διατροφικούς δρόμους (νερό – τρόφιμα) καθώς και από αναπνευστικούς δρόμους (αναπνεόμενος αέρας). Ακόμα μπορεί να προσλαμβάνει χρώμιο διαδερματικά από τη χρήση προϊόντων που το περιέχουν. Και ως ένα επίπεδο πρόσληψης, αυτό είναι αναγκαίο να γίνεται μιας και το χρώμιο, μαζί με άλλα ιχνοστοιχεία επιτελούν σημαντικό ρόλο στην φυσιολογική λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού (Παντέλογλου, 2007).

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 άλλες 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

Υπάρχουν πολλά φυσικά και τεχνικά προϊόντα ανθρώπινης παραγωγής που είναι πλούσια σε περιεκτικότητα «φυσικών μορφών χρωμίου» όπως τα τσιμέντα, τα υλικά καθαρισμού, τα υφάσματα και τα δέρματα που έχουν υποστεί επεξεργασίες με Cr(ΙΙΙ) ενώσεις, η εμπλουτισμένη ξυλεία που αντέχει στο σαράκι του ξύλου κ.α. με τα οποία ο ανθρώπινος οργανισμός έρχεται σε επαφή. Η υπερ-έκθεση και η υπερ-πρόσληψη, ακόμη και φυσικών μορφών χρωμίου είναι από μόνη της επιβαρυντική

κατάσταση και συνιστά κίνδυνο γιατί είναι δυνατόν να συνυπάρχουν με εξασθενή μορφή του συστατικού του υλικού.

Συμπληρωματικά, η ανησυχία είναι μεγαλύτερη στην πιθανή ύπαρξη των μη φυσικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου, όπου η υπερ-έκθεση και η υπερ-πρόσληψη τους, έστω και σε ελάχιστες ποσότητες τεκμηριώνουν αυξημένο κίνδυνο εκτροπής υγείας και τοξικών επιδράσεων (Παντέλογλου, 2007).

2.3 Τρισθενές χρώμιο

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 Cr(III) μπορεί να προκαλέσει κάποιες επιπτώσεις στην υγεία, παραδείγματος χάριν δερματικά εξανθήματα ([http⁶](#)).

Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο αφού παρεμβαίνει στην ρύθμιση του μεταβολισμού της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF), των πρωτεϊνών και του λίπους (Krejpcio, 2001). 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. Η συνιστώμενη ημερήσια δοσολογία είναι 50 μg . Δόση μέχρι και 200 μg δεν φαίνεται να προκαλεί βλάβες στην υγεία. Η πρόσληψη γίνεται από την τροφή και το νερό.

Το τρισθενές χρώμιο είναι δυσδιάλυτο στο νερό. Επίσης είναι ασταθές στον αέρα και ελάχιστα βιοδιαθέσιμο.

Μια πολύ μικρή ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος, ενδέχεται να διαλύεται στο νερό και να εισχωρεί, 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 ([http⁸](#)).

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 ($\mu\text{g m}^{-3}$). Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό (κυρίως ως χρώμιο III) είναι συνήθως πολύ χαμηλές - λιγότερο από 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. 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. Όταν αποθηκεύονται τρόφιμα σε δοχεία χάλυβα ή κονσέρβες, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου μπορεί να αυξηθούν. 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 (<http>⁴).

2.4 Εξασθενές χρώμιο

Το Cr(VI), λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος" (Environmental Health Perspectives, 2000).

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC₅₀ (LC₅₀: Lethal Concentration 50, δηλαδή η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 έως 6,4 mg L⁻¹. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς (<http>⁹).

Το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο.(WHO, 1997). Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμένων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) (Costa, 1997).

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

Πρόσφατα (Μάιος 2007) από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH) ανακοινώθηκε ότι κατόπιν αιτήματος μελών του κοινοβουλίου της Καλιφόρνιας και μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "Erin Brockovitch", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια και επίμυες στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O L}^{-1}$. Φυσικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες. Η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr(VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr(VI) νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να πει ο άνθρωπος. Τα πειράματα έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του Cr(VI) και την ανάπτυξη καλοήθων και κακοήθων όγκων σε σημεία και όργανα των πειραματόζωων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι (National Institute of Health, 2007).

2.5 Μετασχηματισμός του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και αντιστρόφως

Η μετατροπή ενός στοιχείου από μια ιοντική μορφή σε μια άλλη, είναι «δυνατή και αναμενόμενη» αρκεί να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες, που ευνοούν τη μετατροπή αυτή.

Για να γίνει η μετατροπή είναι αναγκαίο να υπάρχει μια ιοντική μορφή του χρωμίου σε επαρκή ποσότητα και σε ένα δεδομένο περιβάλλον. Όσο δε μεγαλύτερη είναι η ποσότητα αυτή τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να γίνει η μετατροπή του.

Στην χημεία καμιά μετατροπή δε γίνεται σε απόλυτο βαθμό (100% μετατροπή).

Η μέση διάρκεια παραμονής του εξασθενούς στον αέρα, έως ότου αναχθεί σε τρισθενές αναφέρεται ότι κυμαίνεται από τις 16 ώρες έως τις 5 ημέρες (Kimbrough, 1999). Τέτοιοι χρόνοι το κάνουν να έχει χρονική επάρκεια να γίνει πρόσληψη του ρυπαντή από την αναπνευστική οδό τόσο στους εργαζομένους στους χώρους παραγωγής όσο και σε αυτούς της δεύτερης βάρδιας. Ακόμη επαρκεί για να φτάσει σε αναπνευστικές οδούς γειτόνων των εργοστασίων, όταν διασπείρεται από εργοστασιακές μονάδες και τέλος αν τις ημέρες εκείνες φυσούν άνεμοι προλαβαίνει άνετα να φτάσει σε ευρύτερες περιοχές και τελικά να καθιζάνει και να μολύνει κάθε επιφάνεια.

Στην υδατική φάση οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι αδιάλυτες στο νερό ενώ του εξασθενούς διαλυτές.

Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στην υδατική φάση είναι δυνατή υπό προϋποθέσεις. Η βασική είναι να βρίσκονται μαζί, στα ίδια νερά, διαλυμένες ουσίες κυρίως οργανικής φύσης) που να μπορούν να οξειδωθούν εύκολα, καθώς το εξασθενές χρώμιο θα ανάγεται προς τρισθενές.

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

Για τον λόγο αυτό τα υπόγεια νερά, στον υδροφόρο ορίζοντα παθαίνουν ιδιαίτερη ζημιά.

Στην περίπτωση ρυπασμένων υπόγειων υδροφόρων οριζόντων ακόμη και από τρισθενές χρώμιο, όταν γίνεται άντληση για παροχή πόσιμου νερού, τα νερά επειδή υπόκεινται σε χλωρίωση για να γίνουν μικροβιολογικά ασφαλή, τότε το τρισθενές χρώμιο μετατρέπεται σε εξασθενές με πολύ μεγάλη ευκολία. Για να γίνουν τέτοια νερά ασφαλή και χρήσιμα για πόση, πρέπει πρώτα να γίνει απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου, πριν την χλωρίωση τους (E.P.A., 1988) .

Όσο αφορά τα εδάφη, όταν είναι πλούσια σε οργανικές ύλες, εύκολα αεριζόμενα και αφράτα, είναι τα εδάφη εκείνα που ευνοούν τη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, και φυσικά αυτό γίνεται στις επιφανειακές στρώσεις του εδάφους. Επίσης τα όξινα εδάφη ευνοούν τη μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε

τρισθενές ενώ τα βασικά εδάφη ευνοούν τη σταθερότητα της μορφής του εξασθενούς χρωμίου (Παντέλογλου, 2007).

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd edition. Springer-Verlag. New York. pp 343 - 345.
- Chao, T.T. and Theobald., P.K., 1972. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado., United States.
- Costa, M., 1998. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. Critical Review in Toxicology 27:431-442.
- Environmental Health Perspectives , 2000. Focus: Reflections on Hexavalent Chromium.
- E.P.A., 1988. Fate of chromium III in chlorinated waters. Cincinnati O.H. R + D office U.S. EPA NTIS PB88 – 130992.
- Fuller, W. H., 1978. Movement of selected metals, asbestos, and Cyanide in Soil: Applications to Waste Disposal Problems.
- Gambrell, R. P. and W. H. Patrick Jr., 1978. Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. In: D.D. Hook, and R.M.M. Crawford eds., Plant life in anaerobic environments. Ann Arbor, Michigan, pp. 375-423.
- INCHEM, 1988. International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM". Geneva.
- Inter-Departmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land. 1988. Guidance on the Assessment and Redevelopment of Contaminated Land. 59/83, 2nd edition. Department of the Environment, London.
- Kirkham, M. B., 1978. Organic matter and heavy metal uptake. Compost Science 18: 1, United States.
- Krejpcio, Z., 2001. Essentiality of chromium for human nutrition and health. Polish Journal of Environment Studies 10:399-404.
- Lindsay, W. L., 1979. Chemical Equilibria in Soils. Wiley, New York.
- Mc Grath, S.P., 1995. Chromium and nickel. In: Alloway, B.J.(Editor) Heavy Metals in Soils. 2nd edition. Blackie Academic and Professional. Glasgow. pp 152 - 174.
- Mench, M., J. Vangronsveld, V. L. Didier and H. Clijsters., 1994. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. Environmental Pollution 86: 279-286.
- Mench, M. J., V. L. Didier, M. Loffler, A. Gomez, and P. Manson., 1994. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. Journal of Environment Quality 23: 58-63.
- National Institute of Health, 2008. Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals. NIH News.
- Nriagu, J. O., 1979. In The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Ed. Nriagu, J. O. Elsevier. Amsterdam. Chapter 2.

- Papastergios, G., A. Filippiadis, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno and C. Sikalidis., 2010a. Surface soil geochemistry for environmental assessment in Kavala area, northern Greece. *Water Air and Soil Pollution* DOI: 10.1007/s11270-010-0522-x.
- Papastergios, G., A. Filippiadis, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno and C. Sikalidis., 2010b. Distribution of potentially toxic elements in sediments of an industrialized coastal zone of the northern Aegean Sea. *Environmental Forensics* 11: 282-292.
- Petrotou, A. K. Skordas, G. Papastergios and A. Filippiadis., 2010. Concentrations and bioavailability of potentially toxic elements in soils of an industrialized area of northwestern Greece. *Fresen. Environmental Bulletin* 19: 12.
- Phipps, D. A., 1981. In *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*, ed. Lepp, N.W. Applied Science Publishers, London, 1-54.
- Skordas, K. and Kelepertsis., A., 2005. Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. *Environmental Geology* 48: 615-624.
- Stevenson, F. J., 1982. *Humus chemistry: Genesis, Composition, reactions*. Waley – Interscience, New York.
- U.S. Environment Protection Agency, 1988: Summary of the chemical regulated. Industrial points Source “Categories” 40 CFR Parts 400-475, Washington DC. Office of Water Regulation and Standards, Division of Water, Analysis of the C.W. Act Effluent Guidelines Pollutants.
- Yesilonis, I.D., Pouyat, R.V. and Neerchal N.K., 2008. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution*. 156: 23–731.
- Williams, J. H., 1988. *Chromium in Sewage Sludge Applied to Agricultural Land*. Commission of the European Communities, Brussels.
- WHO, International Agency for Research on Cancer., 1998. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. vol. 49: chromium, nickel and welding.

Ελληνική

- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998. Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
- Ζαλίδης, Γ., 2008. Σημειώσεις του μαθήματος Ρύπανση και Υποβάθμιση Εδαφών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Καντερές, Π., 2010. Μελέτη της προσρόφησης και της κινητικής προσρόφησης του Cu και του Zn σε δύο όξινα εδάφη δύο όξινα εδάφη. Μεταπτυχιακή διατριβή. Α.Π.Θ.
- Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001

- Λουκίδου, Μ., 2003. Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μήτσιος, Ι.Κ., 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
- Παναγιωτόπουλος, Κ.Π., 2008. Εδαφολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη.
- Παντέλογλου, Α.Π., 2008. Εξασθενές χρώμιο και υγεία : Τα δεδομένα.
- Παπαδέλης, Χ.Ε., 2009. Αξιολόγηση της εδαφικής ποιότητας για την αποκατάσταση υποβαθμισμένων εδαφών στην περιοχή των Ταναράδων. Μεταπτυχιακή διατριβή. Α.Π.Θ.

Διαδικτυακές αναφορές

- ¹Ecosystems Database Observatory. 2008. Ανθρωπογενείς πηγές μετάλλων
http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources3_greek.php
- ²Ecosystems Database Observatory. 2008. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.
http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_toxicity_greek.php
- ³Foregs Geochemical Atlas of Europe. Statistical data of analytical results.
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/article.php?id=15>
- ⁴Κουλούρης, Γ. Εργοερευνητική Μ. Κ. Ο. 2008. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.
<http://www.ergoerevnitiki.gr/chromium%20health.htm>
- ⁵Wikipedia
<http://www.el.wikipedia.org/wiki/CR>
- ⁶Foodinfo.net. Chromium.
<http://www.foodinfo.net/gr/metal/chromium.htm>
- ⁷Εργοερευνητική Μ. Κ. Ο. 2008. Χρώμιο.
<http://www.ergoerevnitiki.gr/chromio.htm>
- ⁸Mineralogy Database. Goethite.<http://www.mindat.org/http://www.mindat.org/min-1719.html>
- ⁹Η χημική ένωση του μήνα, Νοέμβριος 2007http://www.mindat.org/http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm#16.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΝΙΤΡΙΚΑ - ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ

3.1 Νιτρικά

Τα νιτρικά αποτελούν την κύρια πηγή αζώτου των φυτών. Βρίσκονται παντού, στο έδαφος, το νερό, τα φυτά και την τροφή.

Συναντώνται στο εδαφικό διάλυμα, φέρουν αρνητικό φορτίο και γι' αυτό απωθούνται από τα αρνητικά φορτία που φέρουν τα σωματίδια του εδάφους και κινούνται ελεύθερα στο έδαφος με το νερό της έκπλυσης και απορροής

Η συσσώρευση των νιτρικών από τα φυτά εξαρτάται από πολλούς περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η ένταση του φωτός, η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα του αζώτου και η παρουσία του νερού (Curtis *et al.*, 1999).

Έχει παρατηρηθεί υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών σε φυτικά είδη – μέλη συγκεκριμένων οικογενειών. Συγκεκριμένα, μέλη των οικογενειών *Amaranthaceae*, *Chenopodiaceae*, *Cruciferae*, *Compositae*, *Graminae* και *Solanaceae* αναφέρονται ιδιαίτερα συχνά σαν είδη που τείνουν να συσσωρεύουν νιτρικά (Smirnoff and Stewart, 1983).

Το πρόβλημα με τα νιτρικά δημιουργείται όταν αυτά βρίσκονται σε λάθος χρόνο και λάθος θέση στο έδαφος. Αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν – κλειδί στον κύκλο του αζώτου (ανοργανοποίηση, νιτροποίηση, ακινητοποίηση). Η πρόσληψη από τα φυτά είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη τους. (Σιμώνης και Σετάτου, 2008).

Η προσφυγή στην αζωτούχο λίπανση είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση της ποσότητας του αζώτου που χρειάζονται τα φυτά για υψηλές αποδόσεις αλλά και για την διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους. Η υπερβολική χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργήσει προβλήματα στην ποιότητα του περιβάλλοντος και την υγεία του ανθρώπου λόγω της τάσης να αυξάνονται η μετακίνηση των νιτρικών από το έδαφος στα φυσικά νερά.

Η κατανόηση της μεταφορά των νιτρικών στο έδαφος συναντά τρία προβλήματα:

- Το έδαφος είναι ένα βιολογικό σύστημα. Τα νιτρικά δεν διακινούνται απλά μέσω του εδάφους, αλλά παράγονται και καταναλώνονται από μικροοργανισμούς του εδάφους και απομακρύνονται επίσης από τις ρίζες των φυτών.

- Το έδαφος είναι ένα πολύπλοκο σύστημα. Ο ρυθμός με τον οποίο τα νιτρικά κινούνται – εκπλύνονται εξαρτάται από την κίνηση του νερού μέσω των ρωγμών και των αλληλοσυνδεδεμένων πόρων, που τροποποιούνται από την καλλιέργεια, την παγωνιά, την άροση των ριζών, τους γαιοσκώληκες και την διόγκωση και συρρίκνωση των αργίλων)
- Τα νιτρικά είναι δύσκολο να μετρηθούν κάτω από συνθήκες αγρού, διότι κινούνται - εκπλύνονται και οι απώλειες συνήθως εκτιμώνται έμμεσα (Σιμώνης and Σετάτου, 2008).

3.2 Σημεία συσσώρευσης νιτρικών στα φυτά

Οι χώροι αποθήκευσης νιτρικών θεωρείται γενικά ότι βρίσκονται στα χυμοτόπια (Martinoiaet *al.*, 1980). Έτσι λοιπόν, τα νιτρικά που δεν χρησιμοποιούνται ως νιτρώδη συσσωρεύονται με το χρόνο στους χώρους αποθήκευσης, ώστε μια μεγάλη αναλογία νιτρικών μπορεί να βρεθεί σε αυτά. Σύμφωνα με τους Grandstedt and Huffaker (1982), χυμοτόπια από φυτά που καλλιεργούνται παρουσία νιτρικών περιέχουν το 58% των ολικών νιτρικών των κυττάρων και αποτελούν αποθήκη συγκέντρωσης νιτρικών.

Σε επίπεδο φυτικών ιστών, τα στελέχη περιέχουν περισσότερα νιτρικά από ότι τα φύλλα και τα φύλλα περισσότερα νιτρικά από ότι τα ανθικά μέρη. Οι δημοσιευμένες μετρήσεις για την περιεκτικότητα νιτρικών στις ρίζες είναι λίγες, και δείχνουν μικρότερη συγκέντρωση νιτρικών στις ρίζες από ότι στα στελέχη κι ακόμη χαμηλότερο από ότι στα φύλλα. Τα χαμηλότερα τμήματα των στελεχών τείνουν να έχουν μεγαλύτερη συσσώρευση νιτρικών από τα ανώτερα τμήματα (Smirnoff and Stewart, 1983).

Από τους Smirnoff and Stewart (1983) βρέθηκε ότι τα γηραιότερα, εξωτερικά φύλλα ζαχαρότευτλων περιείχαν λιγότερο ολικό άζωτο από ότι νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3^- - \text{N}$), ενώ οι μίσχοι και τα ελάσματα περιείχαν την ίδια συγκέντρωση νιτρικών.

Η συγκέντρωση νιτρικών στα υπέργεια τμήματα πολλών ποωδών φυτών δείχνει ότι η αναγωγή δεν γίνεται στις ρίζες τους. Η επικρατούσα άποψη είναι ότι η αναγωγική δραστηριότητα στα ποώδη φυτικά είδη είναι συγκεντρωμένη στο φωτοσυνθετικό μέρος των φύλλων. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το ξυλέγχυμα πολλών φυτών περιέχει νιτρικά, και σε μερικά είδη οι συγκεντρώσεις

υπερβαίνουν κατά πολύ τα 250 mg L⁻¹. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των νιτρικών βρίσκεται στο αγγειακό σύστημα (Smirnoff and Stewart, 1983).

Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης, ο βαθμός πρόσληψης νιτρικών ποικίλει δραματικά.

Έχει παρατηρηθεί ότι η πρόσληψη των νιτρικών αυξάνει την ανάπτυξη της βλάστησης και κυρίως κατά το πρώιμο αναπαραγωγικό στάδιο, ενώ μειώνει σε μικρότερο βαθμό την καρπόδεση και την ανάπτυξη του σπόρου. Με την καρπόδεση ο βαθμός πρόσληψης των νιτρικών μπορεί να είναι μικρότερος από το μέσο του μέγιστου βαθμού που παρατηρείται κατά το στάδιο της πλήρους άνθισης (Orsel, 2002). Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι τα νιτρικά αποτελούν τον κύριο τοξικό παράγοντα στα φυλλώδη λαχανικά ή στα βοειδή, κάτω από συνθήκες που ευνοούν την αναγωγή τους σε νιτρώδη. Αυτό συμβαίνει στις ακόλουθες περιπτώσεις:

1.Όταν το μικροβιακό περιβάλλον στο στομάχι των βοοειδών προκαλεί αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη. Η επακόλουθη απορρόφηση του νιτρώδους ιόντος μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στα βοοειδή. Ως εκ τούτου ο κίνδυνος είναι υπαρκτός όταν καταναλώνονται τροφές ή νερό με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών.

2.Όταν η χαμηλότερη οξύτητα του στομάχου σε βρέφη ηλικίας κάτω των 4 μηνών, επιτρέπει την ανάπτυξη μικροοργανισμών οι οποίοι ανάγουν τα νιτρικά σε νιτρώδη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η κατανάλωση νερού με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών από βρέφη να αποτελεί έναν πραγματικό κίνδυνο. Πλήθος θανάτων εξαιτίας αυτού έχουν αναφερθεί (Wolff and Wasserman, 1972).

3.Όταν το σπανάκι, επεξεργασμένο ή μη, αποθηκεύεται σε συνθήκες που επιτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι επιφέρουν αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη. Ένας αριθμός περιπτώσεων τοξικότητας σε βρέφη έχουν αναφερθεί από σπανάκι που αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για κάποιο χρονικό διάστημα μετά το μαγείρεμα ή μετά το άνοιγμα ενός βάζου παιδικής τροφής. Είναι πιθανό, τέτοια τοξικότητα νιτρώδων να παρατηρηθεί και σε άλλα λαχανικά ή προετοιμασμένες τροφές με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών αλλά οι περισσότερες περιπτώσεις αφορούν το σπανάκι. (Wolff and Wasserman, 1972).

4.Αναγωγή νιτρικών σε νιτρώδη έχει εμφανιστεί σε υγρή χορτονομή που είχε μεγάλη περιεκτικότητα νιτρικών. Κατανάλωσή της από ζώα οδήγησε στην εμφάνιση

τοξικότητας. Επίσης, η απελευθέρωση οξειδίων του αζώτου από αποθηκευμένες προμήθειες ζωοτροφών μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο και τα ζώα.

3.3 Νιτρικά και ανθρώπινος οργανισμός

Το 1916 για πρώτη φορά έγινε γνωστό ότι ο ανθρώπινος οργανισμός παράγει νιτρικά. Το 1980 αποδείχθηκε ότι τα νιτρικά προέρχονται, τουλάχιστον εν μέρει, από διεργασίες παραγωγής μονοξειδίου του αζώτου. Και από το 1970 είναι γνωστή η ιδιαίτερη συμπεριφορά των νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό (Σιμώνης και Σετάτου, 2008).

Συνήθως οι ποσότητες νιτρικών που λαμβάνονται είναι μικρές, και δεν έχουν βλαβερές συνέπειες, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις ή κάτω από ειδικές συνθήκες, τα νιτρικά μπορεί να προκαλέσουν ασθένεια ή ακόμη και θάνατο. Η θανατηφόρος δόση για έναν ενήλικα άνθρωπο κυμαίνεται μεταξύ 15 – 70 mg νιτρικού αζώτου ανά kg βάρους σώματος (Χριστοδούλου, 2003).

Οι πηγές των νιτρικών στον οργανισμό του ανθρώπου είναι δύο:

- Εξωγενής πηγή νιτρικών

Το 80% των νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό προέρχεται κυρίως από τα λαχανικά ενώ το 2-25% προέρχεται από το πόσιμο νερό. (Σιμώνης και Σετάτου, 2008). Η συγκέντρωση των νιτρικών στο σπανάκι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 25 °C και μειώνεται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 25 °C ενώ η μείωση της υγρασίας του εδάφους μειώνει την συσσώρευση των νιτρικών, λόγω της μείωσης της ενεργότητας της νιτρικής ρεδουκτάσης, που παρατηρείται κάτω από τέτοιες συνθήκες (Corre and Breimer, 1979).

Ένας άνθρωπος που πίνει νερό με λίγα νιτρικά και δεν καταναλώνει λαχανικά, θα έχει μια πρόσληψη περίπου 20 - 25 mg NO_3^- / ημέρα. Ενώ, οι χορτοφάγοι μπορούν να έχουν μια πρόσληψη 280 mg NO_3^- / ημέρα, ποσότητα που υπερβαίνει την αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη των 3.65 mg NO_3^- / kg βάρους ανθρώπου.

- Ενδογενής πηγή νιτρικών

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί και παράγει νιτρικά. Η διεργασία – κλειδί είναι η παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου από τα ενδοθηλιακά κύτταρα που επιστρώνουν την εσωτερική επιφάνεια των αγγείων – αρτηριών (Σιμώνης και Σετάτου, 2008).

Σύμφωνα με τον Σιμώνη (1991), η συγκέντρωση νιτρικών είναι μεγαλύτερη στους βλαστούς και στα φύλλα παρά στους καρπούς, έτσι έχουμε μεγαλύτερη συσσώρευση στα φυλλώδη λαχανικά παρά στα αγγούρια και στις τομάτες που το προϊόν είναι ο καρπός.

Πίνακας 3.1 Περιεκτικότητα νιτρικών σε διάφορα φυτικά είδη (Σιμώνης, 1991)

Είδος φυτού	NO ₃ ppm νωπού βάρους
Αραβόσιτος	45
Τομάτα	62
Κουνουπίδι	547
Λάχανο	635
Μαρούλι	850
Σπανάκι	1860
Σέλινο	2340
Παντζάρι	2760

Πίνακας 3.2 Ταξινόμηση λαχανικών σύμφωνα με την συσσωρευτική τους ικανότητα σε νιτρικά (Σιμώνης, 1991)

Περιεκτικότητα	Λαχανικά
<200 mg kg ⁻¹	Πατάτες, λαχανάκι βρυξελλών, τομάτες, πιπεριές, μανιτάρια, αρακάς, φασόλια
<500 mg kg ⁻¹	Μελιτζάνες, μπρόκολα, πεπόνια, αγγούρια, κουνουπίδια, όσπρια, κρεμμύδια
<1000 mg kg ⁻¹	Άσπρα και κόκκινα λάχανα, καρότα, κολοκυθάκια, κάρδαμο, μαρούλι
<2500 mg kg ⁻¹	Ραδίκια, μαϊντανός, πράσσα
>2500 mg kg ⁻¹	Σέλινο, σπανάκι, ραπανάκια, παντζάρια, άνιθος

Τα νιτρικά στο πόσιμο νερό και τα λαχανικά προκάλεσαν δύο σοβαρές ανησυχίες για την υγεία του ανθρώπου :

Νεογνική μεθαιμοσφαιριναιμία – μια ασθένεια που παρατηρείται σε βρέφη μικρότερα του ενός έτους και οφείλεται στο μονοξείδιο του αζώτου, που μετατρέπει

την αιμοσφαιρίνη του αίματος σε μεθαιμοσφαιρίνη, με αποτέλεσμα αυτή να μη μπορεί να δεσμεύει το οξυγόνο (Knobeloch *et al.*, 2000).

Γαστρο-εντερικά νεοπλάσματα. Η χρόνια έκθεση του οργανισμού σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών θεωρείται ως πιθανό αίτιο του γαστρο-εντερικού καρκίνου. Τα νιτρώδη που παράγονται από τα νιτρικά, είναι δυνατόν να αντιδράσουν στο στομάχι με μια δευτεροταγή αμίνη και να σχηματίσουν N-νιτρωζαμίνες που είναι δυναμικά καρκινογόνες. (Duncan, 1997).

Στην εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης δημοσιεύθηκε ο νέος κανονισμός που καθορίζει τα νέα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα νιτρικών σε λαχανικά και άλλα τρόφιμα. Ο κανονισμός αφορά σπανάκια, μαρούλια, ρόκα και μεταποιημένα τρόφιμα με βάση τα δημητριακά και παιδικές τροφές για βρέφη και μικρά παιδιά.

Σύμφωνα με όσα αναφέρει ο κανονισμός για τα παραπάνω λαχανικά υπάρχουν νεώτερες επιστημονικές εκτιμήσεις από την Ευρωπαϊκή Αρχή για τη Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) και κρίθηκε σκόπιμη η επικαιροποίηση τους, με τον κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 1258/2011 που δημοσιεύθηκε στο τεύχος L 320/15 της Επίσημης Εφημερίδας της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στις 3 Δεκεμβρίου.

Τα μέγιστα επίπεδα σε mg NO₃⁻ ανά kg διαμορφώνονται ως εξής:

- Νωπό σπανάκι (*Spinacia oleracea*): 3 500
- Σπανάκι συντηρημένο, βαθιάς κατάψυξης ή κατεψυγμένο: 2 000

Νωπά μαρούλια (*Lactuca sativa* L.) (μαρούλια προστατευόμενης και υπαίθριας καλλιέργειας)

Συγκομιδή από την 1η Οκτωβρίου έως τις 31 Μαρτίου:

- μαρούλια που καλλιεργήθηκαν σε εγκατάσταση υπό κάλυψη: 5.000
- μαρούλια που καλλιεργήθηκαν στην ύπαιθρο: 4.000

Συγκομιδή από την 1η Απριλίου έως τις 30 Σεπτεμβρίου:

- μαρούλια που καλλιεργήθηκαν σε εγκατάσταση υπό κάλυψη: 4.000
- μαρούλια που καλλιεργήθηκαν στην ύπαιθρο: 3.000

Μαρούλια τύπου “Iceberg”

- Μαρούλια που καλλιεργήθηκαν σε εγκατάσταση υπό κάλυψη: 2.500

- Μαρούλια που καλλιεργήθηκαν στην ύπαιθρο: 2.000

Ρόκα (*Eruca sativa*, *Diplotaxis* sp, *Brassica tenuifolia*, *Sisymbrium tenuifolium*)

- Συγκομιδή από την 1η Οκτωβρίου έως τις 31 Μαρτίου: 8.000
- Συγκομιδή από την 1η Απριλίου έως τις 30 Σεπτεμβρίου: 6.000

Μεταποιημένα τρόφιμα με βάση τα δημητριακά και παιδικές τροφές για βρέφη και μικρά παιδιά: 200.

Όσον αφορά το πόσιμο νερό, το νερό των πηγαδιών περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών τα οποία προέρχονται από διάφορες πηγές, περιλαμβανομένων των κατακρημνισμάτων, του εδάφους και των πετρωμάτων, της χρήσης λιπασμάτων στη γεωργία, τη δράση των μικροοργανισμών και την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας. Οι Smirnoff and Stewart, 1983 αναφέρουν ότι η συγκέντρωση νιτρικών είναι υψηλότερη σε ρηχά πηγάδια με ανεπαρκή κάλυψη, από ότι βαθύτερα ενώ παρατηρείται και διακύμανση της συγκέντρωσης από ημέρα σε ημέρα.

Για να είναι ασφαλές το νερό για κατανάλωση, η περιεκτικότητα σε νιτρικά δεν πρέπει να ξεπερνά τα 50 mg kg^{-1} εκφρασμένο ως νιτρικό άζωτο (Wolff and Wasserman, 1972). Δεν είναι λίγες οι φορές που η περιεκτικότητα νιτρικών στο νερό πηγαδιών ξεπερνά αυτό το ποσό, γεγονός που αποτελεί κίνδυνο η κατανάλωση του. Η συνήθης πρόσληψη νιτρικών ενός ενήλικα είναι μικρότερη από την κατανάλωση νερού από ότι από την κατανάλωση λαχανικών ή προϊόντων κρέατος σε συνήθης ποσότητες.

Το άζωτο αποβάλλεται από τον οργανισμό:

- (α) με τον ιδρώτα, την αποκοπή τριχών και ονύχων και με την απόπτωση των επιφανειακών κυττάρων της επιδερμίδας (περίπου 5 mg kg^{-1} σωματικού βάρους / 24ωρο),
- (β) με τα κόπρανα (περί τα $10 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ σωματικού βάρους / 24ωρο) και
- (γ) με τα ούρα (ουρία, ουρικό οξύ, κρεατινίνη κλπ). Το άζωτο τούτο, με συνήθη διατροφή κυμαίνεται περίπου στα 120 mg kg^{-1} / 24ωρο (Χατζημηνά, 1979).

3.4 Αμμωνιακά

Τα αμμωνιακά είναι θετικά φορτισμένα με αποτέλεσμα να έλκονται από τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους (άργιλος) με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη διάρκεια δράσης και να μεταφέρονται εύκολα στα υπόγεια ύδατα.

Υπάρχουν δύο είδη βακτηρίων, τα *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* τα οποία τρέφονται με αμμωνιακό άζωτο και το μετατρέπουν σε νιτρικό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται νιτροποίηση. Το άριστο περιβάλλον για αυτό είναι pH = 5.5-8.8. Όταν το έδαφος έχει pH έξω από αυτή τη περιοχή η διαδικασία της νιτροποίησης είναι αργή. Σε εδάφη με pH πάνω από 8, το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία η οποία δεν μπορεί να απορροφηθεί από τα φυτά. Σε pH 8 και 10 η ποσότητα της αμμωνίας είναι 10 και 100 φορές μεγαλύτερη από ότι σε pH = 7, αντίστοιχα. (Μήτσιος, 2004; Langwaldt, 2008)

Τα τελευταία χρόνια η αλόγιστη χρήση των αμμωνιακών λιπασμάτων οδήγησε στην ρύπανση των εδαφών και κατά επέκταση των υπόγειων και επιφανειακών νερών από αμμωνιακά. Ιδιαίτερη σημασία έχει αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση αμμωνιακών στα υπόγεια νερά και στο πόσιμο νερό σε πολλές περιοχές του πλανήτη. Πολλές μέθοδοι απομάκρυνσης των αμμωνιακών ιόντων από τα νερά έχουν μελετηθεί (Rozic *et al.*, 2000).

Όταν το έδαφος περιέχει ορυκτά της αργίλου δεσμεύει σημαντικές ποσότητες αμμωνιακών ιόντων. Η διαδικασία αυτή της δέσμευσης περιλαμβάνει στην αρχή μια αντίδραση εναλλαγής κατά την οποία ιόντα NH_4^+ αντικαθιστούν άλλα κατιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ και H^+ που βρίσκονται στους διαστιβαδικούς χώρους του εκτατού πλέγματος ορυκτών της αργίλου. Το NH_4^+ ιόν έχει μικρή ιονική ακτίνα και μικρό ενυδάτωμα με αποτέλεσμα να εισέρχεται και να σταθεροποιείται στις κοιλότητες που υπάρχουν. Η σταθεροποίηση αυτή γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών αυτών να συρρικνώνεται και να παγιδεύει τα αμμωνιακά ιόντα μεταξύ των διαστιβαδικών χώρων (Αλιφραγκής, 2008).

Η διαδικασία αυτή της δέσμευσης του αμμωνιακού ιόντος από τα ορυκτά της αργίλου είναι ζωτικής σημασίας για τον κύκλο του αζώτου. Ως δε δεσμευμένο NH_4^+ ιόν θεωρείται εκείνο το οποίο συγκρατείται από τα ορυκτά της αργίλου σε μορφή τέτοια ώστε να μην είναι ούτε ελεύθερο ούτε ευκόλως ανταλλάξιμο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα του για τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Η διαδικασία αυτή της δέσμευσης είναι ιδιαίτερα σημαντική, γιατί έλλειψη του ιόντος

αυτού αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των φυτών. Η δέσμευση αυτή του NH_4^+ από τα ορυκτά της αργίλου περιορίζει την έκπλυση του αζώτου, την αναγωγή του σε μοριακό άζωτο καθώς και την απονιτροποίηση του. Η έκπλυση που παρατηρείται όταν το NH_4^+ οξειδωθεί προς NO_3^- είναι ένας δυναμικός παράγοντας ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. Οι Beaten και Allen (1978) ισχυρίζονται ότι το μη ανταλλάξιμο αμμωνιακό ιόν είναι πολύ σημαντικό στην κατανομή του διαθέσιμου για τα φυτά αζώτου, γιατί αυτό επελευθερώνεται σιγά-σιγά και με αυτόν τον τρόπο γίνεται διαθέσιμο στα φυτά (Αλιφραγκής, 2008).

3.5 Διαφορές νιτρικών – αμμωνιακών

Οι διαφορές μεταξύ NH_4^+ και NO_3^- (Hageman, 1984) είναι οι παρακάτω:

- Το NH_4^+ είναι κατιόν ενώ το NO_3^- είναι ανιόν και σε ένα αρνητικά φορτισμένο πορώδες (π.χ. έδαφος) το NH_4^+ δεσμεύεται ενώ το NO_3^- παραμένει σε διάλυση. Επομένως, το NO_3^- μπορεί να μετακινηθεί μέσα στο εδαφικό διάλυμα προς το ριζικό σύστημα ή να εκπλυθεί από το έδαφος.
- Όταν το αμμωνιακό άζωτο προσλαμβάνεται σε βάρος ανιόντων από τα φυτά, το έδαφος τείνει να γίνει όξινο ενώ η απορρόφηση των νιτρικών έχει αντίθετο αποτέλεσμα στο έδαφος.
- Σε καλώς αεριζόμενα εδάφη, όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τους 5 °C, και το pH μεγαλύτερο από 5.5 το NH_4^+ μετατρέπεται από τους μικροοργανισμούς (Nitrobacteriaceae) σε NO_3^- μέσα σε μερικές εβδομάδες.
- Το NH_4^+ μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα κατιόντα που είναι δεσμευμένα με αρνητικά φορτισμένα εδαφικά τεμαχίδια, επομένως επιδρά στη διαθεσιμότητα τους.

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξερόγλωσση

- Corre, J.W. and Breimer T., 1979. Nitrate and nitrite in vegetables. Literature Survey 39 PUDOC Wageningen.
- Curtis, I.S., Power J.B., de Laat, A.M.M., Caboche, M. and Davey, M.R., 1999. Expression of a chimeric nitrate reductase gene in transgenic lettuce reduces nitrate in leaves. *Plant Cell Reports* 18: 889 - 896.
- Duncan, C., Li, H., Dykhuizen, R., Frazen, R., Johnston, P., Macnight, G., Smith, L., Lamza, K., McKenzie, H., Batt, L., Kelly, D., Golden, M., Benjamin, N. and Leifert, C., 1998. Protection against oral and gastrointestinal diseases: Importance of dietary nitrate intake, oral nitrate reduction and enterosalivary nitrate circulation. *Comparative Biochemistry Physiology* 118A: 939-948.
- Granstedt R. C. and Huffaker R. C., 1982. Identification on the leaf vacuole as a major Nitrate storage pool. *Plant physiology* 70: 410 - 413.
- Hageman R., 1984. Ammonium versus nitrate nutrition of higher plants. In: *Nitrogen in agriculture soils*. Agron. N. 22. American Society Of Agronomy, madison, Wisconsin, USA. pp 365-413.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J. and Anderson, H., 2000. Blue babies and nitrate – contaminated well water. *Environmental Health Perspectives* 108: 675- 678.
- Langwaldt, J., 2008. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: A comparative study. *Separation Science and Technology* 43: 2166-2182.
- Martinoia, E., Heck, U. and Wiemken, A., 1980. Vacuoles as storage compartments for nitrate in barley leaves. *Nature (Lond)* 289: 292-293
- Orsel, M., Filleur, S., Vincent Fraiser V. and Franc, oise Daniel-Vedele, F., 2002. Nitrate transport in plants: which gene and which control? *Journal of Experimental Botany*. Vol. 53, No. 370, Inorganic Nitrogen Assimilation Special Issue pp. 825 - 833.
- Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., kurajica, S., Vancina, V., and Hodzic, E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research* 34: 3675 - 3681.
- Smirnoff, N. and Stewart, G. R., 1983. Nitrate assimilation and translocation by higher plants: Comparative physiology and ecological consequences. *Plant physiology* 64: 133-140.
- Wolff I.A., Wasserman A.E., 1972. Nitrates, Nitrites and Nitrosamines. *Science*. 177: 15 – 19.

Ελληνική

- Αλιφραγκής, Δ.Α., 2008. Το έδαφος, Γένεση – Ιδιότητες – Ταξινόμηση, Τόμος Ι. Εκδόσεις Αιβάζη, Θεσσαλονίκη.

- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2011. Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1258/2011 της επιτροπής της 2ας Δεκεμβρίου 2011 σχετικά με την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1881/2006 όσον αφορά τον καθορισμό μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για τα νιτρικά σε τρόφιμα.
- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 1998. Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
- Μήτσιος, Ι.Κ., 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
- Σιμώνης Α. και Σετάτου Ε., 2008.Θρεπτικά: Γεωργία-Περιβάλλον-Ποιότητα. Νιτρικά και Υγεία. Ο πρωταγωνιστικός ρόλος του αζώτου στη ζωή μας.
- Σιμώνης Α.Δ., 1991. Επιπτώσεις της λίπανσης στα ζώα και στον άνθρωπο. Πρακτικά διημερίδας. «Λιπάσματα-Γεωργία-Περιβάλλον». Βέροια, 1991.
- Τσαπικούνης Φ. 1998. Θρέψη – Λίπανση των Φυτών. ΜΕΡΟΣ Β΄. Αθήνα, Εκδόσεις Α. Σταμούλη, σελ. 246
- Χατζημηνά Ι.Σ., 1979. Επίτομος Φυσιολογία, Αθήνα, Επιστημονικές Εκδόσεις Γρηγόριος Κ. Παρισιάνος.
- Χριστοδούλου, Χ., 2003. Παρακολούθηση επιπέδων συγκέντρωσης νιτρικών σε μαρούλι «σαλάτα» που παράγεται σε υδροπονική καλλιέργεια στην περιοχή Αχαρνών Αττικής. Πτυχιακή διατριβή. ΑΤΕΙ Κρήτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

4.1 Αραβόσιτος (*Zea mays*)

Ο αραβόσιτος ανήκει στην φυλή Maydeae ή Tripsaceae της οικογένειας Gramineae ή Poaceae και αποτελεί το μοναδικό είδος του γένους *Zea*. Είναι φυτό μόνικο – δίκλινο. Ο αραβόσιτος είναι φυτό τροπικής προέλευσης που καλλιεργείται και στις εύκρατες περιοχές. Γενικά ο αραβόσιτος αναπτύσσεται σε περιοχές που επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες.

Πολύ υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή ατμοσφαιρική υγρασία στο στάδιο της άνθισης και της γονιμοποίησης έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποδόσεων. 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 δίνεται στην διατήρηση της δομής του εδάφους και αυτό γιατί το επιπλέον όργωμα, τα σβαρνίσματα και τα σκαλίσματα μπορεί να την καταστρέψουν ή και να την υποβιβάσουν. Ο αραβόσιτος ευδοκimeί σε βαθιά γόνιμα πηλώδη εδάφη με καλή στράγγιση. Είναι ευαίσθητος στην παρουσία αλάτων στο έδαφος και στο νερό της άρδευσης.

Η σπορά του αραβόσιτου γίνεται την άνοιξη, 10-15 ημέρες μετά τους τελευταίους παγετούς μιας περιοχής, όταν η θερμοκρασία του εδάφους κυμαίνεται από 10 έως 12°C. Στη Ελλάδα το μεγαλύτερο μέρος του αραβόσιτου σπέρνεται από τέλη Μαρτίου έως τέλη Απριλίου, ενώ ως δεύτερη καλλιέργεια η σπορά γίνεται Ιούνιο-Ιούλιο (Καραμάνος, 1999).

4.2 Σιτάρι (*Triticum durum*)

Αποτελεί την κύρια τροφή του μισού περίπου πληθυσμού της γης. Είναι κυρίως ανθρώπινη τροφή. Σπάνια σε περιοχές απομακρυσμένες από αγορές και σε περιόδους χαμηλών τιμών, χρησιμοποιείται και για κτηνοτροφία, ιδίως οι κατώτερες ποιότητες.

Προσαρμόζεται σε μεγάλη ποικιλία οικολογικών συνθηκών. Είναι φυτό που χρειάζεται δροσερό καιρό για την καλή ανάπτυξη του. Η ελάχιστη θερμοκρασία βλάστησης είναι 3 - 4°C , η άριστη είναι 14 - 18°C για το αδέλφωμα και 22 - 25°C

στη συνέχεια με μέγιστη τους 30-32°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η βλάστηση είναι ακανόνιστη ενώ σε 35°C καταστρέφεται το ενδοσπέρμιο.

Καλλιεργείται σε περιοχές όπου η ετήσια βροχόπτωση κυμαίνεται από 250 - 1750 mm.

Υψηλότερες και σταθερότερες αποδόσεις δίνει σε γόνιμα ιλυοπηλώδη ή αργιλοπηλώδη εδάφη, που διατηρούνται αρκετά υγρά και είναι καθαρά από ζιζάνια. Όξινα ή ξεπλυμένα εδάφη είναι ακατάλληλα για το σιτάρι. Πρόσφατες έρευνες του ΙΧΤΕΛ αναφέρουν μείωση των αποδόσεων σιταριού κατά 30 - 60% σε όξινα εδάφη της Θεσσαλίας (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2008).

4.3 Σπανάκι (*Spinacea oleracea* L.)

Μέλος της οικογένειας Chenopodiaceae. Το όνομα spinacia προέρχεται από το λατινικό spina, που σημαίνει «άκανθα – ακανθωτός καρπός» και το oleracea από το Ισπανικό, που σημαίνει «βότανο γλάστρας».

Το σπανάκι είναι φυλλώδες (χρησιμοποιούνται τα φύλλα του) πράσινο λαχανικό και συνήθως καταναλώνεται αφού μαγειρευτεί. Εν τούτοις όμως, πρόσφατα, σε μερικές χώρες χρησιμοποιείται και νωπό σε σαλάτες μαζί με το μαρούλι και άλλα λαχανικά ή μαζί με κομμάτια μπέικον, ωμά μανιτάρια, κομμάτια από βραστό αυγό κ.α. Διατίθεται στην αγορά νωπό, κονσερβοποιημένο ή κατεψυγμένο.

Ετήσιο, ποώδες φυτό, ψυχρής εποχής, η καλλιέργεια του οποίου διαρκεί περίπου 1 - 2,5 μήνες από σπορά μέχρι εμπορικού σταδίου συγκομιδής. Καλλιεργείται για τα φύλλα του.

Ευδοκίμει σε περιοχές με μέση θερμοκρασία 16 - 18°C. Η άριστη θερμοκρασία εδάφους για τη βλάστηση του σπόρου κυμαίνεται από 10 - 15°C.

Εδάφη μέσης σύστασης, όπως τα αμμοπηλώδη και τα πηλοαμμώδη, πλούσια σε οργανική ουσία, είναι κατάλληλα για την καλλιέργεια του σπανακιού. Σε περιοχές με υψηλές βροχοπτώσεις κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, τα ελαφρά αμμώδη εδάφη που στραγγίζουν ευκολότερα θεωρούνται ακόμη περισσότερο κατάλληλα. Το άριστο pH πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6 - 7, το φυτό μπορεί να αναπτυχθεί ικανοποιητικά και σε χαμηλότερο pH μέχρι 5.5, καθώς και σε ελαφρά αλκαλικό εδαφικό περιβάλλον. Εδάφη με χαμηλότερο pH πρέπει να αποφεύγονται ή να διορθώνονται με προσθήκη ενώσεων ασβεστίου.

Το σπανάκι είναι το λαχανικό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη Α. Επίσης, είναι πλούσιο σε βιταμίνη C (52 mg / 100 g) και σε Ca (107 mg / 100 g) και

είναι πολύ καλή πηγή σιδήρου (2.1 mg), φωσφόρου (66 mg) και μαγνησίου (103 mg). Για το λόγο αυτό, το σπανάκι θεωρείται ένα από τα πλέον θρεπτικά λαχανικά της ομάδας των φυλλωδών λαχανικών (Ολυμπίου, 1994).

4.4 Βλίτοτραχύ (*Amaranthus retroflexus* L.)

Το τραχύ βλίτο είναι ετήσιο, εαρινό, δικοτυλήδονο φυτό όρθιας έκφυσης και φθάνει μέχρι το ύψος των 100 cm. Αναπαράγεται με σπόρους και φυτρώνει κυρίως τους μήνες Απρίλιο και Μάιο. Το νεαρό σπορόφυτο έχει ωοειδές έως επιμήκεις, έμμισχες κοτυληδόνες, χωρίς τρίχες, πράσινου χρώματος που κοκκινίζουν στην κάτω επιφάνεια. Η υποκοτύλη έχει ερυθρό χρώμα και δεν έχει τρίχες. Ο βλαστός του ζιζανίου αυτού έχει όρθια έκπτυξη, σχήμα κυλινδρικό, χρώμα πράσινο και τρίχες στην επιφάνεια του. Το ύψος του κυμαίνεται από 20 έως 100 cm. Τα φύλλα του βλίτου είναι ωοειδή με κυματοειδή περιφέρεια, είναι ωχροπράσινα και τα ευδιάκριτα νεύρα προσδίδουν στο ζιζάνιο τραχιά υφή. Επιπλέον, τα φύλλα του είναι έμμισχα και εναλλασσόμενα, χωρίς τρίχες και σχηματίζουν κοιλότητα στη κορυφή, μέσα στην οποία σχηματίζεται αγκάθι ως απόληξη της μεσαίας νεύρωσης. Η ταξιανθία είναι σταχυόμορφη, συμπαγής με πρασινωπό χρώμα και ανθοφορεί τους μήνες Ιούλιο έως Σεπτέμβριο. Ο καρπός είναι κάψα που φέρει εγκάρσια σχισμή. Κάθε φυτό βλίτου μπορεί να παράγει έως 200.000 σπόρους. Οι σπόροι είναι μαύροι, σφαιροειδείς, πεπλατυσμένοι και λείοι. Η ρίζα είναι πασσαλώδης, ενώ το φυτό προτιμά πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία εδάφη και περιοχές με θερμό κλίμα (Βασιλάκογλου, 2004).

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ελληνική

- Καραμάνος, Α.Ι., 1999. Τα σιτηρά των θερμών κλιμάτων. Αραβόσιτος – Σόργο – Ρύζι – Κεχρί. Εκδόσεις Παπαζήση. Αθήνα.
- Ολυμπίου, Χ.Μ., 1994. Ειδική Λαχανοκομία (Λαχανικά υπαίθρου). Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Αθήνα.
- Παπακώστα – Τασοπούλου, Δ., 2008. Ειδική Γεωργία Ι –τεύχος Α. Σιτηρά (Χειμερινά – Εαρινά). Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία. Θεσσαλονίκη.
- Βασιλάκογλου, Ι., 2004. Ζιζάνια, Αναγνώριση και Αντιμετώπιση. Εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

5.1 Εισαγωγή

Ένας από τους σκοπούς της παρούσας διατριβής ήταν και η εύρεση του ορθότερου τρόπου απομάκρυνσης των νιτρικών, αμμωνιακών ιόντων καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με την χρήση ζεόλιθου(Z), μπετονίτη(B), γκαιτίτη(G) και τα συστήματα αυτών όπως ζεόλιθου – γκαιτίτη(Z-GY), ζεόλιθου - γκαιτίτη (Z-GR), μπετονίτη – ζεόλιθου (1:1), (1:3), (3:1).

Οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν την κατανομή των προσροφημένων μορίων μεταξύ της υγρής και στερεής φάσης, όταν η διεργασία προσρόφησης φθάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα διάφορα μοντέλα των ισοθέμων έχει μεγάλη σημασία στην εύρεση του κατάλληλου μοντέλου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και τον τρόπο που χρησιμοποιήθηκαν. Η ισόθερμος προσρόφησης είναι σημαντική διότι περιγράφει πως τα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στο διάλυμα αντιδρούν με τα προσροφητικά υλικά, επίσης είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση του τρόπου χρήσης των προσροφητικών μέσων στην απομάκρυνση των νιτρικών, αμμωνιακών ιόντων καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα.

Τα δύο μοντέλα ισοθέμων που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι της Langmuir και Freundlich (Karthikeyan and Siva Ilango, 2008).

5.2 Langmuir εξίσωση

Η ισόθερμος Langmuir

- Προϋποθέτει σχηματισμό μονομοριακού στρώματος προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Προϋποθέτει διατήρηση της θερμότητας προσρόφησης ΔH_a σταθερή καθόλη τη διάρκεια της προσρόφησης και να είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από την προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.

- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση) (Karthikeyan and Siva Ilango, 2008).

Η μη γραμμική μορφή της Langmuir δίδεται από την εξίσωση

$$q_e = q_{\max} * ((k_L * C_e) / (1 + (k_L * C_e))) \quad (1)$$

Η γραμμική μορφή της Langmuir (γραμμικοποίηση κατά Langmuir) δίδεται από την εξίσωση

$$C_e/q_e = 1/(q_e * k_L) + C_e/q_{\max} \quad (2)$$

όπου C_e η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα ισορροπίας (mg L^{-1})

q_e η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg kg^{-1})

q_{\max} (mg kg^{-1}) και k_L (L mg^{-1}) οι σταθερές της Langmuir που έχουν σχέση με την μέγιστη ικανότητα και τον ρυθμό προσρόφησης

Η γραφική παράσταση C_e/q_e (άξονας y) συναρτήσει του C_e (άξονας x) δίδει ευθεία με κλίση $1/q_{\max}$ και συντεταγμένη $1/(q_{\max} * k_L)$.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της Langmuir δίδονται από μια χαρακτηριστική σταθερά (R_L) η οποία δεν έχει διαστάσεις. Η R_L δίνεται από την εξίσωση

$$R_L = 1/(1 + k_L * C_0) \quad (3)$$

όπου k_L η σταθερά της Langmuir και C_0 η αρχική συγκέντρωση της ουσίας που μελετάται η προσρόφηση στο διάλυμα (mg L^{-1}).

Η τιμή της R_L προσδιορίζει τον τύπο της ισόθερμης. Η Langmuir είναι αποδεκτή για $0 < R_L < 1$, μη αποδεκτή για $R_L > 1$, γραμμική για $R_L = 1$ ή αντίστροφη για $R_L = 0$ (Liu, 2006; Saltalı *et al.*, 2007; Ho *et al.*, 2002; Zhenga *et al.*, 2008).

5.3 Freundlich εξίσωση

Η ισόθερμος Freundlich $q_e = k_F * C_e^{1/n}$ (4) είναι μια εμπειρική εξίσωση που προϋποθέτει επιφάνεια διαφορετικών ενεργειών και χαρακτηρίζεται από τον συντελεστή διαφορετικών ενεργειών $1/n$, περιγράφει αντίστροφη προσρόφηση και δεν περιορίζεται στον σχηματισμό μονομοριακών στρωμάτων.

όπου q_e η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg kg^{-1})

C_e η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα ισορροπίας (mg L^{-1})

K_F η σταθερά Freundlich (L mg^{-1})

Η γραμμική μορφή της Freundlich δίδεται με την λογαριθμική μορφή της εξίσωση (5)

$$\log q_e = \log k_F + 1/n \log C_e \text{ με } 0 < 1/n < 1 \quad (5)$$

Επομένως η γραφική παράσταση με το $\log q_e$ (άξονας y) σε συνάρτηση με τον $\log C_e$ δίδει ευθεία με κλίση $1/n$ και συντετμημένη την $\log k_F$ (Karadag, 2006).

5.4 Τυπική απόκλιση (SD)

Η τυπική απόκλιση (SD) υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$SD = \sqrt{(\sum ((q_{e, \text{exper}} - q_{e, \text{calc}})^2 / q_{e, \text{exper}})) / v - 1} \quad (6)$$

όπου $q_{e, \text{exper}}$ η ικανότητα προσρόφησης σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (mg g^{-1})

$q_{e, \text{calc}}$ η ικανότητα προσρόφησης όπως αυτήν υπολογίστηκε από το μοντέλο (mg g^{-1})

v ο αριθμός των αρχικών συγκεντρώσεων

Όσο μικρότερη είναι η διαφορά μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων τόσο μικρότερο είναι και το SD (Doulia, 2009).

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Douliad., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K. and Rigas F., 2009. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 340: 131-141.
- Ho, Y.S., Huang, C.T. and Huang H.W. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* 37: 1421 - 1430.
- Zheng, H., Hanb, L., Ma H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D. and Liang, S. 2008. Adsorption characteristics of ammonium on by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials* 158: 577-584.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M. and Armagan, B., 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 136: 604 - 609.
- Karthikeyan, G. and Siva Ilango S. 2008. Adsorption of Cr(VI) onto Activated Carbons Prepared from Indigenous Materials. *E- Journal of Chemistry* 5: 666-678.
- Saltalı, K., Sarı, A. and Aydın M. 2008. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Hazardous Materials* 141: 258–263.
- Liu, Yu 2006. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 274: 34 - 36.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

6.1 Νιτρικά

Τα νιτρικά είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη όλων των ζωντανών οργανισμών. Έχουν λιπαντική αξία όταν χρησιμοποιούνται από τις καλλιέργειες και μόνο όταν διαφεύγουν αποτελούν σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης. Τα τελευταία χρόνια όμως η αλόγιστη χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων οδήγησε στην ρύπανση των εδαφών και κατά επέκταση των υπόγειων και επιφανειακών νερών από νιτρικά (Zhan *et al.*, 2011). Έχει παρατηρηθεί υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών σε φυτικά είδη – μέλη συγκεκριμένων οικογενειών. Συγκεκριμένα, μέλη των οικογενειών *Amaranthaceae*, *Chenopodiaceae*, *Cruciferae*, *Compositae*, *Graminae* και *Solanaceae* αναφέρονται ιδιαίτερα συχνά σαν είδη που τείνουν να συσσωρεύουν νιτρικά (Wright and Davison, 1964).

Όσο αφορά την προσρόφηση των νιτρικών από διάφορα υλικά οι Guan *et al.* (2010) μελέτησαν την προσρόφηση των νιτρικών από φυσικούς και τροποποιημένους ζεόλιθους και βρήκαν ότι οι τροποποιημένοι προσρόφησαν από 8 έως 18 φορές περισσότερα νιτρικά από ότι οι φυσικοί. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Masukume *et al.* (2010) οι οποίοι βρήκαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσροφά έως $11.5 \text{ mg NO}_3^- \text{ g}^{-1}$. Σε αντίθεση με τα παραπάνω οι Arora *et al.* (2010) διαπίστωσαν ότι η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου ήταν σημαντικά χαμηλότερη από τον μη τροποποιημένο.

Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές ασχολούνται με την απορρύπανση των υδάτων από νιτρικά χρησιμοποιώντας οξείδια του σιδήρου. Οι Liu *et al.* (2012) χρησιμοποίησαν έναν φυσικό γκαιτίτη από την Κίνα και έναν τροποποιημένο και τους σύγκριναν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα για τα νιτρικά ιόντα. Βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού γκαιτίτη ήταν περίπου 45% στα $20 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ και έφτασε το 90% στα $60 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ενώ στην συνέχεια από τα $60 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ έως τα $120 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ η προσρόφηση κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα (90 – 95%). Ενώ ο τροποποιημένος γκαιτίτης στα $20 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ είχε προσρόφηση περίπου 65%. έφτασε στα 75% στα $40 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ και μέχρι τα $120 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ η προσροφητική του ικανότητα δεν μεταβλήθηκε.

Φυσικά συστατικά όπως ο ζεόλιθος αναφέρονται σαν βελτιωτικά στην μείωση έκπλυσης του αζώτου και στην αύξηση ανάκτησης του αζώτου (Huang and Petrovic,

1994). Η μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του κλινοπτιλόλιθου (φυσικός ζεόλιθος) τον καθιστά σημαντικό φορέα θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά, συμπεριλαμβανομένου και των αμμωνιακών και βοηθάει στην αργή απελευθέρωση τους για να υπάρχει μια συνεχής πρόσληψη από αυτά όταν αυτός έχει εμποτιστεί με αμμωνιακά πριν την εφαρμογή του (Sepaskhah and Yousefi, 2007). Επίσης, ο κλινοπτιλόλιθος λόγω της μεγάλης του I.A.K., έχει χρησιμοποιηθεί ως ένας φθηνός φορέας ανταλλαγής κατιόντων για την ρύθμιση των αμμωνιακών (Allen *et al.*, 1993, 1996). Ακόμα και έτσι, η νιτροποίηση των αμμωνιακών συνεισφέρει σημαντικά στην ρύπανση των υπόγειων νερών από νιτρικά (Shi *et al.*, 2009). Η πιθανή χρησιμοποίηση του ζεόλιθου ως κατάλληλο μέσο βραδείας απελευθέρωσης θρεπτικών στοιχείων μελετήθηκε και από τους Bernardi *et al.* (2010). Ο Kavoosi (2007) παρατήρησε ότι η εφαρμογή του ζεόλιθου αύξησε την απόδοση της καλλιέργειας ρυζιού σημαντικά. Επίσης βελτίωσε την ανάκτηση του αζώτου έως 65% και την αγρονομική αποδοτικότητα χρήσης στα 22 kg σπόρου ανά kg εφαρμοζόμενου N. Η αύξηση της ανάκτησης του αζώτου και της αποδοτικότητας χρήσης του αζώτου παίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών και στον ευτροφισμό των φυσικών υδροφορέων και λιμνών. Οι Sepaskhah and Barzegar (2010) μελέτησαν τις επιδράσεις που έχουν διαφορετικές δόσεις φυσικού ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθος) και αζώτου στην καλλιέργεια ρυζιού. Βρήκαν ότι όταν αυξάνεται η δόση του αζώτου απαιτείται να εφαρμόζεται περισσότερος ζεόλιθος για την βελτίωση της απόδοσης του σπόρου. Συγκεκριμένα όταν εφαρμόζονται 80 kg N ανά εκτάριο χρειάζονται 4 t ανά εκτάριο ζεόλιθου για να επιτευχθεί η υψηλότερη παραγωγή σπόρου. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι σε υψηλή δόση αζώτου απαιτείται λιγότερη ποσότητα ζεόλιθου για να διατηρηθεί αποτελεσματικά το υπολειμματικό διαθέσιμο άζωτο του εδάφους. Επίσης η εφαρμογή του ζεόλιθου αύξησε την κατακράτηση του νερού στο έδαφος γεγονός που οδήγησε σε χαμηλότερη εποχιακή χρήση του νερού και υψηλότερη παραγωγικότητα νερού. Τέλος πολύ σημαντικό ήταν το συμπέρασμα ότι η δράση του ζεόλιθου συνεχίστηκε και τον δεύτερο χρόνο πειράματος. Ο ζεόλιθος εφαρμόστηκε με πολύ καλά αποτελέσματα στην καλλιέργεια του ροδάκινου (*Prunus persica*) και του αμπελιού (*Vitis vinifera*). Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκε σύνθετος ζεόλιθος σε δύο αναλογίες (25 και 50 wt %) ο οποίος αναμίχθηκε με αζωτούχο λίπασμα. Τα αποτελέσματα και στις δύο καλλιέργειες έδειξαν ότι η μέση παραγωγή διπλασιάστηκε. Επίσης ότι το μέγεθος του καρπού του ροδάκινου επηρεάστηκε θετικά (Burriesci *et al.*, 1984).

Τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί ότι ο άνθρωπος επιβαρύνεται περισσότερο με νιτρικά από την κατανάλωση φυλλωδών λαχανικών παρά από κατανάλωση προϊόντων κρέατος ή από το πόσιμο νερό. Ειδικότερα η συγκέντρωση σε νιτρικά κάποιων φρέσκων λαχανικών, ανάμεσά τους το μαρούλι (*Lactuca sativa* L.), το σπανάκι (*Spinacea oleracea* L.), τα παντζάρια (*Beta vulgaris* L.), τα ραπανάκια (*Raphanus sativus* L.), το σέλινο (*Apium graveolens* L.), η μελιτζάνα (*Solanum melongena* L.), ο μαϊντανός (*Petroselinum crispum* Nym), τα γογγύλια (*Brassica rapa* L.), το λάχανο (*Brassica oleracea* var. *capitata* L.), το κουνουπίδι (*Brassica oleracea* var. *Botrytis* L.) και τα καρότα (*Daucus carota* L.) είναι κατά πολύ υψηλότερη από αυτή του επεξεργασμένου κρέατος. Μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρώδων έχουν βρεθεί επίσης σε αποθηκευμένα πράσινα λαχανικά σαν αποτέλεσμα βακτηριακής αναγωγής νιτρικών.

Γενικά τα φυλλώδη λαχανικά καλλιεργούνται σε μεγάλη πυκνότητα, γεγονός που μειώνει την ένταση του φωτός, αφού τα φυτά αλληλοσκιάζονται. Παράλληλα οι καλλιέργειες υφίστανται έντονη και συχνή λίπανση με άζωτο για να διατηρήσουν το πράσινο χρώμα, να αναδειχθεί η ποιότητα τους και να επιτύχουν υψηλές αποδόσεις. Ο συνδυασμός αυτών των παραγόντων μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά NO_3^- -N στα φυτά. Αυτός είναι κι ο κύριος λόγος που διάφορες μελέτες και σχετικά πειράματα εξακολουθούν να γίνονται μέχρι τις μέρες μας, προσπαθώντας να προσδιοριστεί με ακρίβεια η τοξική επίδραση των νιτρικών στον άνθρωπο και τα ζώα και να βρεθεί τρόπος μείωσης της περιεκτικότητας των λαχανικών σε νιτρικά, διατηρώντας τη μέγιστη δυνατή απόδοση της καλλιέργειας.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ορίσει για το σπανάκι και το μαρούλι μέγιστες τιμές ανοχής (MTA) όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε νιτρικά (Ε.Κ. 194/97).

Οι Siciliano *et al.* (1975) σε σειρά πειραμάτων που πραγματοποίησαν με διάφορα είδη λαχανοκομικών φυτών βρήκαν ότι οι τιμές νιτρικών ήταν για φυλλώδη λαχανικά (λάχανο, κατσαρό λάχανο, σπανάκι, κράμβη) υψηλότερες, τα όσπρια είχαν γενικά χαμηλές ενώ οι ρίζες, τα φρούτα, οι μίσχοι και τα άνθη είχαν μέτρια περιεκτικότητα σε νιτρικά.

6.2 Αμμωνιακά

Η χρησιμοποίηση του φυσικού ζεόλιθου για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων από υδατικά διαλύματα αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές και

υποσχόμενες μεθόδους σε σύγκριση με τις άλλες βιολογικές ή χημικές διαδικασίες. (Wang *et al.*, 2006; Karadag *et al.*, 2006)

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις όπου μελετήθηκε η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τον ζεόλιθο. Οι Malekian *et al.* (2011) οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση των αμμωνιακών από φυσικούς ζεόλιθους, διαφορετικού μεγέθους κόκκων, στους οποίους είχαν προστεθεί ιόντα Na^+ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.03, 0.1 και 0.3M) και βρήκαν ότι η αρχική συγκέντρωση αμμωνιακών και νατρίου παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσότητα των αμμωνιακών που ανταλλάσσεται. Όσο πιο μικρή είναι η συγκέντρωση του νατρίου τόσο μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνιακών ανταλλάσσεται με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης.

Οι Lebedynets *et al.* (2004) και Karadag *et al.* (2006) αναφέρουν ότι η μέγιστη προσρόφηση αμμωνιακών από τον κλινοπτιλόλιθο Καρπαθίων και τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο της Τουρκίας είναι αντίστοιχα 11.5 mg g^{-1} και 8.125 mg g^{-1} στους 25°C .

Οι Rozic *et al.* (2000) χρησιμοποιώντας κλινοπτιλόλιθο από την Κροατία διαπίστωσαν ότι η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του φυσικού ζεόλιθου για το αμμωνιακό άζωτο πραγματοποιήθηκε στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Καθώς αυξάνονταν η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου μειώνονταν η προσροφητική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου.

6.3 Χρώμιο

6.3.1 Τρισθενές Χρώμιο

Η ρύπανση των νερών από βαρέα μέταλλα τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει πολλούς επιστήμονες στην έρευνα τρόπων αντιμετώπισης του προβλήματος. Η χρήση του ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους (Kesraouiouki, 1994; Kallo, 2001).

Οι Alvarez-Ayuso *et al.* (2003) σύγκριναν την προσροφητική συμπεριφορά ενός φυσικού και ενός τροποποιημένου ζεόλιθου. Βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού ζεόλιθου ως προς το τρισθενές χρώμιο είναι 4.1 mg g^{-1} . Οι Bailey *et al.* (1999) αναφέρουν ότι η μέγιστη προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο είναι 26 mg g^{-1} . Οι Basaldella *et al.* (2007) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο ζεόλιθο (NaA) σε δύο διαφορετικές αναλογίες (1 και 3 g) και σε διαφορετικά pH. Βρήκαν ότι σε χαμηλό pH η πρόσληψη του τρισθενούς χρωμίου (42 mg kg^{-1}) από τον ζεόλιθο ήταν γρηγορότερη και πιο αποτελεσματική στις μεγάλες αναλογίες ζεόλιθου.

Επίσης η αύξηση του pH πάνω από 6 βρήκαν ότι προκαλεί μείωση στην προσρόφηση του χρωμίου από τον ζεόλιθο.

Ο μπεντονίτης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, θεωρείται από τα πιο καλά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Ayala *et al.* 2008). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα βάρους και από υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Jiang *et al.* 2001). Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από μπεντονίτη. Οι Chakir *et al.* (2002) χρησιμοποίησαν φυσικό μπεντονίτη από το Μαρόκο και βρήκαν ότι η προς ρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη ήταν πολύ γρήγορη, η προσροφητική ικανότητα του υλικού αυξήθηκε με την αύξηση του pH και τέλος ότι η προσρόφηση του χρωμίου έφτασε το 96%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαφόρων πειραμάτων η μέγιστη προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον φυσικό μπεντονίτη έχει βρεθεί ότι είναι 4.68 mg g^{-1} (Chen *et al.* 2012) και 49.75 mg g^{-1} (Tahir and Naseem, 2007). Οι Volzone and Garrido (2008) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο μπεντονίτη για να μελετήσουν την αποδοτικότητα προσρόφησης του και βρήκαν μια μέγιστη προσρόφηση 24 mg g^{-1} .

Η μείωση του ύψους με προσθήκη χρωμίου είναι κάτι που αναφέρεται και από τους Sharma and Sharma (1993). Οι Sharma and Mehrotra (1993) αναφέρουν ότι το βάρος του σπόρου σιταριού ήταν 2.11, 0.39 και 0.16 g όταν προστέθηκαν 0.0, 20 και 200 mg Cr kg^{-1} . Οι Lopez-Luna *et al.* (2009) αναφέρουν ότι η ανάπτυξη και η παραγωγή του σιταριού επηρεάστηκαν σε συγκέντρωση 1000 mg Cr(III) kg^{-1} εδάφους.

Σύμφωνα με τους Gollovatyj *et al.* (1999) η επίδραση του χρωμίου κατά την διάρκεια της πρώιμης αύξησης και ανάπτυξης έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης και της βιομάζας ως αποτέλεσμα της φτωχής παραγωγής και αποθήκευσης θρεπτικών στοιχείων στα αποθηκευτικά μέρη του φυτού.

Οι Shankera *et al.* (2005) αναφέρουν ότι η παραγωγή του αραβοσίτου και του κριθαριού μειώθηκε λόγω της παρουσίας του χρωμίου. Ωστόσο άλλη έρευνα όσο αφορά την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον αραβόσιτο και την επίδραση του ζεόλιθου έγινε από τους Wyszowski and Radziemska (2010). Χρησιμοποίησαν διάφορες δόσεις χρωμίου από 0 έως 150 mg kg^{-1} και βρήκαν ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου αυξάνεται και η απόδοση της βιομάζας του φυτού. Η προσθήκη του ζεόλιθου βοήθησε στην αύξηση της βιομάζας κατά 32%. Οι Mallick *et al.* (2010) σε καλλιέργεια αραβοσίτου χρησιμοποίησαν δύο δόσεις

χρωμίου $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ και $9 \mu\text{g mL}^{-1}$. Μετά από 4 μέρες από την βλάστηση των σπόρων η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό ήταν 416 και $790 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα. Ενώ μετά από 7 μέρες η συγκέντρωση αυξήθηκε σε 1114 και $2491 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα στις δύο δόσεις. Οι ρίζες του φυτού βρέθηκαν μικρότερες σε μήκος, είχαν σκούρο χρώμα και λιγότερα τριχίδια.

Οι Mishra et al. (1995) μελέτησαν την πρόσληψη του χρωμίου από τον αραβόσιτο ο οποίος καλλιεργήθηκε σε έδαφος με τιμή pH 8.8. Το χρώμιο προστέθηκε σε τέσσερις δόσεις των 100 mL (0.5 , 1.0 , 5.0 και $25.0 \mu\text{g / mL}$) με το νερό άρδευσης σε κάθε φυτοδοχείο. Το τρισθενές χρώμιο το οποίο συγκεντρώθηκε στο φυτό από τις τέσσερις δόσεις ήταν 47 , 115 , 307 και $1586 \mu\text{g CrIII / g}$ ξηρού βάρους φυτού, αντίστοιχα. Από τα δεδομένα τους προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου, αυξάνεται και η συσσώρευση του τρισθενές χρωμίου στα φυτά.

Ο Singh (2001) μελέτησε την επίδραση του τρισθενούς χρωμίου στο σπανάκι και διαπίστωσε ότι με την προσθήκη 60 mg και άνω ανά κιλό εδάφους μειώνεται το μέγεθος των φύλλων. Με την προσρόφηση του χρωμίου από το σπανάκι ασχολήθηκαν και οι Patra et al. (2001). Χρησιμοποίησαν τρεις δόσεις χρωμίου και βρήκαν ότι το φυτό του σπανακιού προσρόφησε 14.07 , 28.14 και $56.28 \mu\text{g kg}^{-1}$ αντίστοιχα.

Η επίδραση της οργανικής ουσίας στις καλλιέργειες μελετήθηκε από τους Chamon et al. (2012) οι οποίοι καλλιεργήσαν σιτάρι με την προσθήκη αγελαδινής κοπριάς και κοπριάς πουλερικών και διαπίστωσαν ότι το ξηρό βάρος μεταξύ του μάρτυρα και των μεταχειρίσεων στις οποίες προστέθηκε κοπριά δεν είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά.

Οι Ying-ping et al. (2011) εξέτασαν 3 είδη λαχανικών από τρεις τοποθεσίες οι οποίες είχαν οργανική ουσία 0.89% (πρώτη περιοχή), 3.27% (δεύτερη περιοχή) και 3.45% (τρίτη περιοχή). Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος και για τις τρεις περιοχές ήταν αντίστοιχα 2240 , 995 και 105 mg kg^{-1} . Στην παρούσα εργασία η οργανική ουσία ήταν 2.51% και αυξήθηκε σε 3.09% με την κοπριά και το ολικό χρώμιο 296 και 300 mg kg^{-1} χωρίς και με κοπριά, αντίστοιχα. Η αύξηση της οργανικής ουσίας επέφερε μια μικρή αύξηση στην συγκέντρωση του ολικού χρωμίου.

Οι Ying-ping et al. (2011) σε δείγματα σέλινου, κινέζικου λάχανου και μαρουλιού που πάρθηκαν από κανάλι λυμάτων (οργανική ουσία 3.27% και ολικό χρώμιο 995 mg kg^{-1}), βρήκαν ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στα φυτά ήταν 6.5 , 14.9 και 11.8 mg kg^{-1} , αντίστοιχα. Όταν πήραν δείγματα από μία άλλη περιοχή (οργανική ουσία

3.45 % και ολικό χρώμιο 105 mg kg^{-1}), τα επίπεδα του χρωμίου στα φυτά ήταν 8.3 mg kg^{-1} για το σέλινο, 15.8 mg kg^{-1} για το κινέζικο λάχανο και 15.2 mg kg^{-1} για το μαρούλι.

Οι Bolan *et al.* (2003) όταν προστέθηκαν $600 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ και 50 g kg^{-1} οργανικός άνθρακας η μεταφορά του Cr αυξήθηκε κατά 332%,

Οι Ying-ping *et al.* (2011) βρήκαν ότι ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) του Cr στο κανάλι λυμάτων ήταν περίπου 0.09 για το σέλινο, 0.16 για το μαρούλι και 0.17 για το κινέζικο λάχανο.

6.3.2 Εξασθενές Χρώμιο

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο γκαϊτίτης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Benjamin, 1996). Τα στοιχεία που έχουν κυρίως μελετηθεί ως προς την απομάκρυνση τους με την χρήση του γκαϊτίτη είναι ο Pb (Kovacevic *et al.* 2000), το Cd (Salami and Adecola, 2002) As (Mamindy-Pajany *et al.* 2009) και ο Zn (Abdel-Samad and Watson, 1998).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι πιο κοινές μέθοδοι απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα είναι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, η ιονταλλαγή και η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα. Η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές δεν είναι μια αποτελεσματική μέθοδος λόγω της ατελούς αναγωγής του Cr (VI) που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό τοξικής λάσπης στην επιφάνεια του ιζήματος του υδροξειδίου του Cr (III). Δεδομένου ότι το εξασθενές χρώμιο στο νερό είναι παρών ως ανιόν HCrO_4^- ή CrO_4^{2-} , αρκετοί ερευνητές θεωρούν ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου είναι απαραίτητη (Zeng *et al.* 2010).

Οι Santiago *et al.* (1992) αναφέρουν ότι ο φυσικός ζεόλιθος δεν είναι αποτελεσματικός στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Διαπίστωσαν ότι όταν ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε με ethylhexadecyldimethylammonium (EHDDMA) και με cetylpyridinium (CETYL) η προσροφητική τους ικανότητα ήταν 0.65 mg g^{-1} και 0.42 mg g^{-1} , αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Zeng *et al.* 2010 οι οποίοι και αυτοί τροποποίησαν έναν φυσικό ζεόλιθο από την Κορέα διαπίστωσαν ότι ο τροποποιημένος είχε υψηλότερη μέγιστη προσρόφηση από τον φυσικό, οι τιμές των οποίων είναι 2.82 και 0.92 mg g^{-1} , αντίστοιχα.

Όσο αφορά την χρήση του μπεντονίτη ως προσροφητικό μέσο του εξασθενούς χρωμίου οι Khan *et al.* (1995) βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού

μπεντονίτη είναι περίπου 0.513 mg g^{-1} . Αντίθετα οι Cadena *et al.* (1990) βρήκαν προσροφητική ικανότητα φυσικού μπεντονίτη $55 \text{ mg Cr(VI) g}^{-1}$ και τροποποιημένου $57 \text{ mg Cr(VI) g}^{-1}$.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο γκαιτίτης μπορεί να επιταχύνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Tzou *et al.*, 2003; Mytych *et al.*, 2005). Οι Wu *et al.* (2007) αναφέρουν ότι ο καθαρός γκαιτίτης έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με τον τροποποιημένο. Επίσης, η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που μεταφέρθηκε στο φυτό σαράντα μέρες από την έναρξη του πειράματος στην δόση $20.8 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$ ήταν 760 μg g^{-1} ενώ στον μάρτυρα 1.06 μg g^{-1} .

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο Singh (2001) μελέτησε την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σπανάκι και διαπίστωσε ότι προκαλεί μείωση στο μέγεθος των φύλλων. Οι Gopal *et al.* (2009) μελέτησαν επίσης την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού. Χρησιμοποίησαν δύο δόσεις χρωμίου, 5.2 και $20.8 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$, και διαπίστωσαν ότι τις πρώτες δέκα μέρες η παραγωγή της βιομάζας μειώθηκε σε σχέση με τον μάρτυρα και στις δύο δόσεις. Συγκεκριμένα στην δόση των $20.8 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$ η βιομάζα του φυτού τις πρώτες δέκα μέρες ήταν 1.88 g ανά φυτό και του μάρτυρα 2.88 g ανά φυτό. Ενώ μετά από σαράντα μέρες 3.47 και του μάρτυρα 8.08 g ανά φυτό.

Οι Mishra *et al.* (1995) μελέτησαν την πρόσληψη του χρωμίου από τον αραβόσιτο ο οποίος καλλιεργήθηκε σε έδαφος με τιμή pH 8.8. Το χρώμιο προστέθηκε σε τέσσερις δόσεις των 100 mL (0.5 , 1.0 , 5.0 και 25.0 μg / mL) με το νερό άρδευσης σε κάθε φυτοδοχείο. Το εξασθενές χρώμιο το οποίο μεταφέρθηκε στο φυτό από τις τέσσερις δόσεις ήταν 35 , 79 , 177 και $1655 \text{ μg Cr(VI) / g}$ ξηρού βάρους φυτού. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου, αυξάνεται και η συσσώρευση του τρισθενές χρωμίου στα φυτά.

Οι Gheju *et al.* (2009) πρόσθεσαν $40 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ στο έδαφος στο οποίο καλλιεργήθηκε αραβόσιτος. Διαπίστωσαν ότι το φυτό συγκέντρωσε $15.1 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$.

Οι Mallick *et al.* (2010) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του αραβόσιτου είχε ως αποτέλεσμα το φυτό να έχει κοντές και σκούρες ρίζες με λίγα ριζικά τριχίδια. Καθώς επίσης και μειωμένο μήκος βλαστού.

Οι Wyszowski and Radziemska (2010) μελέτησαν την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο αραβόσιτο και τις επιπτώσεις από την προσθήκη του ζεόλιθου. Χρησιμοποιώντας διάφορες δόσεις χρωμίου, από 0 έως 150 mg kg^{-1} διαπίστωσαν ότι

όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου αυξάνεται και η απόδοση της βιομάζας του φυτού, ενώ η προσθήκη του ζεόλιθου δεν βοήθησε στην αύξηση της βιομάζας

Ο Subrahmanyam (2008) διαπίστωσε ότι το φυτό του μάρτυρα δεν συγκέντρωσε καθόλου εξασθενές χρώμιο σε αντίθεση με το φυτό στο οποίο προστέθηκε χρώμιο, το οποίο συγκέντρωσε $1189 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$.

Επίσης, οι Peralta *et al.* (2001) σε καλλιέργεια μηδικής διαπίστωσαν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό.

Οι Lopez-Luna *et al.* (2009) αναφέρουν ότι η βλάστηση των σπόρων του σιταριού και η ανάπτυξη των ριζών του φυτού επηρεάστηκε όταν αυτά εκτέθηκαν σε έδαφος το οποίο ρυπάνθηκε με εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 500 mg kg^{-1} εδάφους. Οι Dey *et al.* (2009) διαπίστωσαν ότι η βλάστηση των σπόρων του σιταριού επηρεάστηκε όταν αυτοί εκτέθηκαν για 7 ημέρες σε διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 100 mg L^{-1} . Βρήκαν ότι το μήκος της ρίζας και του βλαστού του σιταριού μειώθηκε κατά 63% και 44%, αντίστοιχα σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Επίσης η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε 10 mg L^{-1} και 100 mg L^{-1} μείωσε την ποσότητα της χλωροφύλλης κατά 40% και 80%, αντίστοιχα. Τέλος σύμφωνα με τους Penalta *et al.* (2001) το ύψος των φυτών της μηδικής μειώθηκε κατά 41% και 338% σε δόσεις 20 και $40 \text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$.

Ο Subrahmanyam (2008) διαπίστωσε ότι η βιομάζα του σιταριού και η ποσότητα της χλωροφύλλης μειώθηκαν με την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα η βιομάζα του μάρτυρα ήταν 1211 mg ανά φυτό ενώ στο φυτό που προστέθηκε 13 mg εξασθενές χρώμιο η βιομάζα του βρέθηκε 348 mg ανά φυτό.

Οι Bolan *et al.* (2003) βρήκαν ότι το ξηρό βάρος του φυτού της Ινδικής μουστάρδας μειώθηκε κατά 15% στις μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε CrVI και βελτιωτικό και κατά 4% στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε κοπριά.

Οι Sherma and Foster (1993) έδειξαν ότι με την παρουσία της οργανικής ουσίας είχε τη μέγιστη ικανότητα συγκράτησης ως προς το CrVI, ακόμη και κάτω από δυσμενείς τιμές του $\text{pH} = 5$, ενώ σε έδαφος στο οποίο δεν έγινε προσθήκη οργανικής ουσίας η μέγιστη ικανότητα συγκράτησης επετεύχθη σε τιμή $\text{pH} 8$. Επίσης οι Kozuh *et al.* (2000) αναφέρουν ότι όταν πρόσθεσαν $50 \text{ mg Cr(VI) kg}^{-1}$ η οργανική ουσία ανήγαγε το ανταλλάξιμο CrVI μέσα σε 10 ημέρες.

Μελέτες (π.χ. των Hansel *et al.*, 2003) έδειξαν ότι η παρουσία της οργανικής ουσίας δυσκολεύει τα βαρέα μέταλλα να συγκεντρώνονται στο υπέργειο μέρος των φυτών.

Οι Bank *et al.* (2006) όταν πρόσθεσαν οργανικά βελτιωτικά στο έδαφος βρήκαν ότι το η συγκέντρωση του CrVI στο φυτό μειώθηκε κατά 8% σε σύγκριση με τις μεταχειρίσεις στις οποίες δεν προστέθηκαν οργανικά βελτιωτικά.

Όσο αφορά τον συντελεστή μεταφοράς Tc οι Bolan *et al.* (2003) αναφέρουν μείωση από 4.20 (στο έδαφος χωρίς καμία επέμβαση) σε 3.92 στο με προσθήκη 2% οργανικό άνθρακα.

Με την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας βρέθηκαν κενά σχετικά με την προσρόφηση των νιτρικών, αμμωνιακών, του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από μίγματα ζεόλιθου – μπετονίτη και συστήματα ζεόλιθου – γκαίτιτη από υδατικά διαλύματα καθώς επίσης και από την εφαρμογή τους σε καλλιεργούμενα εδάφη.

Οι πρωτοτυπίες της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι οι παρακάτω:

- i) Η χρησιμοποίηση των συστημάτων ζεόλιθου και οξειδίων του σιδήρου στην δέσμευση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων, καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από ύδατα και εδάφη
- ii) Η χρησιμοποίηση των συστημάτων ζεόλιθου και οξειδίων του σιδήρου στην συγκράτηση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων, καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος για την μη μεταφορά αυτών στις καλλιέργειες σιταριού, αραβοσίτου και σπανακιού
- iii) Η χρησιμοποίηση του συστήματος ζεόλιθου – γκαίτιτη κίτρινου και της κοπριάς στην συγκράτηση του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος και την μη μεταφορά αυτών στην καλλιέργεια του σπανακιού.

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Abdel-Samad, H. and Watson, P.R., 1998. An XPS study of the adsorption of lead on goethite. *Applied Surface Science* 136: 46 - 54.
- Allen, E.R., Hossner, L.R., Ming, D.W. and Henninger, D.L., 1993. Solubility and cation exchange in phosphate rock and saturated clinoptilolite mixture. *Soil Science Society Of America* 57: 1368 - 1374.
- Allen, E.R., Ming, D.W., Hossner, L.R. and Henninger, D.L., 1996. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society Of America* 60: 1467 - 1472.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. and Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37: 4855 - 4862.
- Arora, M., Eddy, N.K., Mumford, K.A., Baba, Y., Perera, J.M., Geoff W. and Stevens, G.W., 2010. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. *Cold Regions Science and Technology* 62: 92 - 98.
- Ayala, Vega, J. L., Alvarez, R. and Loredó, J., 2008. Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru). *Environmental Geology* 53: 1323 - 1330.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrin, D.D.; 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33: 2469-2479.
- Banks, M. K., Schwab, A. P., & Henderson, C., 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere* 62: 225-264.
- Basaldella, E.I., Vázquez, P.G., Iucolano, F. and Caputo, D., 2008. Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 313: 574 - 578.
- Bernardi, A.C.C., Monte, M.B.M., Paiva, P.R.P., Werneck, C.G., Haim, P. G. and Barros F.S., 2010. Dry matter production and nutrient accumulation after successive crops of lettuce, tomato, rice and and ropogongrass in a substrate with zeolite. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo* 34: 435 - 442.
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P. and Bennett, T., 1996. Sorption and filtration of metals using iron-coated sand. *Water Research* 30: 2609 - 2619.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Natesan, R., & Koo, B. J. (2003). Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *Journal of Environmental Quality* 32: 120 - 128.
- Burriesci, N., Valente, S., Zipelli, C. and Bart, J.C., 1984. Studies on zeolites in agriculture. Effect on crop growth of *Prunus persica* and *Vitis vinifera*. *Zeolites* 4: 373 - 376.
- Chakir, A., Bessiere, J., Kacem, K. and Marouf, B., 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials B* 95: 29 - 46.

- Chen, Y.G., He, Y., Ye, W.M., Lin, C.L., Zhang, X.F. and Ye, B., 2012. Removal of chromium(III) from aqueous solutions by adsorption on bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-012-1569 - 3.
- Dey S.K, Jena P.P. and Kundu S., 2009. Antioxidative efficiency of *Triticum aestivum* L. exposed to chromium stress. *Journal Of Environmental Biology* 30:539 - 44.
- Hansel, C. M., Wielinga B. W. and Fendorf, S., 2003. Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 401–412.
- Huang, Z.T. and Petrovic, A.M., 1994. Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated and based golf greens. *Journal Of Environmental Quality* 23: 1190 – 1194.
- Gheju, M., Balcu I. and Cioprc, M., 2009. Analysis of hexavalent chromium uptake by plants in polluted soils. *Ovidius University Annals of Chemistry* 20: 127 - 131.
- Golovatyj, S.E., Bogatyreva E.N. and Golovaty. S.E., 1999. Effect of levels of chromium content in a soil on its distribution in organs of corn plants. *Soil research and use of fertilizer spp.* 197-204.
- Gopal, R., Rizvi, A.H. and Nautiyal, N., 2009. Chromium Alters Iron Nutrition and Water Relations of Spinach. *Journal of Plant Nutrition* 32: 1551 – 1559.
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic-Markovic, M., Tao, M.X. and Ellis, A.V., 2010. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 183: 616 – 621.
- Jiang X, Zhou J, Zhu M, He W. and Yu G, 2001. Charge characteristics on the clay surface with interacting electric double layers. *Soil Science* 166:1249 - 1254.
- Kallo, D., 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications* 519 - 550.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M. and Armagan, B., 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials* 136:604 - 609.
- Kavoosi, M., 2008. Effects of Zeolite Application on Rice Yield, Nitrogen Recovery, and Nitrogen Use Efficiency. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38:1- 2, 69 - 76.
- Kesraouiouki, S., Cheeseman, C.R. and Perry, R., 1994. Natural zeolite utilization in pollution-control—a review of applications to metals effluents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59: 121 - 126.
- Khan S. A., Riaz-ur-Rehman A. and Khan M. A., 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manage* 15: 271-282.
- Kovacevic, D., Pohlmeier, A., O8zbas, G., Narres H.-D. and Kallay, M.J.N., 2000. The adsorption of lead species on goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166: 225 - 233.
- Kozuh, N., Stupar, J., & Gorenc, B. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science and Technology* 34: 112-119.

- Lebedynets, M., Sprynsky, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R. and Buszewski, B., 2004. Adsorption of NH_4^+ ions onto a natural zeolite: transcarpathian clinoptilolite. *Adsorption Science and Technology* 22: 731 - 741.
- Liu, H.B., Chen, T.H., Chang, D.Y., Chen, D., Liu, Y., He, H.P., Yuan, P. and Frost, R., 2012. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Materials Chemistry and Physics* 133: 205 - 211.
- López-Luna, J., Gonzalez-Chavez, M.C., Esparza-García F.J. and Rodríguez-Vázquez, R., 2009. Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. *Journal of Hazardous Materials* 163: 829 - 834.
- Mallick, S., Sinam, G., Kumar Mishra, R. and Sinha, S., 2010. "Interactive effects of Cr and Fe treatments on plants growth, nutrition and oxidative status in *Zea mays* L.," *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 987 - 995.
- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Saeid Eslamian, S., Farhad Mousavi, S., Karim C. Abbaspour, K.C. and Majid Afyuni, M., 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science* 51: 323 - 329.
- Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O. and Otieno, F., 2010. Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, available at: <http://www.ewisa.co.za/literature/files/144%20Masukume.pdf> (accessed on 26/08/2010).
- Mishra, S., Singh, V., Srivastava, S., Srivastava, R., Srivastava, M.M., DASS, S., Satsangi G.P. and Prakash, S., 1995. Studies on Uptake of Trivalent and Hexavalent Chromium by Maize (*Zea mays*). *Food and Chemical Toxicology* 33: 393 - 398.
- Mytych, P., Cieśla, P. and Stasicka, Z., 2005. Photoredox Processes in the Cr(VI) – Cr(III) – Oxalate System and Their Environmental Relevance", *Applied Catalysis B: Environmental* 59: 161 - 170.
- Patra, U, Gupta, S, Talapatra, S.N. and Giri, A.K., 2001. Genotoxic effects after in vivo exposure of vegetable extracts containing heavy metals from the Dhapa area of Calcutta, India. I. Effects of cauliflower, spinach and radish. *Food and Chemical Toxicology* 39: 67 - 72.
- Peralta, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E. and Parsons, J.G., 2001) Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology* 66: 727- 734.
- Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Vancina, V. and Hodzic, E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites, *Water Research* 34: 3675 - 3681.
- Salami, N and Adecola, F. A., 2002. A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution. *Bulletin Of the Chemical Society Of Ethiopia* 16: 1 -8.
- Santiago I., Worland V. P., Cazares-Rivera E. and Cadena F, 1992. Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, pp. 669 - 710. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI.

- Sepaskhah, A.R. and Barzegar M., 2010. Yield, water and nitrogen-use response of rice to zeolite and nitrogen fertilization in a semi-arid environment. *Agricultural Water Management* 98: 38 - 44.
- Shankera, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera H. and Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31: 739 - 753.
- Sharma, D. C., & Forster, C. F., 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research* 7: 1201-1208.
- Sharma, D.C. and Sharma, C.P., 1993. Chromium uptake and its effects on growth and biological yield of wheat. *Cereal Research Communication* 21: 317 - 21.
- Sharma, D.C. and Mehrotra, S.C., 1993. Chromium toxicity effects on wheat (*Triticum aestivum* L cv HD 2204). *Indian Journal Of Environmental Health* 35: 330 -332.
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M. and Du, Sh., 2009. Progress in remediation of hazardous heavy metal - polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1 - 6.
- Siciliano, J., Krulick, S., Heisler, E.G., Schwartz J.H. and White, J.W., 1975. Nitrate and Nitrite Content of Some Fresh and Processed Market Vegetables. *Journal Of Agriculture and Food Chemistry* 23:461-464.
- Singh, A.K., 2001. Effect of trivalent and hexavalent chromium on spinach (*Spinacea oleracea* L). *Environmental Ecology* 19: 807 -810.
- Subrahmanyam, D., 2008. Effects of chromium toxicity on leaf photosynthetic characteristics and oxidative changes in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Photosynthetica* 46 : 339-345.
- Tahir, S.S. and Naseem, R., 2008. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology* 53: 312 - 321.
- Tzou, Y. M., Loeppert, R. H. and Wang, M. K., 2003. Light-Catalyzed Chromium(VI) Reduction by Organic Compounds and Soil Minerals. *Journal Of Environmental Quality* 32: 2076 - 2084.
- Volzone C. and Garrido, L.B., 2008. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management* 88: 1640 - 1648.
- Wang, Y.Q., Liu, S.J., Xu, Z., Han, T.W., Chuan, S., Zhu, T., 2006. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 136: 735 - 740.
- Wright M. J. and Davison K. L., 1964. Nitrate accumulation in crops and nitrate poisoning in animals. *Adv. Agron.* 16: 197 – 248.
- Wu, W.C., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Chen j.H. and Wang, M.K., 2008. The adsorption and catalytic transformations of chromium on Mn substituted goethite. *Applied Catalysis B: Environmental* 75: 272 - 280.
- Wyszkowski M. and Radziemska, M., 2010. Effects of Chromium (III and VI) on Spring Barley and Maize Biomass Yield and Content of Nitrogenous Compounds. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73: 1274 - 1282.

- Ying-ping, L., Zhen-xing, W., Zhi-hui, Y., Li-yuan, C., Jian-qun, C. and Ping-fu, Y., 2011. Migration and transfer of chromium in soil-vegetable system and associated health risks in vicinity of ferro-alloy manufactory. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21: 2520 - 2528.
- Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. and Park, J., 2010. Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 130: 83 - 91.
- Zhan, Y., Lin, J. and Zhu, Z., 2011. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1972 - 1978.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

7.1 Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση όλων των πειραμάτων στο θερμοκήπιο συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας του Βελεστίνο. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους δίνονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους

CEC ^a	E.C. ^b	pH	CaCO ₃	Οργανική ουσία	N	Olsen P	Ανταλλάξιμο K	Ολικό Cr (aqua regia)	Μηχανική σύσταση		
cmol _c kg ⁻¹	μS cm ⁻¹		%			mg kg ⁻¹			% άμμου	% αργίλου	% ιλύος
30.5	175	8.82	9.6	2.3	0.22	8	150.1	219	54	30	16
									Αμμοαργιλοπηλώδες		

^aΙκανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity)

^bΗλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductivity)

7.2 Νωπή Κοπριά

Η κοπριά που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων του δευτέρου κύκλου στο θερμοκήπιο συλλέχθηκε από την περιοχή της Αγίας Λάρισας. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της κοπριάς δίνονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της νωπής κοπριάς

E.C. ^a	pH	N	Οργανική ουσία	Βασιλικό νερό (Aqua regia)			
				Zn	Cu	Fe	Mn
μS cm ⁻¹		%		mg kg ⁻¹			
3.550,0	8.32	2.142	41	247	48	6.593,0	1.401,0

^aΗλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductivity)

7.3 Υλικά Προσρόφησης (Βελτιωτικά)

7.3.1 Ζεόλιθος - Μπετονίτης

Ο ζεόλιθος (κλινοπτινόλιθος) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας S&B Company (Ελλάδα) και ο μπετονίτης της εταιρείας Argilometalic Lot. Οι Φυσικοχημικές ιδιότητες του ζεόλιθου, του μπετονίτη και των μιγμάτων αυτών δίνονται στους πίνακες 7.3, 7.4 και 7.5, αντίστοιχα.

Πίνακας 7.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του ζεόλιθου

CEC ^a	Ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ειδική επιφάνεια ^b
cmol _c kg ⁻¹		%							m ² g ⁻¹
		Τιμές παρμένες από την εταιρεία προμήθειας του υλικού							
235	6.8	66.98	13.31	0.98	0.87	3.43	0.53	0.78	30.7

Πίνακας 7.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες του μπετονίτη

CEC ^a	E.C. ^c	Ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC)	Ειδική επιφάνεια	Cu	Mn	Ca	Mg
cmol _c kg ⁻¹	μS cm ⁻¹		m ² g ⁻¹	ppm		%	
65.7	0.6557	8.0	616.4	28.1	972	2.12	1.51

^aΙκανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cationexchangeablecapacity)

^bΕιδική επιφάνεια (specific surface area)

^cΗλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductivity)

Πίνακας 7.5 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, Ειδική επιφάνεια και Ισοηλεκτρικό σημείο των μιγμάτων ζεόλιθου και μπετονίτη

CEC ^a			Ειδική Επιφάνεια			Ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC)		
cmol _c kg ⁻¹			m ₂ g ⁻¹					
Z-B(3:1)	Z-B(1:1)	Z-B(1:3)	Z-B(3:1)	Z-B(1:1)	Z-B(1:3)	Z-B(3:1)	Z-B(1:1)	Z-B(1:3)
192.7	150.4	108.1	178.1	326.6	469.9	8.7	8.8	8.9

^aΙκανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange capacity)



Εικόνα 7.1 Ζεόλιθος (Z) **Εικόνα 7.2** Μπετονίτης (B)

7.3.2 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (FeOOH) παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Π.Θ. σύμφωνα με την μέθοδο των Schwertmann και Cornell (2000) ενώ τα δύο συστήματα ζεόλιθου - γκαιτίτη με την μέθοδο των Dimirkou et al. (2009). Οι μέθοδοι αυτοί καταγράφονται παρακάτω.

Παρασκευή γκαιτίτη

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Schwertmann και Cornell (2000) η οποία περιλαμβάνει την παρασκευή των διαλυμάτων:

1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 5 M KOH και την σύνθεση του γκαιτίτη η οποία πραγματοποιήθηκε με την τοποθέτηση σε φιάλη πολυαιθυλενίου ενός λίτρου 50mL 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 90 mL 5 M KOH. Η φιάλη συμπληρώθηκε με δισαπασταγμένο νερό έως την ένδειξη του ενός λίτρου και αφέθηκε στους 70 °C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατράπηκε σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με δισαπασταγμένο νερό. Το στερεό που προέκυψε τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 40 °C για 2 ημέρες και στη συνέχεια ομογενοποιήθηκε με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν ήταν ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.



Εικόνα 7.3 Γκαιτίτης (G)

Σύστημα Z-GR (εν τω γενάσθαι)

Σε φιάλη πολυαιθυλενίου 1 λίτρου τοποθετήθηκαν 20 g ζεόλιθου, 50 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M και 80 mL KOH 5 M. Η φιάλη συμπληρώθηκε με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 70 °C για 310 ώρες. Μετά το πέρας των 310 ωρών το περιεχόμενο της φιάλης διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με δισαπασταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το διήθημα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 40 °C για τρεις ημέρες και στη συνέχεια ομογενοποιήθηκε. Το σύστημα Z-GR είχε χρώμα καστανέρυθρο.



Εικόνα 7.4 Σύστημα Ζεόλιθου – Γκαιτίτη κόκκινου (Z-GR)

Σύστημα Z-GY

Σε φιάλη πολυαιθυλενίου ενός λίτρου τοποθετήθηκαν 50 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M και 90 mL KOH 5 M. Η φιάλη συμπληρώθηκε με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 70 °C για 60 ώρες. Μετά το πέρας των 60 ωρών αφαιρέθηκαν από την φιάλη 100 mL καθαρό υπερκείμενο και προστέθηκαν 20 g ζεολίθου. Η φιάλη αφέθηκε για άλλες 100 ώρες

στην ίδια θερμοκρασία. Μετά το πέρας των 100 ωρών το περιεχόμενο της φιάλης διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με δισαπισταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Το διήθημα τοποθετήθηκε στους 40 °C για τρεις ημέρες. Στη συνέχεια το στερεό υλικό ομογενοποιήθηκε με τη χρήση γουδιού. Το υλικό που προέκυψε ήταν το σύστημα Ζ-ΓΥ και είχε χρώμα κίτρινο.



Εικόνα 7.5 Σύστημα Ζεόλιθου – Γκαιτίτη κίτρινου (Z-GY)

Πίνακας 7.6 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων Ειδική επιφάνεια και Ισοηλεκτρικό σημείο του Γκαιτίτη και των συστημάτων Z-GR και Z-GY

CEC ^a			Ειδική επιφάνεια			Ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC)		
cmol.kg ⁻¹			m ² g ⁻¹					
G	Z-GR	Z-GY	G	Z-GR	Z-GY	G	Z-GR	Z-GY
129	178,2	173,2	30	130	140	9	8.54	9.19

^aΙκανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange capacity)

7.4 Πειράματα εργαστηρίου

7.4.1 Πειράματα προσρόφησης νιτρικών ιόντων

Στην μελέτη της προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν οκτώ διαλύματα νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 5, 10, 30, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L⁻¹. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹. Για αυτό τον σκοπό 1.3 g στερεού NH₄NO₃ μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα 5, 10, 30, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L⁻¹ παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας 5, 10, 30, 50, 100, 150, 200 και 300 mL αντίστοιχα από το διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹ νιτρικών ιόντων σε ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου και προστέθηκε απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου ενός λίτρου.

Διαδικασία πειράματος

Για την μελέτη της προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από τα διάφορα βελτιωτικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL 1 g ζεόλιθου, 1 g μπετονίτη, 1 g ζεόλιθου – μπετονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 1 g γκαιτίτη και 1 g των συστημάτων Z-GR και Z-GY αντίστοιχα. Για κάθε βελτιωτικό πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις. Στην συνέχεια προστέθηκαν 100 mL από τα διαλύματα συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων 5, 10, 30, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L⁻¹. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 25 °C ± 1. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές / λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα των νιτρικών ιόντων με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (Παράρτημα Ι). Οι μετρήσεις των νιτρικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το ποσό των προσροφημένων νιτρικών ιόντων από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτών στην κατάσταση ισορροπίας.

7.4.2 Πειράματα προσρόφησης αμμωνιακού αζώτου

Στην μελέτη της προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν οκτώ διαλύματα αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 1, 5, 50, 100, 150, 200, 300 mg L⁻¹. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα αμμωνιακού αζώτου συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹. Για αυτό τον σκοπό 4,7164 g (NH₄)₂HPO₄ μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L⁻¹ παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 mL αντίστοιχα από το διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹ αμμωνιακού αζώτου σε ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου και προστέθηκε απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου ενός λίτρου.

Διαδικασία πειράματος

Για την μελέτη της προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από τα διάφορα βελτιωτικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL 1 g ζεόλιθου, 1 g μπετονίτη, 1 g ζεόλιθου – μπετονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 1 g γκαιτίτη

και 1 g των συστημάτων Z-GR και Z-GY αντίστοιχα. Στην συνέχεια προστέθηκαν 100 mL από διαλύματα συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου 1, 5, 50, 100, 150, 200 και 300 mg L⁻¹. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 25 °C ± 1. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές / λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου με την ανάπτυξη πράσινου χρώματος (η μέθοδος περιγράφεται στο παράρτημα Ι) με χρήση φασματοφωτομέτρου μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu. Οι μετρήσεις του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το ποσό του αμμωνιακού αζώτου από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτού στην κατάσταση ισορροπίας.

7.4.3 Πειράματα προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου

Στην μελέτη της προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν εννέα διαλύματα ιόντων τρισθενούς χρωμίου συγκέντρωσης , 10, 15, 30, 50, 70, 100, 150 και 200 mg L⁻¹. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα ιόντων εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹. Για αυτό τον σκοπό 7,69 g Cr(NO₃)₃·9H₂O μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα 5, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 150 και 200 mg L⁻¹ παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας 5, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 150 και 200 mL, αντίστοιχα από το διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹ ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου και προστέθηκε απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου ενός λίτρου.

Διαδικασία πειράματος

Για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τα διάφορα βελτιωτικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL 1 g ζεόλιθου, 1 g μπετονίτη, 1 g ζεόλιθου – μπετονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 1 g γκαιτίτη και 1 g των συστημάτων Z-GR και Z-GY αντίστοιχα. Στην συνέχεια προστέθηκαν 100 mL από διαλύματα συγκέντρωσης ιόντων τρισθενούς χρωμίου , 10, 15, 30, 50,

70, 100, 150 και 200 mg L⁻¹. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 25 °C ± 1. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές / λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου με τη βοήθεια φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300. Οι μετρήσεις του τρισθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το ποσό του χρωμίου από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτού στην κατάσταση ισορροπίας

7.4.4 Πειράματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου

Στην μελέτη της προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τα διάφορα βελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν έξι διαλύματα ιόντων εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5, 10, 15, 30, 50 και 70 mg L⁻¹. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα ιόντων εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹. Για αυτό τον σκοπό 1,923 g CrO₃ μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα 5, 10, 15, 30, 50 και 70 mg L⁻¹ παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας 5, 10, 15, 30, 50 και 70 mL, αντίστοιχα από το διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg L⁻¹ ιόντων εξασθενούς χρωμίου σε ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου και προστέθηκε απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου ενός λίτρου.

Διαδικασία πειράματος

Για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τα διάφορα βελτιωτικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL 1 g ζεόλιθου, 1 g μπετονίτη, 1 g ζεόλιθου – μπετονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 1 g γκαιτίτη και 1 g των συστημάτων Z-GR και Z-GY αντίστοιχα. Στην συνέχεια προστέθηκαν 100 mL από διαλύματα συγκέντρωσης ιόντων εξασθενούς χρωμίου 5, 10, 15, 30, 50 και 70 mg L⁻¹. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 25 °C ± 1. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 στροφές / λεπτό για 10 λεπτά και στην συνέχεια διηθήθηκαν. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου με τη

βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300 .Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το ποσό του χρωμίου από κάθε υλικό υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου στο διάλυμα και της συγκέντρωσης αυτού στην κατάσταση ισορροπίας.

7.5 Πειράματα θερμοκηπίου

7.5.1 Περιοχή Μελέτης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τις περιόδους Μάιο - Ιούνιο 2010 και Απρίλιο – Ιούλιο 2011 σε θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



Εικόνα 7.6 Σχολή Γεωπονικών Επιστημών **Εικόνα 7.7** Θερμοκήπιο του Π.Θ.

7.5.2 Πρώτος κύκλος πειραμάτων

7.5.2.1 Πείραμα

Ο πρώτος κύκλος πειραμάτων πραγματοποιήθηκε την περίοδο Μάιο - Ιούνιο 2010 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 με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των βελτιωτικών στην κατακράτηση νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων καθώς και του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τις καλλιέργειες του σιταριού, του αραβοσίτου και του σπανακιού.

Το πειραματικό περιελάμβανε :

- Έναν τύπο εδάφους
- Δυο δόσεις αζώτου υπό μορφή NH_4NO_3

1. 30 Kg N/στρ. (ή 75 mg N kg⁻¹) και 60 Kg N/στρ. (ή 150 mg N kg⁻¹) για τις καλλιέργειες του σιταριού, του βλίκτου και του σπανακιού
 2. 40 Kg N/στρ. (ή 100 mg N kg⁻¹) και 80 Kg N/στρ (ή 200 mg N kg⁻¹) για την καλλιέργεια του αραβοσίτου
- Μια δόση τρισθενούς χρωμίου (50 mg Cr(III) L⁻¹) υπό μορφή Cr(NO₃)₃
 - Μια δόση εξασθενούς χρωμίου (1 mg Cr(VI) L⁻¹) υπό μορφή CrO₃
 - Έξι βελτιωτικά

Τα βελτιωτικά που προστέθηκαν ήταν :

1. Ο ζεόλιθος (Z) – 1 g Z kg⁻¹ εδάφους
2. Ο μπεντονίτης (B) – 1 g kg⁻¹ εδάφους
3. Το σύστημα ζεόλιθος – μπετονίτης σε αναλογία 3:1 - 1 g kg⁻¹ εδάφους
4. Ο γκαιτίτης (G) – 0.2 g kg⁻¹ εδάφους
5. Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιτίτης κίτρινος (Z-GY) – 0.2 g kg⁻¹ εδάφους
6. Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιτίτης κόκκινος (Z-GR) – 0.2 g kg⁻¹ εδάφους

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ 25 – 35°C. Έτσι για τα νιτρικά – αμμωνιακά είχαμε 8 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (8X3), από τις οποίες στις 6 για κάθε φυτό (6X3) προστέθηκε βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 3 επαναλήψεις και στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 144 φυτοδοχεία. Για το τρισθενές χρώμιο είχαμε 7 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (7X3), από τις οποίες στις 5 για κάθε φυτό (5X3) προστέθηκε βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 3 επαναλήψεις και στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 63 φυτοδοχεία. Ομοίως και για το εξασθενές χρώμιο.

7.5.2.2 Θερμοκήπιο

Η εφαρμογή του αζώτου, του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου και η ενσωμάτωση των υλικών έγινε στις 6/5/2010. Η σπορά στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε στις 10/5/2010 σε φυτοδοχεία τα οποία περιείχαν περίπου 1 kg έδαφος. Ο τύπος του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα φυτοδοχεία ήταν ο ίδιος. Το βάθος σποράς των σπόρων των φυτών ήταν επιφανειακό περίπου πέντε

εκατοστών. Τα φυτά αρδεύονταν κανονικά ώστε να διατηρείται η υδατοικανότητα στο 65%. Στο κάτω μέρος των φυτοδοχείων τοποθετήθηκαν ειδικοί δίσκοι για την διατήρηση των απαραίτητων συνθηκών υγρασίας.

Στα φυτοδοχεία στα οποία έγινε εφαρμογή αζώτου, η κοπή πραγματοποιήθηκε στις 25/6/10 για το σιτάρι και το καλαμπόκι και στις 28/6/2010 για το βλίτο και το σπανάκι.

Ενώ στα φυτοδοχεία στα οποία έγινε εφαρμογή τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, η κοπή πραγματοποιήθηκε στις 28/6/10 για το σιτάρι και τον αραβόσιτο και στις 30/6/10 για το σπανάκι και το βλίτο.

Εν συνεχεία μετρήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών (ύψος υπέργειου μέρους και ξηρό βάρος φυτού). Επίσης προσδιορίστηκαν το νιτρικό άζωτο στο έδαφος και το φυτό, το αμμωνιακό άζωτο στο έδαφος, το ολικό χρώμιο στο έδαφος και το φυτό, το διαθέσιμο τρισθενές χρώμιο στο έδαφος και το ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο στο έδαφος και το φυτό. Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης του θερμοκηπίου φαίνεται στο Παράρτημα II.

7.5.3 Δεύτερος κύκλος πειραμάτων

Ο δεύτερος κύκλος πειραμάτων πραγματοποιήθηκε την περίοδο Απρίλιο – Ιούλιο 2011 σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο. Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο έδαφος με αυτό του πρώτου κύκλου πειραμάτων. Επίσης χρησιμοποιήθηκε χωνεμένη κοπριά.

7.5.3.1 Πείραμα

Χρησιμοποιήθηκε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από το Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που βρίσκεται στο Βελεστίνο.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις επαναλήψεις και είχε σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των βελτιωτικών στην κατακράτηση τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού.

Το πειραματικό περιελάμβανε :

- Έναν τύπο εδάφους
- Μια δόση τρισθενούς χρωμίου ($100 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$) υπό μορφή $\text{Cr(NO}_3)_3$
- Μια δόση εξασθενούς χρωμίου ($50 \text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$) υπό μορφή CrO_3
- Τρία βελτιωτικά

➤ Κοπριά (48.8 gr kg^{-1})

Τα βελτιωτικά που προστέθηκαν ήταν :

1. Ο ζεόλιθος (Z) - 1 g kg^{-1} εδάφους
2. Ο γκαιτίτης (G) – 0.2 g kg^{-1} εδάφους
3. Το σύστημα ζεόλιθος - γκαιτίτης κίτρινος (Z-GY) – 0.2 g kg^{-1} εδάφους

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ $25 - 35^{\circ}\text{C}$. Για το τρισθενές χρώμιο είχαμε 10 μεταχειρίσεις για κάθε φυτό (10×4), 5 με κοπριά και 5 χωρίς, από τις οποίες στις 6 για κάθε φυτό (6×4) προστέθηκε βελτιωτικό. Κάθε μεταχείριση είχε 4 επαναλήψεις και στο θερμοκήπιο τοποθετήθηκαν 40 φυτοδοχεία. Ομοίως και για το εξασθενές χρώμιο.

7.5.3.2 Θερμοκήπιο

Στα φυτοδοχεία στα οποία έγινε εφαρμογή του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου η σπορά στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε στις 11/4/2011. Τα φυτοδοχεία περιείχαν 4 kg έδαφος. Ο τύπος του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ίδιος. Το βάθος σποράς των σπόρων των φυτών ήταν επιφανειακό περίπου πέντε εκατοστών. Η εφαρμογή του χρωμίου έγινε σε 2 δόσεις. Η πρώτη στις 23/4/2011 (50 mL / φυτοδοχείο) και η δεύτερη στις 28/4/2011 (50 mL / φυτοδοχείο). Τα φυτά αρδεύονταν κανονικά ώστε να διατηρείται η υδατοικανότητα στο 65%. Στο κάτω μέρος των φυτοδοχείων τοποθετήθηκαν ειδικοί δίσκοι για την διατήρηση των απαραίτητων συνθηκών υγρασίας. Συνολικά χρειάστηκαν 80 επεμβάσεις, στις 48 από αυτές προστέθηκε βελτιωτικό ενώ στις 40 έγινε προσθήκη κοπριάς για την αύξηση της οργανικής ουσίας κατά 2%. Η κοπή πραγματοποιήθηκε στις 7/6/11. Μετρήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών (ύψος υπέργειου μέρους και ξηρό βάρος φυτού). Επίσης στο έδαφος προσδιορίστηκαν το ολικό, το διαθέσιμο τρισθενές και το ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο, ενώ στο φυτό προσδιορίστηκαν το ολικό χρώμιο και το ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο. Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης του θερμοκηπίου φαίνεται στο Παράρτημα II.

7.6 Εργαστηριακές αναλύσεις

Υλικά προσρόφησης

Στα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν μετρήθηκε η Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, το pH στο διάλυμα ισορροπίας, η Ειδική επιφάνεια και το Ισοηλεκτρικό σημείο (ZPC) με τις παρακάτω μεθόδους:

pH: Μετρήθηκε στο εργαστήριο εδαφολογίας με πεχάμετρο ORION 3 STAR pH Benchtop της εταιρείας Thermo Scientific (Αλεξιάδης, 1976).

Ειδική επιφάνεια: Μετρήθηκε στον Δημόκριτο με την μέθοδο BET (Borggard, 1982a, b.).

Ισοηλεκτρικό σημείο: Προσδιορίστηκε στον Δημόκριτο σύμφωνα με την μέθοδο των Van Rija and Peech (1972).

Τα φυτικά δείγματα, και τα εδαφικά δείγματα υποβλήθηκαν στις παρακάτω αναλύσεις:

Εδαφικά δείγματα

Τα εδαφικά δείγματα μετά την κατάλληλη προετοιμασία τους που περιελάμβανε αεροζήρανση, λιοτρίβηση και διέλευση τους από κόσκινο των 2 mm υποβλήθηκαν στις παρακάτω αναλύσεις:

Μηχανική ανάλυση: Έγινε με την μέθοδο του πυκνομέτρου Βουγιούκου (Day, 1965) που στηρίζεται στην αρχή της καθίζησης της ιλύος και της αργίλου, σύμφωνα με το νόμο του Stokes.

pH: Μετρήθηκε στο εργαστήριο εδαφολογίας σε υδατικό διάλυμα με σχέση εδάφους 1:5 με πεχάμετρο ORION 3 STAR pH Benchtop της εταιρείας Thermo Scientific (Αλεξιάδης, 1976).

CaCO₃: Μετρήθηκε με ασβεστόμετρο Bernard (Αλεξιάδης, 1976).

Ηλεκτρική αγωγιμότητα: Μετρήθηκε στο εργαστήριο εδαφολογίας σε υδατικό διάλυμα με σχέση έδαφους 1:5 με αγωγιμόμετρο 712 Conductometer τύπου Metrohm (Miller and Curtin, 2006).

Οργανική ουσία: Προσδιορίστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Walkley – Black (Walkley and Black, 1934).

Ολικό άζωτο: Προσδιορίστηκε με την μέθοδο κατά Kjeldahl (Bremner and Muvaney, 1982).

Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ): προσδιορίστηκε με τη μέθοδο κορεσμού των εδαφικών κolloειδών με νάτριο και στην συνέχεια αντικατάσταση του νατρίου με αμμώνιο (Rhoades, 1982). Τα βασικά αντιδραστήρια ήταν 1 NCH₃COONa με pH 8.2 και 1 NCH₃COONH₄ με pH8.0. Μετά από εκχύλιση τα ελεύθερα ιόντα μετρήθηκαν με φλογοφωτόμετρο τύπου Sherwood (Αλεξιάδης, 1976).

Ανταλλάξιμο κάλιο: Για τον προσδιορισμό του χρησιμοποιήθηκε εκχυλιστικό διάλυμα CH₃COONH₄ 1 N. Ο προσδιορισμός έγινε με φλογοφωτόμετρο τύπου Sherwood (Page, 1982).

Εκχυλίσιμος φώσφορος κατά Olsen: Για τον προσδιορισμό του εκχυλίσιμου φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Olsen (Kuo, 1996). Ο προσδιορισμός του εκχυλίσιμου φωσφόρου έγινε με ανάπτυξη κυανού χρώματος (μέθοδος βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου) και η μέτρηση της έντασης του χρώματος με φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu στα 882 nm (Olsen *et al.*, 1965).

Στα εδαφικά δείγματα των φυτοδοχείων μετά την συγκομιδή των καλλιεργειών (σιτάρι, αραβόσιτος και σπανάκι) προσδιορίστηκαν επιπλέον τα παρακάτω:

Διαθέσιμο χρώμιο: Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Lindsa and Norwell (1978), έγινε εκχύλιση με διάλυμα DTPA (διεθυλο-τριαιθανο-λαμίνη) σε pH8.3 και η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300 (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Ολικό χρώμιο: Το ολικό χρώμιο στα εδαφικά δείγματα κατόπιν πέψης των δειγμάτων σε βασιλικό νερό (aqua regia) (Μίγμα $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ σε αναλογία 3:1) και η μέτρηση έγινε με την βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300 (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο: Προσδιορίστηκε με την μέθοδο του διφαινυλοκαρβαζιδίου (Gheju *et al.*, 2009) (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Νιτρικό άζωτο: Προσδιορίστηκε με την μέθοδο της στήλης καδμίου. Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου έγινε με φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu σε μήκος κύματος 540 nm (Mulvaney, 1996) (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Αμμωνιακό άζωτο:

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου έγινε με ανάπτυξη πράσινου χρώματος και η ένταση του χρώματος μετρήθηκε με την βοήθεια φασματοφωτόμετρου μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu σε μήκος κύματος 667 nm (Mulvaney, 1996) (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Φυτικά δείγματα

Τα φυτικά δείγματα μετά την κατάλληλη προετοιμασία τους που περιελάμβανε πλύσιμο, ξήρανση σε πυριαντήριο στους 65-70°C και άλεση σε ειδικό μύλο, υποβλήθηκαν στις παρακάτω αναλύσεις:

Ολικό χρώμιο: Στα φυτικά δείγματα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου έγινε με τη μέθοδο της ξηρής καύσης (Dry Ashing Procedure) (Jones and Case, 1990) και η μέτρηση έγινε με την βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300 (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Εξασθενές χρώμιο: Προσδιορίστηκε με την μέθοδο του διφαινυλοκαρβαζιδίου (Gheju *et al.*, 2009) (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

Νιτρικό άζωτο: Προσδιορίστηκε με την μέθοδο της στήλης καδμίου. Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου έγινε με φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-VIS -120 – 01 τύπου Shimadzu σε μήκος κύματος 540 nm (Mulvaney, 1996) (για περισσότερες πληροφορίες βλέπε παράρτημα Ι).

7.7 Παρουσίαση δεδομένων

Πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του εργαστηρίου στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich χρησιμοποιώντας το λογιστικό φύλλο Microsoft Excel 2003. Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των πειραμάτων θερμοκηπίου έγινε με την χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics Plus 8.1 σύμφωνα με το LSD test για επίπεδο σημαντικότητας 95% ($p < 0.05$).

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Borggard, O.K., 1982a. Effect of granulation of soil samples and minerals on measurements of specific surface by nitrogen adsorption. *Geoderma* 28: 147 - 149.
- Borggard, O.K., 1982b. influence of iron oxides on the surface area of soil. *Journal of Soil Science* 33: 553 - 449.
- Bremner, J.M., and Muvaney, C.S. 1982. Nitrogen-total. In: Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. (Editors) *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Edition. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, pp. 595-624.
- Day, P.R., 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: C.A. Black et al (ed) *Methods of soils analysis, part I*. Agronomn g: 545 - 568. American Society Of Agrononomy. Madison. WIS.
- Gheju, M., Balcu, I., & Ciopec, M. (2009). Analysis of hexavalent chromium uptake by plants in polluted soils. *Ovidius University Annals of Chemistry* 20: 127-131.
- Ioannou, A, Dimirkou, A. and Ioannou, Z., 2001. Comparison of kinetic models for phosphate reaction in goethite, bentonite-goethite (b-g) and kaolinite-goethite systems. *Current Topics in Colloids & Interface* 4:35-56.
- Jones, J.B. and Case, V.W., 1990. Soil testing and plant analysis. Chapter 15. *Soi Science Society of America*. 3rd edition. SSSA.
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America* 42: 421 - 428.
- Miller, J.J and Denis Curtin, D, 2006. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. 2nd edition. Chapter 15. Electrical Conductivity and Soluble Ions. Canadian Society of Soil Science.
- Mulvaney, R.L, 1996. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Chapter 38, Nitrogen – Inorganic forms. Soil Science Societyof America. Inc. Madison. pp. 1123 - 1184.
- Olsen, A.L. and Dean, L.A., 1965. Phosphorous I.N.C.A. Black et al. (ed). *Methods of soil chemical analysis Part 2*. Agronomy 9: 1035 - 1049. American Science of Agronomy. Inc., Madison wis.
- Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R., 1982. *Methods of soil analysis Part 2*. pp. 160 - 161, 413 - 414, 416 - 418. American Society Of Agronomy., Inc., Madison wis.
- Schwertmann U., and R. M. Cornell (2000). *Iron Oxide in the Laboratory*. Weinheim : Wiley – VCH.
- Van Rij, B. and Peech, M., 1972. Electrochemical properties of Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Science Society Of America. Proc* 36: 587 - 593.
- Walkley, A. and Black, I.A. 1934. An examination of the Degjarett method for determination of soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *SoilScience* 37: 29 - 38.

Ελληνική

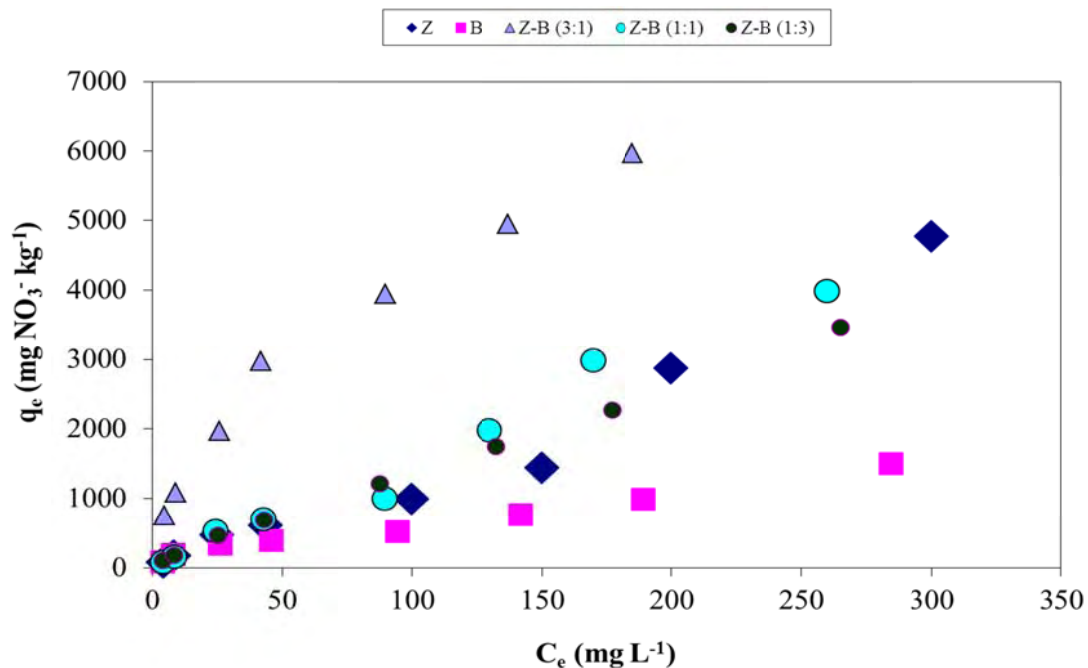
Αλεξιάδης, Κ., 1976. Προσδιορισμός του CaCO_3 δια του ασβεστομέτρου. Στο βιβλίο φυσική και χημική ανάλυση του εδάφους του Αλεξιάδη Κ. σελ. 129 - 133, 160 - 162, 235, 288 - 290.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

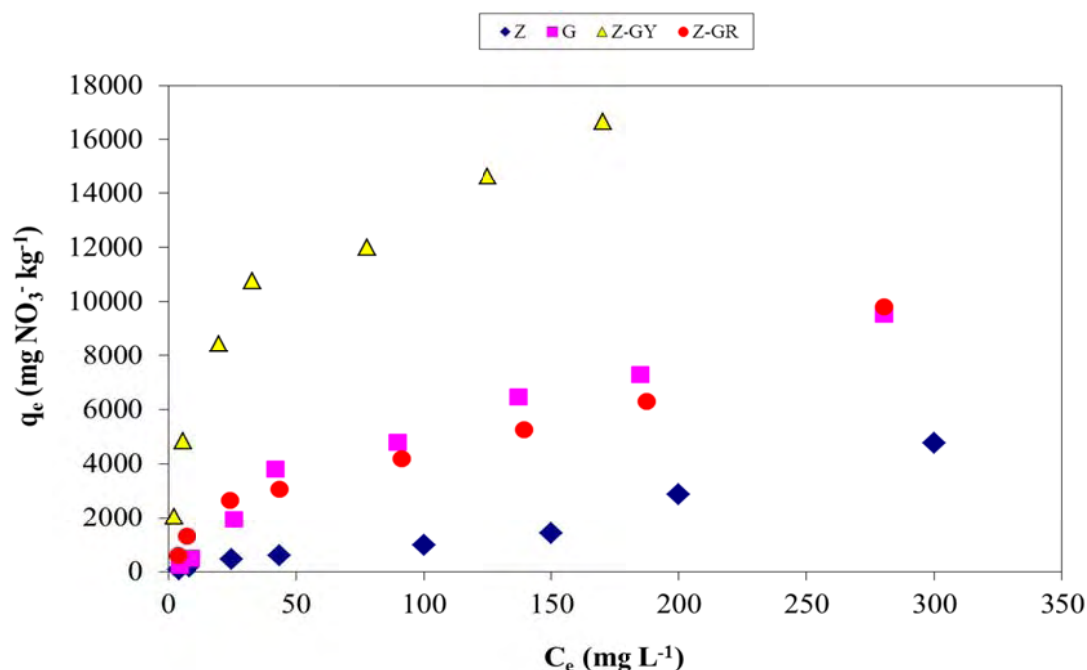
8.1 Προσρόφηση νιτρικών ιόντων, αμμωνιακού αζώτου, τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από βελτιωτικά

8.1.1 Προσρόφηση νιτρικών ιόντων από ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών.



Διάγραμμα 8.1: Η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg NO}_3\text{kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην ισορροπία ($\text{mg NO}_3\text{L}^{-1}$).

Από τα διαγράμματα 8.1 και 8.2 προκύπτει ότι αυξανόμενη της συγκέντρωσης ισορροπίας αυξάνει και η προσρόφηση των νιτρικών από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Η σειρά προσρόφησης των νιτρικών από τον ζεόλιθο, μπεντονίτη και τα μίγματα τους ακολουθεί την σειρά: $\text{Z-B}(3:1) > \text{Z-B}(1:1) > \text{Z} > \text{Z-B}(1:3) > \text{B}$. Ενώ η προσρόφηση των νιτρικών από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη και τους τροποποιημένους ζεόλιθους ακολουθεί την σειρά: $\text{Z-GY} > \text{G} > \text{Z-GR} > \text{Z}$.



Διάγραμμα 8.2: Η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. ($\text{mg NO}_3^- \text{kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην ισορροπία ($\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$).

Πίνακας 8.1: Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{\max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F).

Σταθερές Langmuir							Σταθερές Freundlich			
Μέσοπροσρόφησης	Θερμοκρασία	q_{\max}	K_L	R^2_L	R_L	SD_L	$1/n$	K_F	R^2_F	SD_F
	$^{\circ}\text{C}$	mg g^{-1}	L mg^{-1}					L mg^{-1}		
Z	25	2.5	0.00759	0.8700	0.7448	0.0113	0.8133	26.47	0.9725	0.0091
B	25	0.625	0.03783	0.9881	0.1971	0.0001	0.5752	42.34	0.9362	0.0042
G	25	10.0	0.01000	0.9765	0.5976	0.0018	0.5793	321.81	0.9514	0.0602
Z-B(3:1)	25	5.0	0.02273	0.9039	0.4823	0.0946	0.4792	418.99	0.9888	0.0133
Z-B(1:1)	25	2.5	0.00791	0.7007	0.4072	0.1135	0.9004	21.64	0.9677	0.0150
Z-B(1:3)	25	3.33	0.00661	0.8997	0.7661	0.0039	0.8206	31.68	0.9993	0.0003
Z-GR	25	5.0	0.03509	0.9757	0.4705	0.0381	0.5578	364.67	0.9559	0.0542
Z-GY	25	20.0	0.02273	0.9669	0.5506	0.1357	0.5963	798.18	0.9872	0.1208

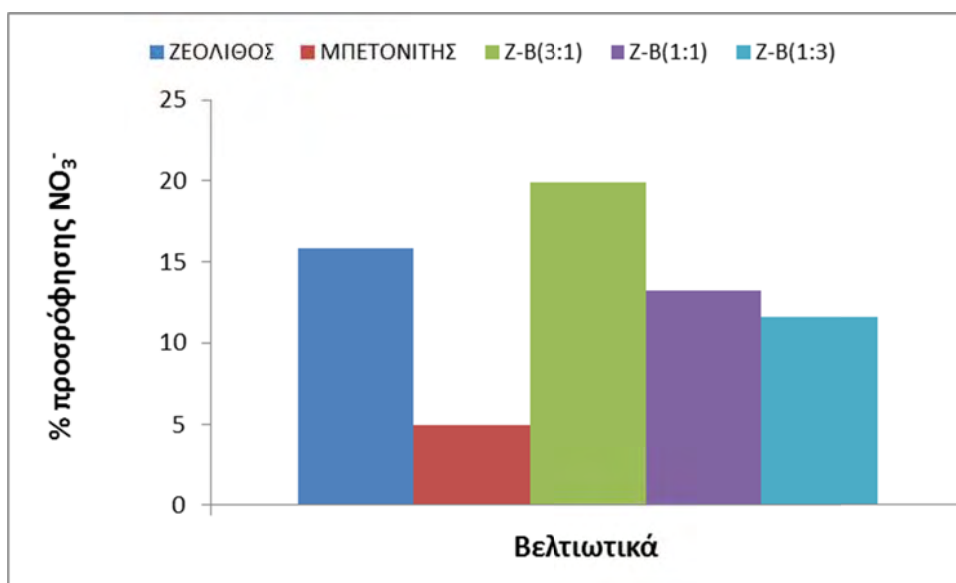
Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8.1 η τιμή R_L της Langmuir βρέθηκε μικρότερη της μονάδας για όλες τις τιμές προσρόφησης των νιτρικών από όλα τα υλικά προσρόφησης που σημαίνει ότι η Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί στην προσρόφηση των νιτρικών από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Από την σύγκριση των τιμών R^2 της Langmuir και Freundlich και της τυπικής απόκλισης (SD) προκύπτει ότι η προσρόφηση των νιτρικών από τον Z, τα μείγματα Z-B(3:1), Z-B(1:1), Z-B(1:3) και το σύστημα Z-GY έχουν καλύτερη προσαρμογή στην Freundlich από ότι στην Langmuir.

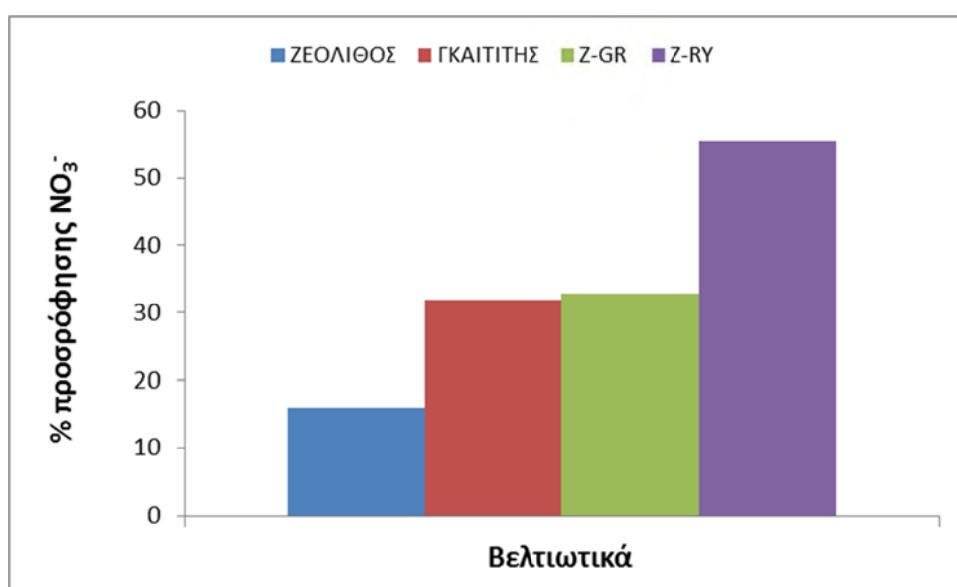
Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι τιμές του n είναι μεγαλύτερες του 1 που σημαίνει ότι ευνοείται η «ρόφηση». Επομένως τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν είχαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα στα νιτρικά.

Πίνακας 8.2 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων

Υλικά	Ισοηλεκτρικό σημείο υλικού	pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων
Z	6.8	8.65
B	8	9.42
G	9	8.18
Z-B(3:1)	8.7	8.76
Z-B(1:1)	8.8	8.15
Z-B(1:3)	8.9	8.74
Z-GR	8.54	8.26
Z-GY	9.19	8.92



Διάγραμμα 8.3: Το % ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1



Διάγραμμα 8.4: Το % ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Ζ-GR και Ζ-GY

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 8.3 και 8.4 το μεγαλύτερο % ποσοστό προσρόφησης νιτρικών ιόντων παρατηρείται από τα συστήματα Ζ-GY και Ζ-GR και τον G. Αυτό συμβαίνει διότι το ισοηλεκτρικό σημείο του G και των συστημάτων Ζ-GY και Ζ-GR (πίνακας 8.2) είναι υψηλότερο από το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να φέρουν θετικό φορτίο στην επιφάνεια τους και επομένως να προσροφούν περισσότερα νιτρικά ιόντα από τον ζεόλιθο καθώς και από τον μπεντονίτη και τα μείγματα αυτών.

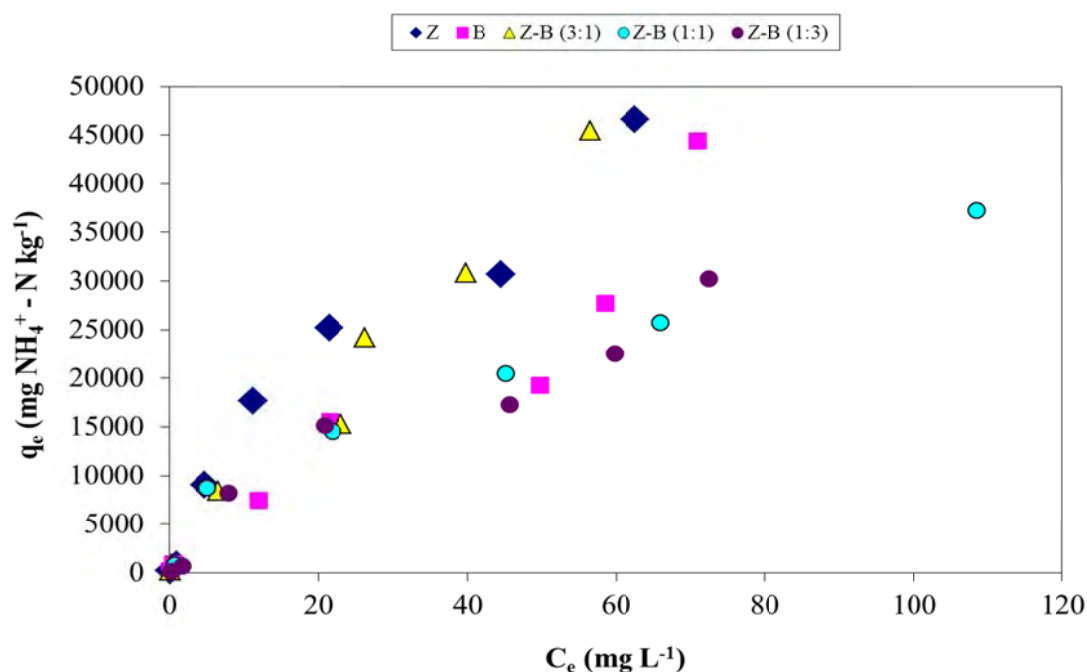
Επίσης, το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης νιτρικών ιόντων από τον ζεόλιθο σε σύγκριση με τον μπεντονίτη οφείλεται στο γεγονός ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι (κοιλότητες ή κανάλια) οι οποίοι επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) νιτρικών ιόντων (Gottardi, 1985).

Οι Guan *et al.* (2010) σύγκριναν τροποποιημένους και φυσικούς ζεόλιθους και βρήκαν ότι οι τροποποιημένοι προσρόφησαν από 8 έως 18 φορές περισσότερα νιτρικά από ότι οι φυσικοί. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξαν και τα πειράματα των Masukume *et al.* (2010) οι οποίοι βρήκαν ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος κατάφερε να προσροφήσει $11.5 \text{ mg NO}_3^- \text{ g}^{-1}$. Τα πειραματικά μας δεδομένα έδειξαν μια μέγιστη προσρόφηση νιτρικών από τον φυσικό ζεόλιθο 8.5 mg g^{-1} ενώ από τους τροποποιημένους (Z-GR και Z-GY) 5 και 20 mg g^{-1} αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τα παραπάνω οι Arora *et al.* (2010) διαπίστωσαν ότι η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου ζεόλιθου ήταν σημαντικά χαμηλότερη από τον μη τροποποιημένο.

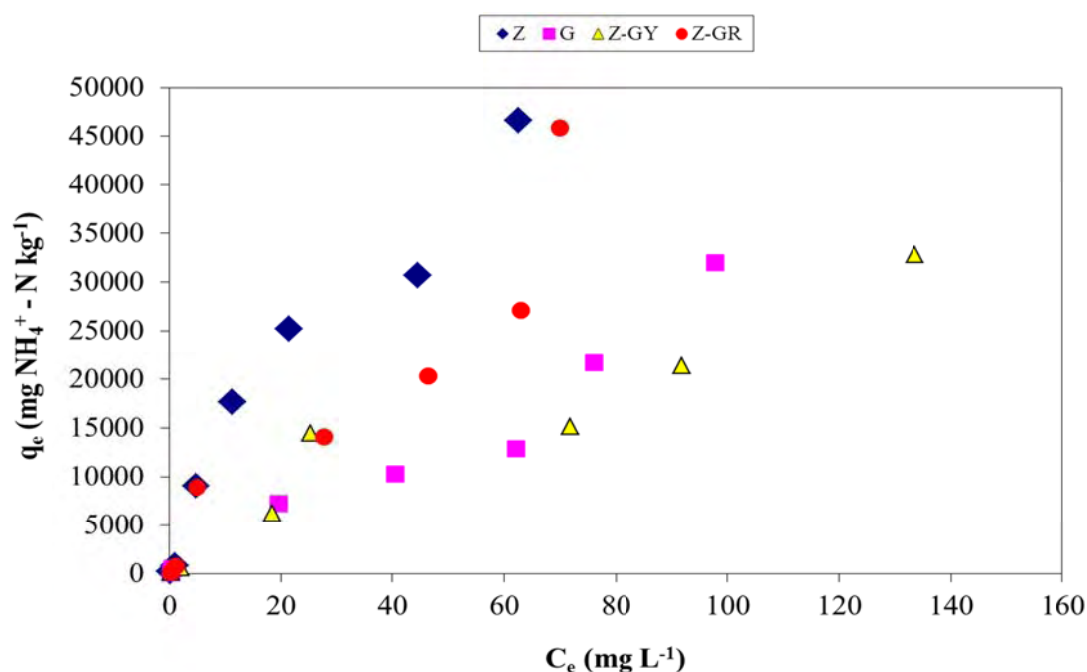
Όσο αφορά την χρήση του φυσικού μπεντονίτη ως προσροφητικό μέσο σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσης μελέτης η μέγιστη προσρόφηση του για τα νιτρικά ιόντα είναι 0.625 mg g^{-1} . Τα αποτελέσματα μας συμφωνούν και με τα ευρήματα των παρακάτω ερευνητών. Η χαμηλή τιμή του q_{\max} οφείλεται στο ελάχιστο θετικό φορτίο.

Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές ασχολούνται με την απορρύπανση των υδάτων από νιτρικά χρησιμοποιώντας οξείδια του σιδήρου. Οι Liu *et al.* (2012) χρησιμοποίησαν έναν φυσικό γκαιτίτη από την Κίνα και έναν τροποποιημένο και τους σύγκριναν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα για τα νιτρικά ιόντα. Βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού γκαιτίτη ήταν περίπου 45% στα $20 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ και έφτασε το 90% στα $60 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ενώ στην συνέχεια από τα $60 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ έως τα $120 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ η προσρόφηση κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα (90 – 95%). Ενώ ο τροποποιημένος γκαιτίτης στα $20 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ είχε προσρόφηση περίπου 65%. έφτασε στα 75% στα $40 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ και μέχρι τα $120 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ η προσροφητική του ικανότητα δεν μεταβλήθηκε.

8.1.2 Προσρόφηση αμμωνιακού αζώτου από ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών.



Διάγραμμα 8.5: Η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 (mg N NH₄⁺ - N kg⁻¹) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην ισορροπία (mg NH₄⁺ - N L⁻¹).



Διάγραμμα 8.6: Η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον γκαιτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY (mg NH₄⁺ - N kg⁻¹) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην ισορροπία (mg NH₄⁺ - N L⁻¹).

Από τα διαγράμματα 8.5 και 8.6 προκύπτει ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης ισορροπίας αυξάνει και η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Η σειρά προσρόφησης των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα τους ακολουθεί την σειρά: Z-B(3:1) > Z-B > Z-B(1:3) > Z-B(1:1). Ενώ η προσρόφηση των αμμωνιακών από τον ζεόλιθο, τον γκαιτίτη και τους τροποποιημένους ζεόλιθους ακολουθεί την σειρά: Z > G > Z-GR > Z-GY.

Πίνακας 8.3 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{\max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R_L^2) και της Freundlich (R_F^2) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F).

Σταθερές Langmuir							Σταθερές Freundlich			
Μέσο προσρόφησης	Θερμοκρασία	q_{\max}	K_L	R_L^2	R_L	SD_L	1/n	K_F	R_F^2	SD_F
	°C	mg g ⁻¹	L mg ⁻¹					L mg ⁻¹		
Z	25	50.0	0.04	0.9660	0.3498	0.0926	0.8831	1625.923	0.9796	0.1401
B	25	25.0	0.08	0.9448	0.4056	0.0523	0.7588	1220.675	0.9899	0.1206
G	25	16.7	0.05	0.9696	0.3425	0.0326	0.9516	352.452	0.9468	0.0740
Z-B(3:1)	25	25.0	0.057	0.9398	0.1483	0.0890	0.9144	1602.507	0.9666	0.0652
Z-B(1:1)	25	33.3	0.033	0.9347	0.4706	0.0575	0.8325	972.2994	0.9840	0.0916
Z-B(1:3)	25	50.0	0.04	0.9008	0.4098	0.1076	0.8118	658.7187	0.9556	0.0550
Z-GR	25	50.0	0.014	0.9306	0.5817	0.0727	0.9024	818.3348	0.9572	0.0586
Z-GY	25	33.3	0.075	0.9989	0.0993	0.0527	0.6868	524.6866	0.8811	0.1259

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8.3 η τιμή R_L της Langmuir βρέθηκε μικρότερη της μονάδας για όλες τις τιμές προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από όλα τα υλικά προσρόφησης που σημαίνει ότι η Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί στην προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

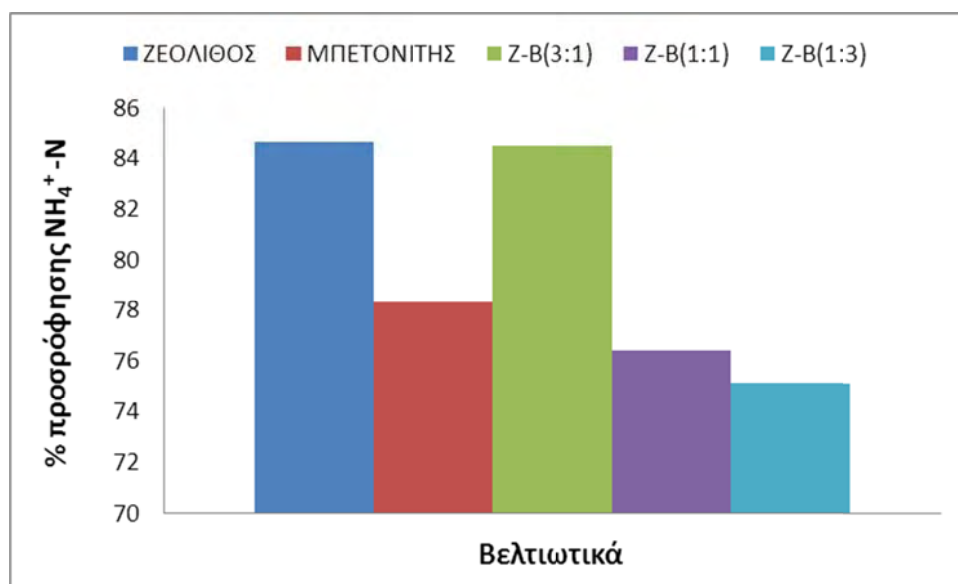
Από την σύγκριση των τιμών R^2 της Langmuir και Freundlich προκύπτει ότι η προσρόφηση των αμμωνιακών από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν εκτός του G και Z-GY έχουν καλύτερη προσαρμογή στην Freundlich από ότι στην Langmuir.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι τιμές του n είναι μεγαλύτερες του 1 που σημαίνει ότι ευνοείται η «ρόφηση». Επομένως τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν είχαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα του αμμωνιακού αζώτου.

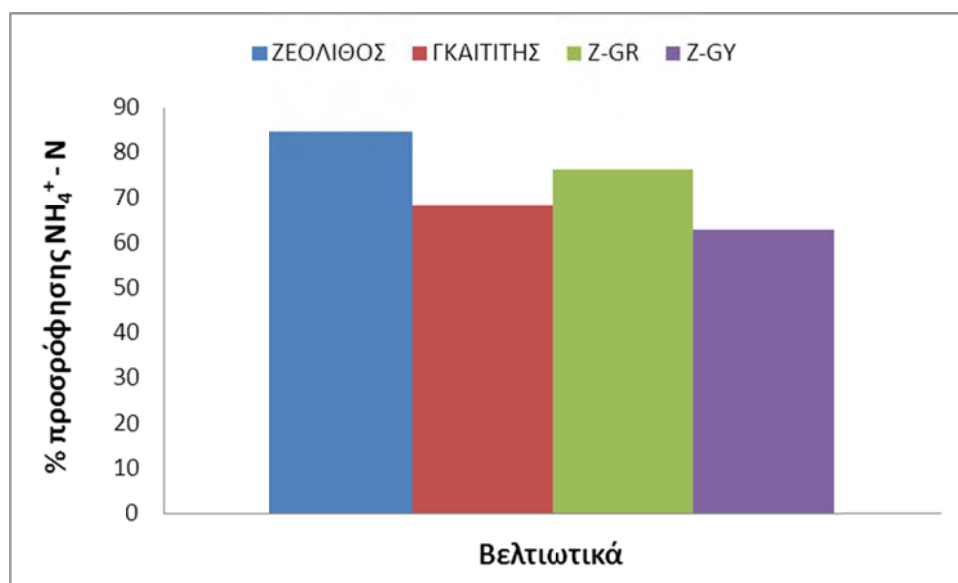
Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης (SD) η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών για τα μείγματα Z-B(3:1), Z-B(1:3) και το σύστημα Z-GR και η Langmuir για τον Z, B, G, το μείγμα Z-B(1:1) και το σύστημα Z-GY.

Πίνακας 8.4 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων.

Υλικά	Ισοηλεκτρικό σημείο υλικού	pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων
Z	6.8	8.77
B	8	8.90
G	9	9.41
Z-B(3:1)	8.7	9.50
Z-B(1:1)	8.8	9.81
Z-B(1:3)	8.9	8.26
Z-GR	8.54	8.60
Z-GY	9.19	8.40



Διάγραμμα 8.7: Το % ποσοστό προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1



Διάγραμμα 8.8: Το % ποσοστό προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY

Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του αμμωνιακού αζώτου από το Z ήταν αναμενόμενο, καθώς ο ζεόλιθος διαθέτει υψηλή ΙΑΚ ($235 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και επίσης κανάλια μέσα στα οποία εγκλωβίζονται τα αμμωνιακά ιόντα.

Η προσροφητική ικανότητα του G και των συστημάτων Z-GY και Z-GR (πίνακας 8.4) οφείλεται στο γεγονός ότι το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων είναι υψηλότερο από το ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να φέρουν αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια τους και επομένως να προσροφούν αμμωνιακά ιόντα.

Όσο αφορά τα μείγματα ζεόλιθου – μπεντονίτη η συμπεριφορά προσρόφησης τους ως προς τα αμμωνιακά ιόντα οφείλεται στην υψηλή ΙΑΚ και στην ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου και του μπεντονίτη, αντίστοιχα (Πίνακες 6.3, 6.4 και 6.5, κεφάλαιο 6).

Η χρησιμοποίηση του φυσικού ζεόλιθου για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων από υδατικά διαλύματα αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές και υποσχόμενες μεθόδους σε σύγκριση με τις άλλες βιολογικές ή χημικές διαδικασίες. (Wang *et al.*, 2006; Karadag *et al.*, 2006)

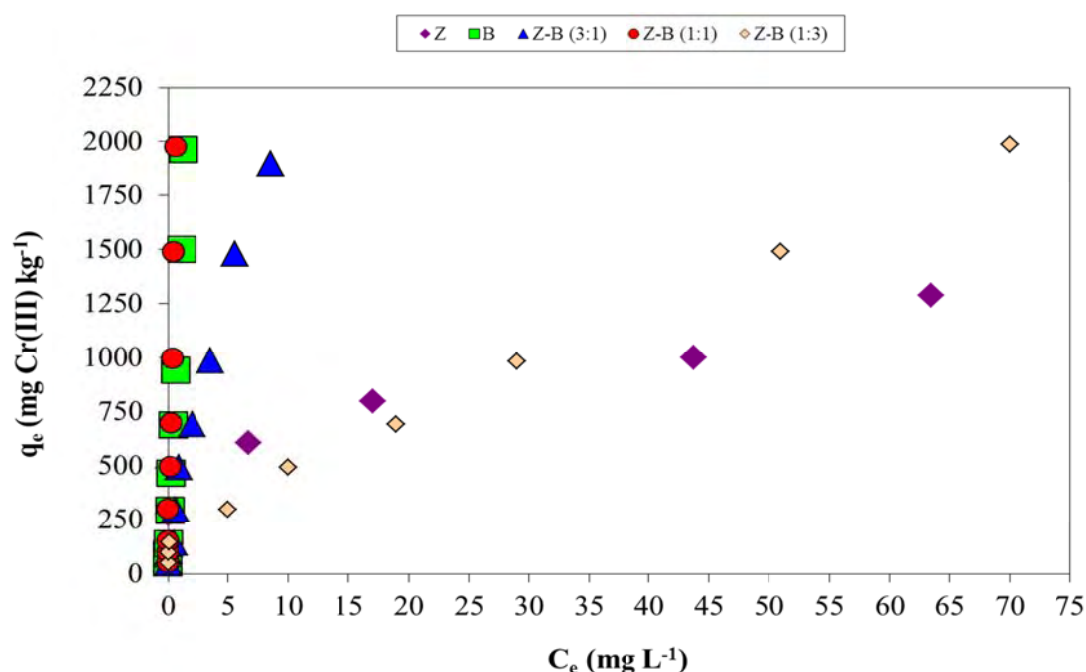
Στην βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις όπου μελετήθηκε η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τον ζεόλιθο. Συγκεκριμένα τα δεδομένα μας όσο αφορά την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τον ζεόλιθο συμφωνούν με τα ευρήματα των Malekian *et al.* (2011) οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση των αμμωνιακών

από φυσικούς ζεόλιθους, διαφορετικού μεγέθους κόκκων, στους οποίους είχαν προστεθεί ιόντα Na^+ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

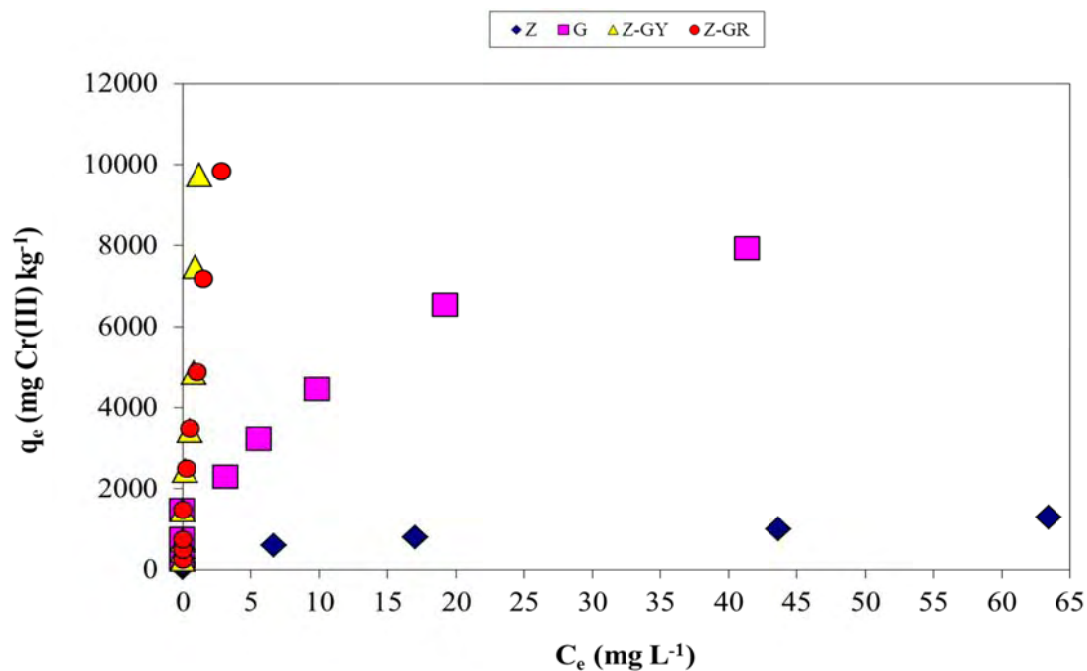
Οι Lebedynets *et al.* (2004) και Karadag *et al.* (2006) αναφέρουν ότι η μέγιστη προσρόφηση αμμωνιακών από τον κλινοπιλόλιθο Καρπαθίων και τον φυσικό κλινοπιλόλιθο της Τουρκίας είναι αντίστοιχα 11.5 mg g^{-1} και 8.125 mg g^{-1} στους 25°C . Σε αντίθεση τα δικά μας πειραματικά δεδομένα έδειξαν μέγιστη προσρόφηση 50 mg g^{-1} , κάτι που εξηγείται από την υψηλή ΙΑΚ του υλικού μας.

Οι Rozic *et al.* (2000) χρησιμοποιώντας κλινοπιλόλιθο από την Κροατία διαπίστωσαν ότι η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του φυσικού ζεόλιθου για το αμμωνιακό άζωτο πραγματοποιήθηκε στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Καθώς αυξάνονταν η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου μειώνονταν η προσροφητική ικανότητα του κλινοπιλόλιθου.

8.1.3 Προσρόφηση ιόντων τρισθενούς χρωμίου από ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαιτίτη και συστήματα αυτών.



Διάγραμμα 8.9: Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg Cr(III) kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(III) L^{-1}).



Διάγραμμα 8.10: Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαιτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. ($\text{mg Cr(III) kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg C (III) L^{-1}).

Από τα διαγράμματα 8.9 και 8.10 προκύπτει ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης ισορροπίας αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Η σειρά προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα τους ακολουθεί την σειρά: $\text{Z-B(1:1)} > \text{B} > \text{Z-B(3:1)} > \text{Z-B(1:3)} > \text{Z}$. Ενώ η προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο, τον γκαιτίτη και τους τροποποιημένους ζεόλιθους ακολουθεί την σειρά: $\text{Z-GY} > \text{Z-GR} > \text{G} > \text{Z}$.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8.5 η τιμή R_L της Langmuir βρέθηκε μικρότερη της μονάδας για όλες τις τιμές προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά προσρόφησης που σημαίνει ότι η Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Πίνακας 8.5 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{\max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R^2_L) και της Freundlich (R^2_F) και ο συντελεστής μαθηματικής ισορροπίας (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F).

Σταθερές Langmuir							Σταθερές Freundlich			
Μέσο προσρόφησης	Θερμοκρασία	q_{\max}	K_L	R^2_L	R_L	SD_L	1/n	K_F	R^2_F	SD_F
	°C	mg g ⁻¹	L mg ⁻¹					L mg ⁻¹		
Z	25	1.43	0.0778	0.9602	0.0991	0.0590	0.3124	330.67	0.9695	0.0130
B	25	10.0	0.1667	0.9389	0.1854	0.0114	0.9541	1380.70	0.998	0.0403
G	25	10.0	0.1	0.9972	0.1155	0.0860	0.4962	1362.70	0.9776	0.0992
Z-B(3:1)	25	5.0	0.0667	0.8382	0.1891	0.0450	0.8968	312.40	0.9867	0.0617
Z-B(1:1)	25	10.0	0.2	0.83	0.0574	0.0689	0.9031	2214.62	0.9556	0.0490
Z-B(1:3)	25	3.33	0.0176	0.9342	0.0349	0.0001	0.8794	2136.00	0.9983	0.0017
Z-GR	25	166.7	0.6	0.945	0.0182	0.1232	0.6153	5239.62	0.9916	0.0741
Z-GY	25	166.7	0.8571	0.935	0.0159	0.1233	0.163	1084.68	0.9943	0.0905

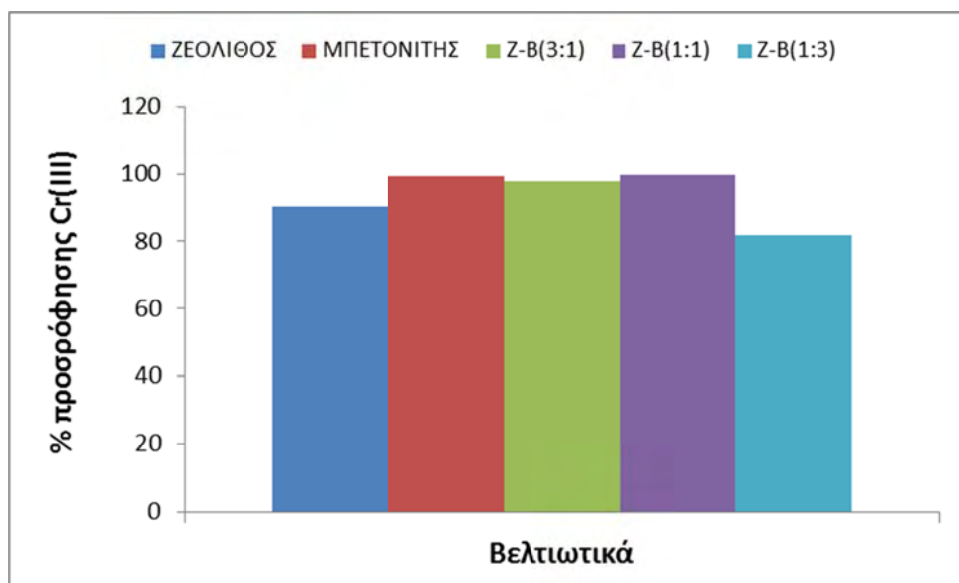
Από την σύγκριση των τιμών R^2 της Langmuir και Freundlich προκύπτει ότι η προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν εκτός του G έχουν καλύτερη προσαρμογή στην Freundlich από ότι στην Langmuir.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι τιμές του n είναι μεγαλύτερες του 1 που σημαίνει ότι ευνοείται η «ρόφηση». Επομένως τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν είχαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα στα ιόντα τρισθενούς χρωμίου.

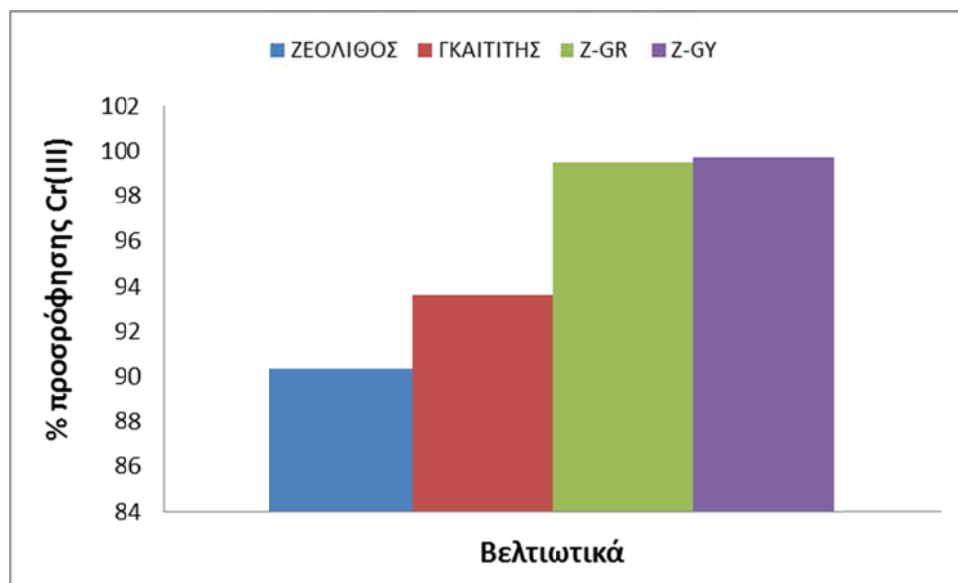
Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης (SD) η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο, το μείγμα Z-B(1:1) και τα συστήματα Z-GY και Z-GR και η Langmuir για τον B, G και τα μείγματα Z-B(3:1) και Z-B(1:3).

Πίνακας 8.6 Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου

Υλικά	Ισοηλεκτρικό σημείο υλικού	pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου
Z	6.8	8.02
B	8	9.72
G	9	9.66
Z-B(3:1)	8.7	8.42
Z-B(1:1)	8.8	8.55
Z-B(1:3)	8.9	9.41
Z-GR	8.54	9.78
Z-GY	9.19	9.50



Διάγραμμα 8.11: Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1



Διάγραμμα 8.12: Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY

Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 81.9% έως 99.8%.

Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και για τον λόγο αυτό το % ποσοστό προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου ήταν μεγάλο. Η μικρή διαφορά προσρόφησης μεταξύ των υλικών οφείλεται στην διαφορά της ΙΑΚ και της ειδικής επιφάνειας (Πίνακες 6.3, 6.4, 6.5 και 6.6, Κεφάλαιο 6).

Το μεγάλο ποσοστό προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το Ζ ήταν αναμενόμενο, καθώς ο ζεόλιθος διαθέτει υψηλή ΙΑΚ ($235 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και επίσης κανάλια μέσα στα οποία εγκλωβίζονται τα αμμωνιακά ιόντα.

Η ρύπανση των νερών από βαρέα μέταλλα τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει πολλούς επιστήμονες στην έρευνα τρόπων αντιμετώπισης του προβλήματος. Η χρήση του ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους (Kesraouiouki, 1994; Kallo, 2001).

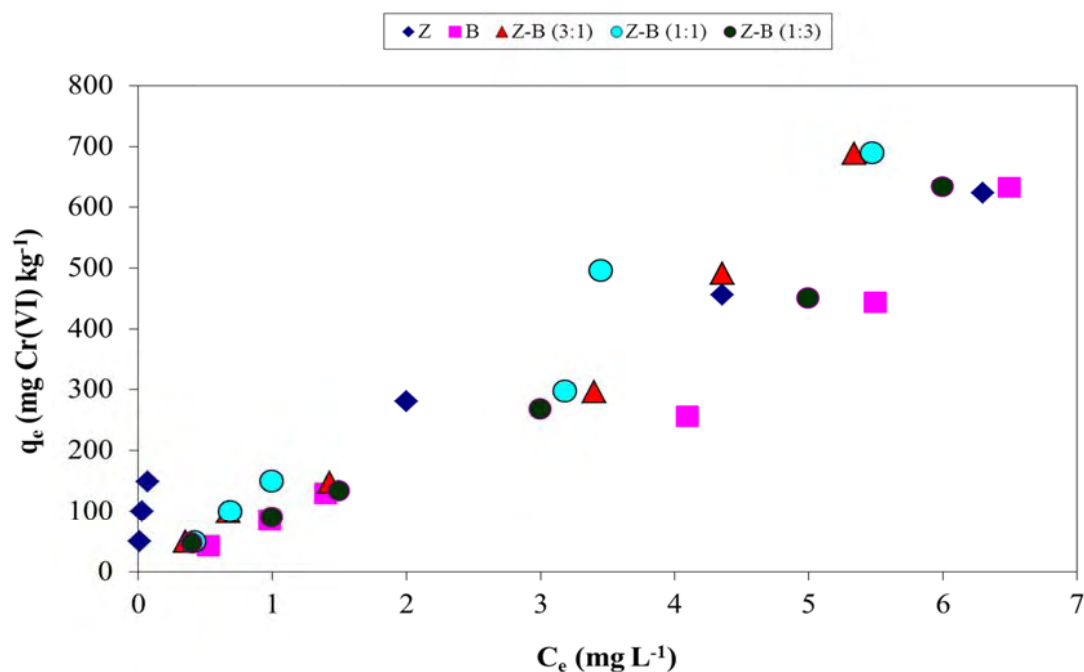
Οι Alvarez-Ayuso *et al.* (2003) σύγκριναν την προσροφητική συμπεριφορά ενός φυσικού και ενός τροποποιημένου ζεόλιθου. Βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού ζεόλιθου ως προς το τρισθενές χρώμιο είναι 4.1 mg g^{-1} . Οι Bailey *et al.* (1999) αναφέρουν ότι η μέγιστη προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο είναι 26 mg g^{-1} . Τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας έδειξαν μέγιστη προσρόφηση φυσικού ζεόλιθου 14.3 mg g^{-1} και του τροποποιημένου (Z-

GRκαι Z-GY) 166 mg g^{-1} . Οι Basaldella *et al.* (2007) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο ζεόλιθο (NaA) σε δύο διαφορετικές αναλογίες (1 και 3 g) και σε διαφορετικά pH. Βρήκαν ότι σε χαμηλό pH η πρόσληψη του τρισθενούς χρωμίου (42 mg kg^{-1}) από τον ζεόλιθο ήταν γρηγορότερη και πιο αποτελεσματική σε μεγάλες ποσότητες ζεόλιθου. Επίσης η αύξηση του pH πάνω από 6 βρήκαν ότι προκάλεσε μείωση στην προσρόφηση του χρωμίου από τον ζεόλιθο.

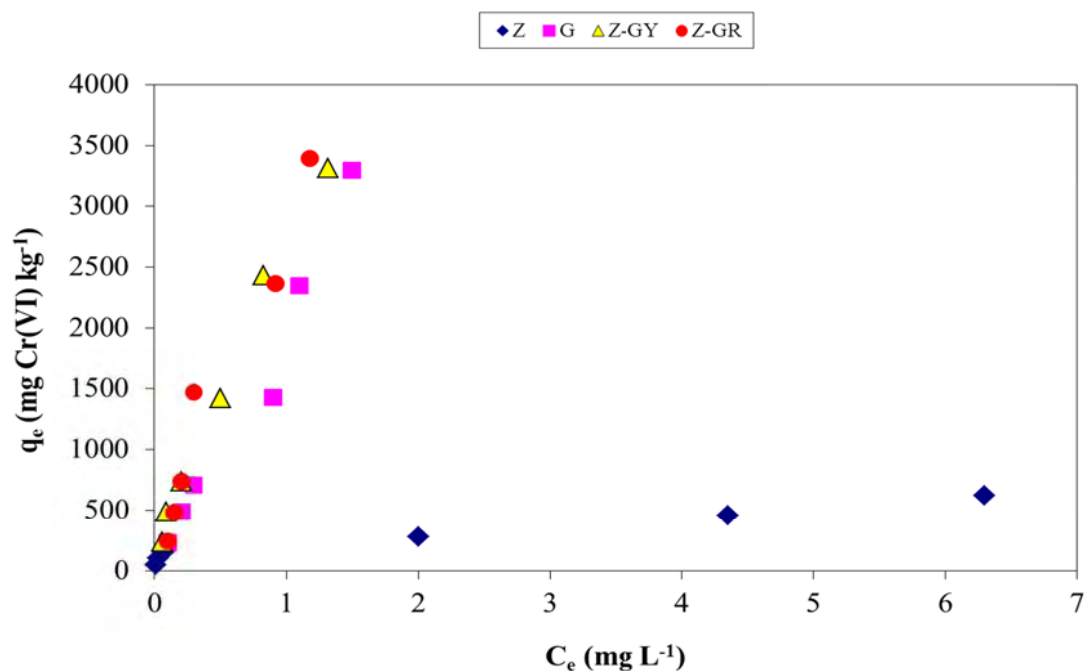
Ο μπεντονίτης, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, θεωρείται από τα πιο καλά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Ayala *et al.* 2008). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα βάρους και από υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Jiang *et al.* 2001). Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από μπεντονίτη. Οι Chakir *et al.* (2002) χρησιμοποίησαν φυσικό μπεντονίτη από το Μαρόκο και βρήκαν ότι η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη ήταν πολύ γρήγορη, η προσροφητική ικανότητα του υλικού αυξήθηκε με την αύξηση του pH και τέλος ότι η προσρόφηση του χρωμίου έφτασε το 96%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαφόρων πειραμάτων η μέγιστη προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον φυσικό μπεντονίτη έχει βρεθεί ότι είναι 4.68 mg g^{-1} (Chen *et al.* 2012) και 49.75 mg g^{-1} (Tahir and Naseem, 2007). Τα δεδομένα της παρούσης εργασίας έδειξαν μέγιστη προσροφητική ικανότητα 100 mg g^{-1} . Οι Volzone and Garrido (2008) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο μπεντονίτη για να μελετήσουν την αποδοτικότητα προσρόφησης του και βρήκαν μια μέγιστη προσρόφηση 24 mg g^{-1} .

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο γκαϊτίτης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Benjamin, 1996). Τα στοιχεία που έχουν κυρίως μελετηθεί ως προς την απομάκρυνση τους με την χρήση του γκαϊτίτη είναι ο Pb (Kovacevic *et al.* 2000), το Cd (Salami and Adecola, 2002) As (Mamindy-Pajany *et al.* 2009) και ο Zn (Abdel-Samad and Watson, 1998).

8.1.4 Προσρόφηση ιόντων εξασθενούς χρωμίου από ζεόλιθο, μπεντονίτη, γκαϊτίτη και συστήματα αυτών.



Διάγραμμα 8.13: Η προσρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 (mg Cr(VI) kg^{-1}) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr(VI) L^{-1}).



Διάγραμμα 8.14: Η προσρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα Z-GR και το σύστημα Z-GY. (mgCr(VI) kg^{-1}) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mgCr(VI) L^{-1}).

Από τα διαγράμματα 8.13 και 8.14 προκύπτει ότι αυξανόμενη της συγκέντρωσης ισορροπίας αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Η σειρά προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα τους ακολουθεί την σειρά: Z-B(1:1) > Z-B(3:1) > Z-B(1:3) > B > Z. Ενώ η προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο, τον γκαιτίτη και τους τροποποιημένους ζεόλιθους ακολουθεί την σειρά: Z-GR > Z-GY > G > Z.

Πίνακας 8.7 Οι τιμές της σταθεράς Freundlich (K_F), η μέγιστη προσρόφηση του μονομοριακού στρώματος (q_{\max}), οι σταθερές της Freundlich (K_F) και (n), ο συντελεστής συσχέτισης της Langmuir (R_L^2) και της Freundlich (R_F^2) και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της Langmuir (SD_L) και της Freundlich (SD_F).

Σταθερές Langmuir							Σταθερές Freundlich			
Μέσο προσρόφησης	Θερμοκρασία	Q_{\max}	K_L	R_L^2	R_L	SD_L	1/n	K_F	R_F^2	SD_F
	$^{\circ}\text{C}$	mg g^{-1}	L mg^{-1}					L mg^{-1}		
Z	25	0.67	0.7000	0.8274	0.0442	0.18	0.2895	288.21	0.9007	0.0093
B	25	0.625	0.8000	0.8333	0.2750	0.0916	0.9673	85.21	0.9198	0.0086
G	25	3.3	0.7500	0.9271	0.5192	0.005	0.8162	1679.96	0.9791	0.0047
Z-B(3:1)	25	0.625	0.1846	0.8995	0.7966	0.0803	0.7579	118.81	0.9891	0.0040
Z-B(1:1)	25	0.83	0.1765	0.626	0.8034	0.0013	0.8541	122.24	0.9459	0.0023
Z-B(1:3)	25	1.43	0.0729	0.406	0.9047	0.0004	0.8751	96.34	0.9914	0.0004
Z-GR	25	10.0	0.5000	0.6643	0.3698	0.0129	0.7415	2851.02	0.9261	0.0287
Z-GY	25	10.0	0.5000	0.9991	0.4698	0.0174	0.8575	2764.39	0.9981	0.0029

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8.7 η τιμή R_L της Langmuir είναι μικρότερη της μονάδας για όλες τις τιμές προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά προσρόφησης που σημαίνει ότι η Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

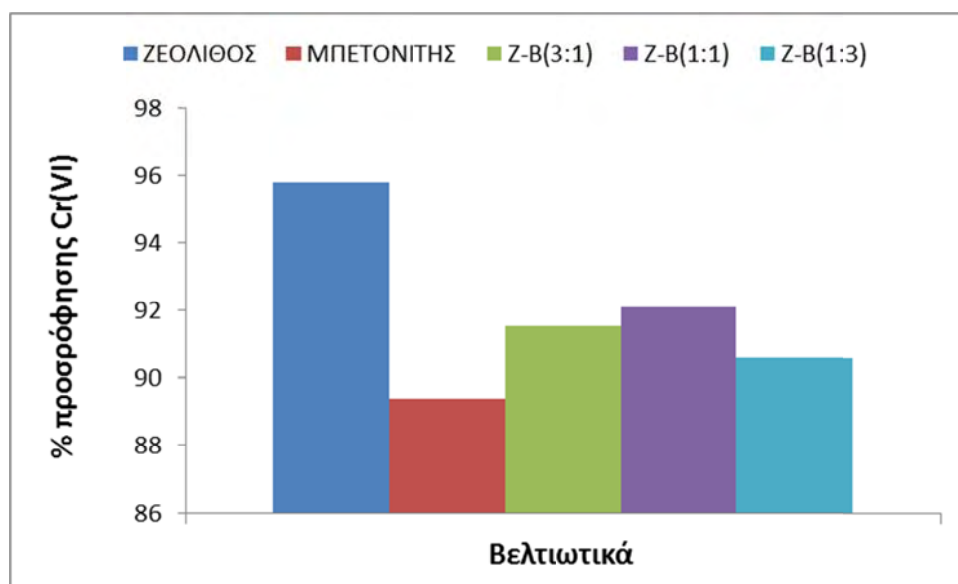
Από την σύγκριση των τιμών R^2 της Langmuir και Freundlich προκύπτει ότι η προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν εκτός του Z - GY έχουν καλύτερη προσαρμογή στην Freundlich από ότι στην Langmuir.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι τιμές του n είναι μεγαλύτερες του 1 που σημαίνει ότι ευνοείται η «ρόφηση». Επομένως τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν είχαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα στα ιόντα εξασθενούς χρωμίου.

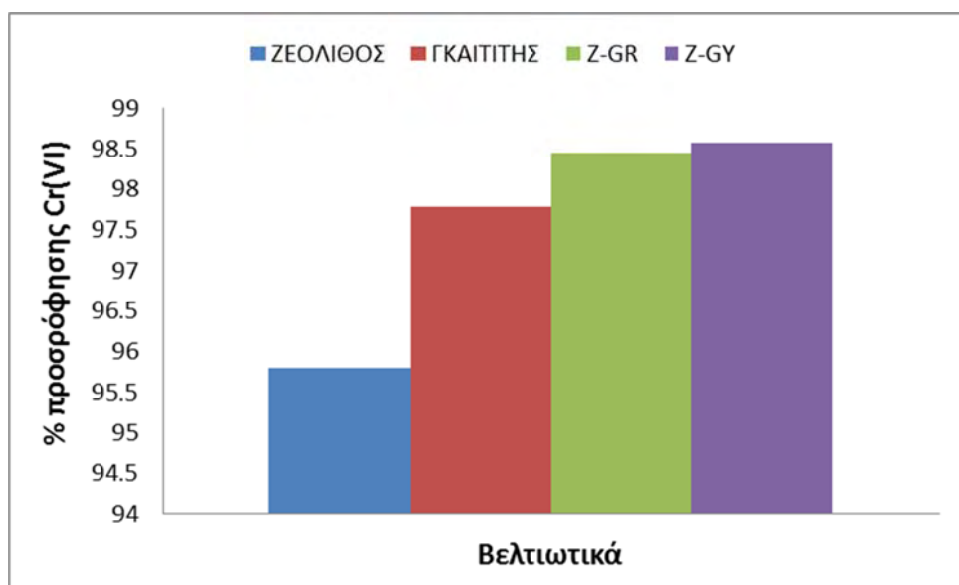
Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης (SD) η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τον Ζ, Β, Γ, τα μείγματα Ζ-Β(3:1), Ζ-Β(1:3) και το σύστημα Ζ-ΓΥ και η Langmuir για το μείγμα Ζ-Β(1:1) και το σύστημα Ζ-ΓΡ.

Πίνακας 8.8: Το Ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών και το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου

Υλικά	Ισοηλεκτρικό σημείο υλικού	pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου
Z	6.8	3.5
B	8	6.5
G	9	3.6
Z-B(3:1)	8.7	4.2
Z-B(1:1)	8.8	5.6
Z-B(1:3)	8.9	6.3
Z-GR	8.54	4.2
Z-GY	9.19	5.1



Διάγραμμα 8.15: Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μείγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1



Διάγραμμα 8.16: Το % ποσοστό προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 8.15 και 8.16 όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μεγάλο % ποσοστό προσρόφησης ιόντων εξασθενούς χρωμίου (κυμάνθηκε από 89.4% έως 98.6%). Το ισοηλεκτρικό σημείο των υλικών (πίνακας 8.8) είναι υψηλότερο από το pH των διαλυμάτων στην ισορροπία μετά την προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να φέρουν θετικό φορτίο στην επιφάνεια τους και επομένως να μπορούν προσροφούν ιόντα εξασθενούς χρωμίου.

Αρκετοί ερευνητές θεωρούν ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου είναι απαραίτητη (Zeng *et al.* 2010). Με την παρούσα εργασία διαπιστώθηκε ότι ο φυσικός ζεόλιθος (κλινοπιλόλιθος) είχε μέγιστη τιμή προσρόφησης 0.67 mg g^{-1} και ο τροποποιημένος (Z-GR και Z-GY) 10 mg g^{-1} αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Zeng *et al.* 2010 οι οποίοι και αυτοί τροποποίησαν έναν φυσικό ζεόλιθο από την Κορέα διαπίστωσαν ότι ο τροποποιημένος είχε υψηλότερη μέγιστη προσρόφηση από τον φυσικό (2.82 και 0.92 mg g^{-1}), αντίστοιχα.

Αντίθετα οι Santiago *et al.* (1992) αναφέρουν ότι ο φυσικός ζεόλιθος είναι αναποτελεσματικός στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

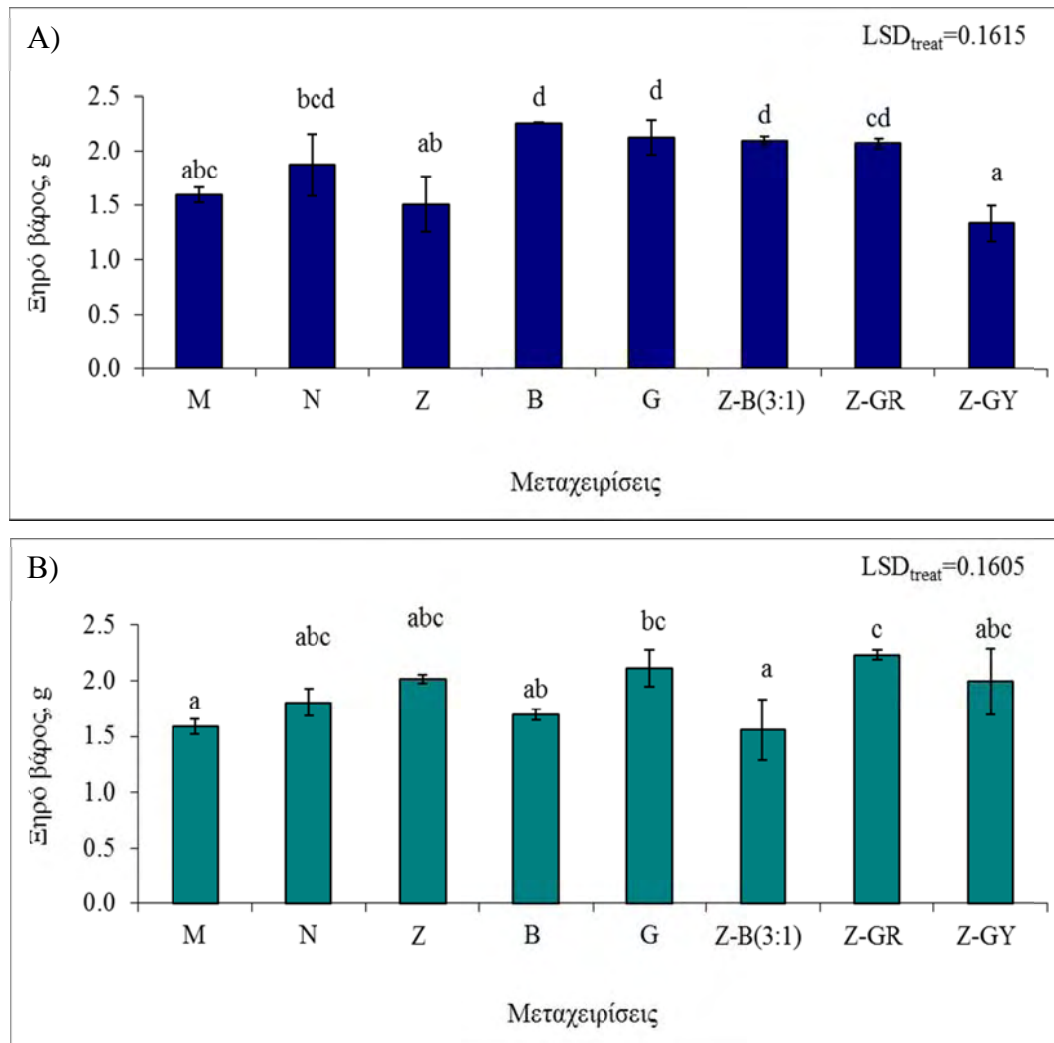
Όσο αφορά την χρήση του μπεντονίτη ως προσροφητικό μέσο σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η μέγιστη προσρόφηση του μπεντονίτη για το εξασθενές χρώμιο είναι 0.625 mg g^{-1} . Τα πειραματικά μας δεδομένα συμφωνούν με τους Khan *et al.* (1995) οι οποίοι αναφέρουν ότι η προσροφητική ικανότητα του φυσικού μπεντονίτη είναι περίπου 0.513 mg g^{-1} . Αντίθετα οι Cadena *et al.* (1990) βρήκαν

προσροφητική ικανότητα φυσικού μπεντονίτη $55 \text{ mg Cr(VI) g}^{-1}$ και τροποποιημένου $57 \text{ mg Cr(VI)g}^{-1}$.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο γκαιτίτης μπορεί να επιταχύνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Tzou *et al.*, 2003; Mytych *et al.*, 2005). Οι Wu *et al.* (2007) αναφέρουν ότι ο καθαρός γκαιτίτης έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με τον τροποποιημένο. Στην παρούσα εργασία διαπιστώθηκε ότι ο γκαιτίτης έχει μέγιστη προσρόφηση 3.33 mg g^{-1} .

8.2 Αποτελέσματα και συζήτηση του πρώτου κύκλου πειραμάτων στο θερμοκήπιο.

8.2.1 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σιταριού και του αραβοσίτου, της περιεκτικότητας του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος καθώς και του νιτρικού αζώτου στο φυτό.



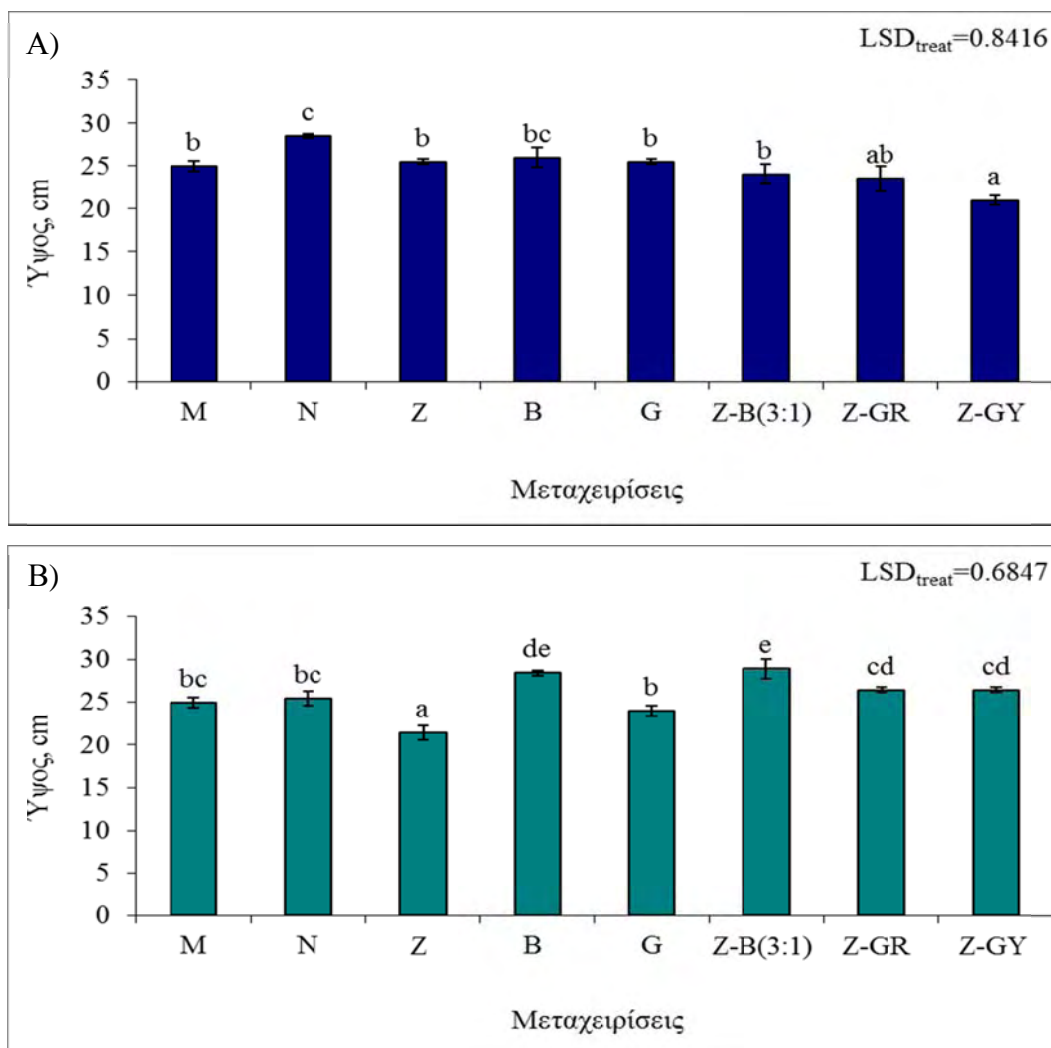
Διάγραμμα 8.17: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από τα διαγράμματα 8.17(A) και (B) προκύπτει ότι για την καλλιέργεια του σιταριού η προσθήκη και των δύο δόσεων αζώτου χωρίς την προσθήκη βελτιωτικού N δεν προκάλεσε στατιστικά σημαντική αύξηση στο ξηρό βάρος του φυτού σε σύγκριση με αυτήν του μάρτυρα M.

Από τα διαγράμματα 8.17(A) προκύπτει ότι στατιστικά σημαντική αύξηση στο ξηρό βάρος του φυτού σε σύγκριση με αυτή του μάρτυρα M προκάλεσε η προσθήκη

του μπεντονίτη ή γκαιτίτη ή του μείγματος Z-B(3:1) ή του συστήματος Z-GR αντίστοιχα. Σε σχέση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N η προσθήκη του συστήματος Z-GY προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση ενώ τα υπόλοιπα βελτιωτικά δεν επηρέασαν στατιστικά σημαντικά το ξηρό βάρος των φυτών.

Από τα διαγράμματα 8.17(B) προκύπτει ότι στατιστικά σημαντική αύξηση στο ξηρό βάρος του φυτού σε σύγκριση με αυτή του μάρτυρα M προκάλεσε η προσθήκη του γκαιτίτη ή του σύστημα Z-GR αντίστοιχα. Σε σχέση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N κανένα από τα βελτιωτικά δεν επηρέασαν στατιστικά σημαντικά το ξηρό βάρος των φυτών.



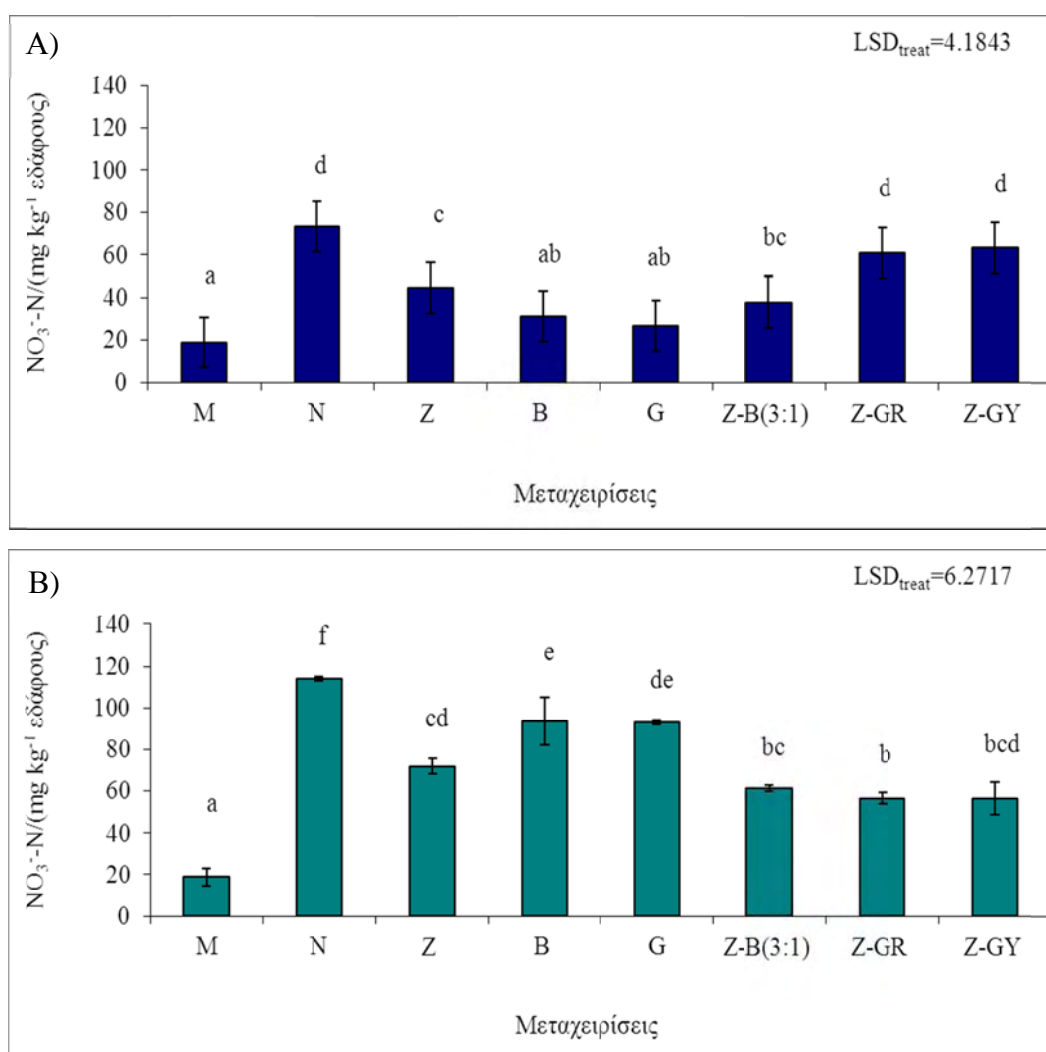
Διάγραμμα 8.18: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.18(A) και (B) προκύπτει ότι η προσθήκη της δόσης των 30 kg N/στρ. N προκάλεσε στατιστικά σημαντική αύξηση στο ύψος των φυτών ενώ η

προσθήκη της δόσης των 60 kg N/στρ. N δεν προκάλεσε στατιστικά σημαντική αύξηση στο ύψος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα M.

Από το διάγραμμα 8.18(A) προκύπτει ότι σε σχέση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N η προσθήκη του ζεόλιθου ή γκαϊτίτη ή του μείγματος Z-B(3:1) ή των συστημάτων Z-GR και Z-GY προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση στο ξηρό βάρος των φυτών.

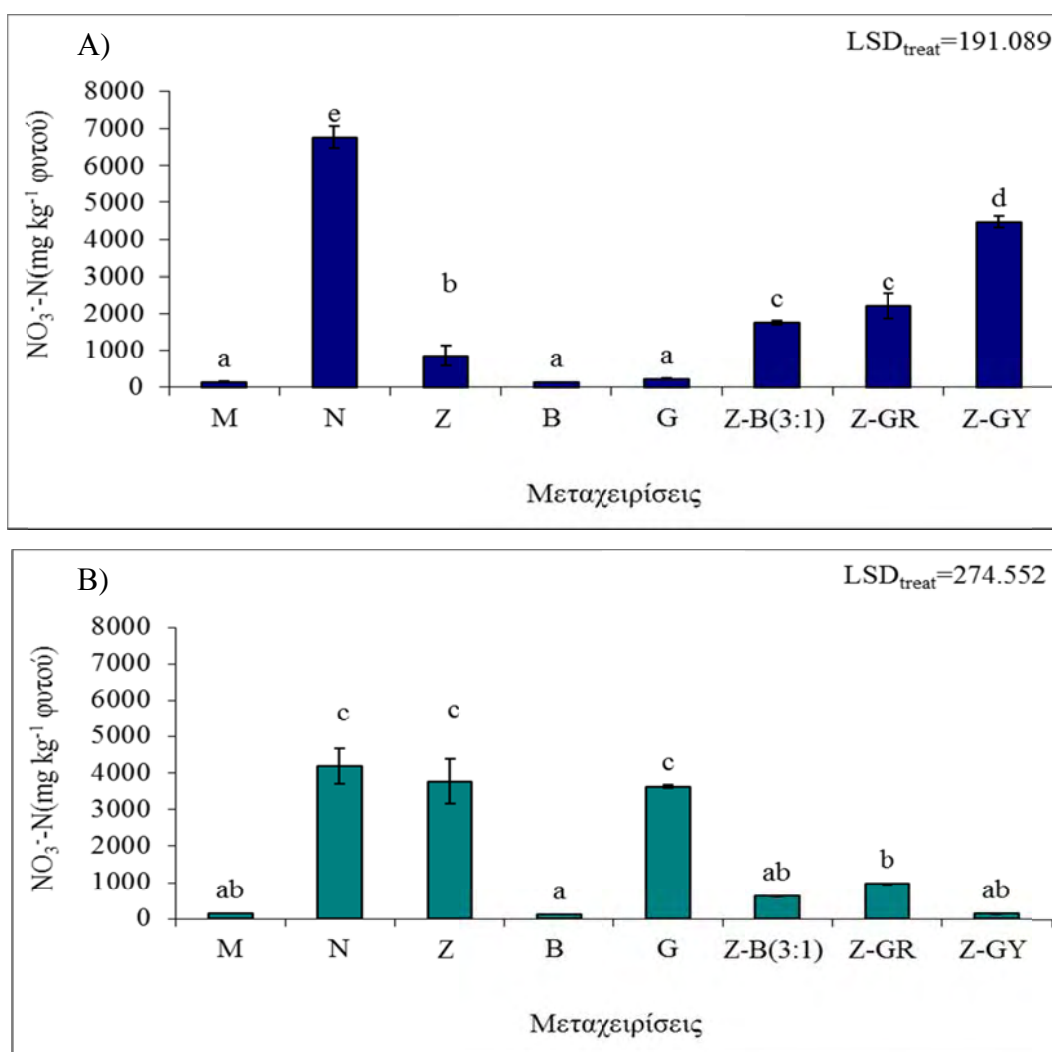
Από το διάγραμμα 8.18(B) προκύπτει σε σχέση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N τα βελτιωτικά που αύξησαν στατιστικά σημαντικά το ξηρό βάρος των φυτών ήταν ο μπεντονίτης και το μείγμα Z-B(3:1).



Διάγραμμα 8.19: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.19(A) προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε άζωτο και βελτιωτικά ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης, ο γκαιτίτης και το μείγμα Z-B(3:1) βοήθησαν στατιστικά σημαντικά στην μείωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο άζωτο N.

Από το διάγραμμα 8.19(B) προκύπτει ότι όλα τα βελτιωτικά επέφεραν στατιστικά σημαντική μείωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο άζωτο N.

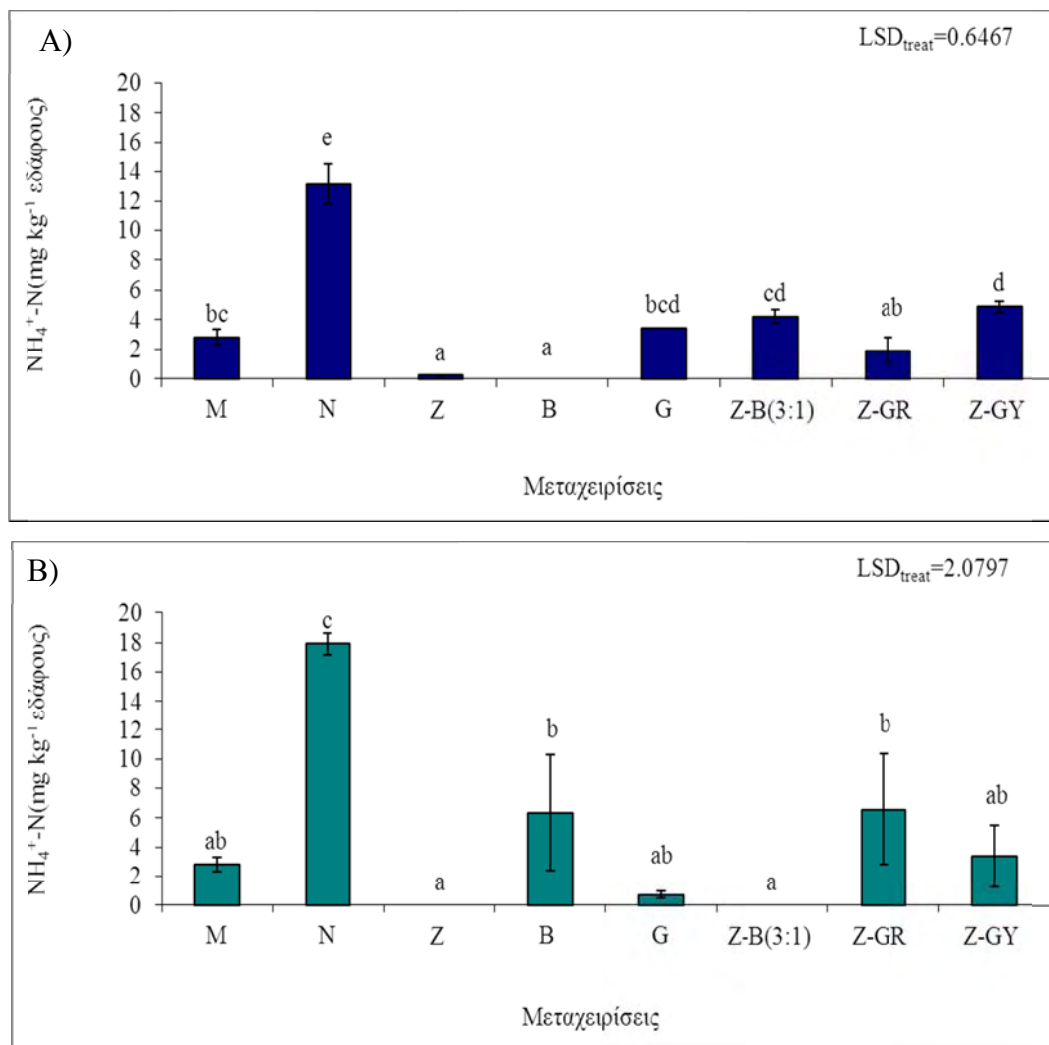


Διάγραμμα 8.20: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.20(A) προκύπτει ότι όλα τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν επέφεραν στατιστικά σημαντική μείωση στην συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό σε σύγκριση με το μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο

άζωτο N. Ειδικά ο μπεντονίτης και ο γκαιτίτης μείωσαν το νιτρικό άζωτο στα φυτά στα επίπεδα του μάρτυρα στον οποίο δεν προστέθηκε άζωτο M.

Από το διάγραμμα 8.20(B) προκύπτει ότι από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ο μπεντονίτης, το μείγμα Z-B(3:1) και τα συστήματα Z-GY και Z-GR μείωσαν στατιστικά σημαντικά την συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στα φυτά σε σχέση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N.



Διάγραμμα 8.21: Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Τα διάγραμμα 8.21(A) και (B) δείχνουν ότι η χρήση των βελτιωτικών μείωσε στατιστικά σημαντικά την περιεκτικότητα του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος.

Στην δόση των 30 kg N/στρ. η σειρά μείωσης του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος είναι B>Z>Z-GR>G>Z-B(3:1)>Z-GY ενώ στην δόση των 60 kg N/στρ. η

σειρά μείωσης του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος είναι Z= Z-B(3:1)>G>Z-GY> B >Z-GR.

Πίνακας 8.9: % ποσοστό μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια σιταριού από την επίδραση του βελτιωτικού στο έδαφος και στο φυτό στην δόση 30 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	40	87
B	57	98
G	63	97
Z-B(3:1)	48	74
Z-GR	17	67
Z-RY	14	34

Από τον πίνακα 8.9 προκύπτει το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 14% έως 63% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 34% έως 98%.

Πίνακας 8.10: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια σιταριού από την επίδραση του βελτιωτικού στο έδαφος και στο φυτό στην δόση 60 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	37	10
B	18	97
G	18	13
Z-B(3:1)	46	85
Z-GR	50	77
Z-RY	50	97

Από τον πίνακα 8.10 προκύπτει το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 18% έως 50% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 10% έως 97%.

Πίνακας 8.11: Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σιταριού, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο έδαφος και στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N

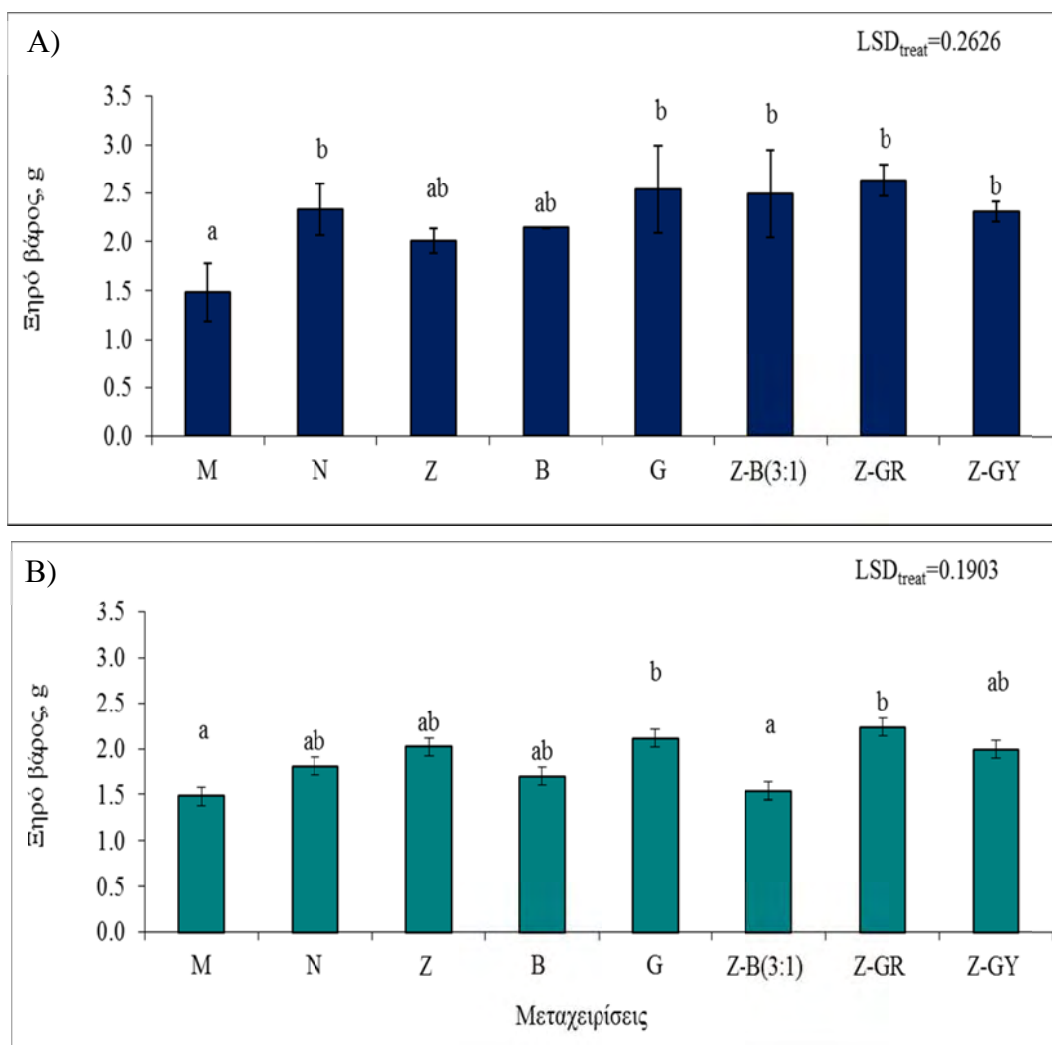
ΣΙΤΑΡΙ												
	30 kg N / στρ.						60 kg N / στρ.					
	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0
ΥΨΟΣ	-	0	-	-	-	-	-	+	0	+	0	0
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ εδάφους	-	-	-	-	0	0	-	-	-	-	-	-
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ φυτού	-	-	-	-	-	-	0	-	0	-	-	-
mg NH₄⁺ - N kg⁻¹ εδάφους	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

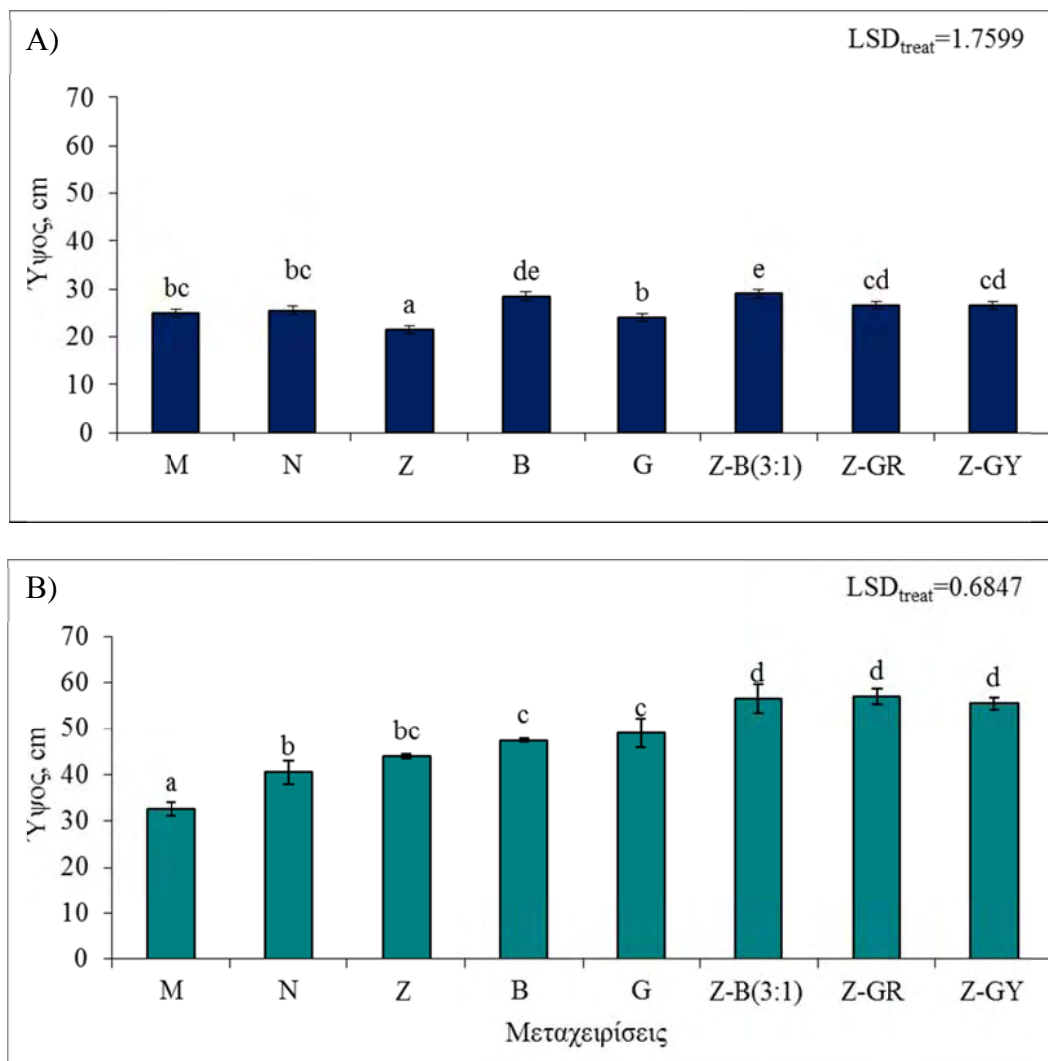
0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.11 φαίνονται οι γενικές τάσεις της αζωτούχο λίπανσης και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο (N), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.



Διάγραμμα 8.22: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του αραβοσίτου (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.

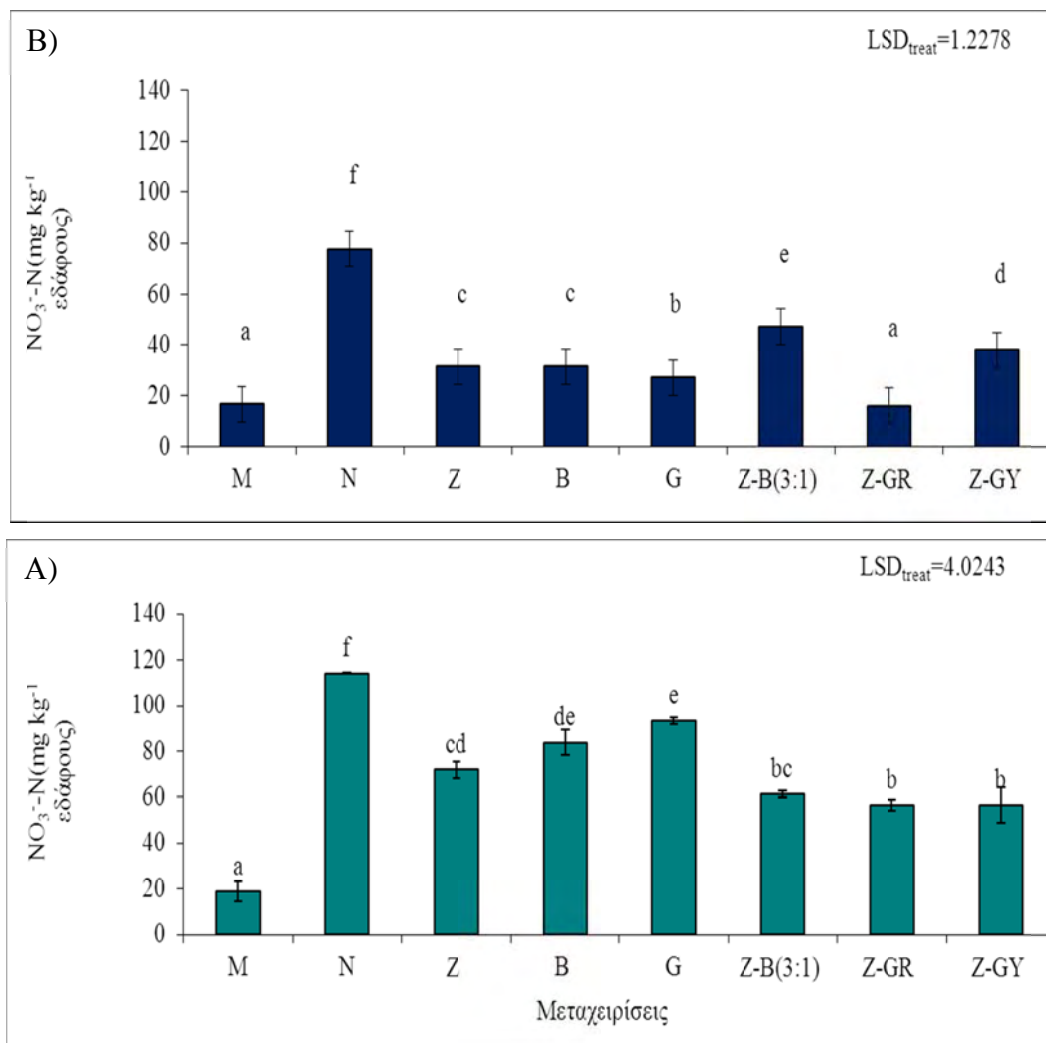
Όσο αφορά τον αραβόσιτο από το διάγραμμα 8.22(A) και (B) προκύπτει ότι η προσθήκη όλων των βελτιωτικών δεν επέδρασαν στατιστικά σημαντικά στο ξηρό βάρος του αραβοσίτου σε σύγκριση με το φυτό του μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N



Διάγραμμα 8.23: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του αραβοσίτου (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.

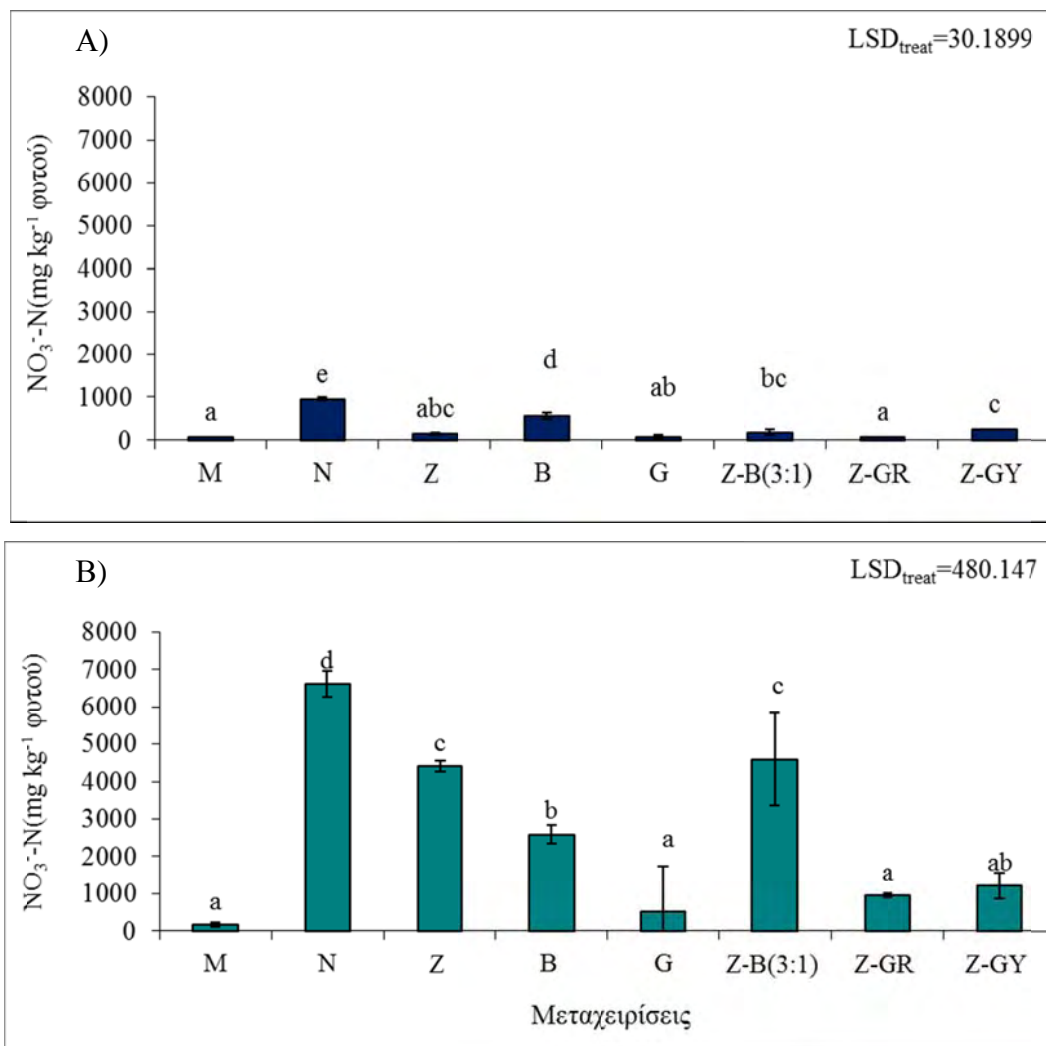
Από το διάγραμμα 8.23(A) προκύπτει ότι το μείγμα Z-B (3:1) και ο μπεντονίτης αύξησαν στατιστικά σημαντικά το ύψος των φυτών σε σύγκριση με τους μάρτυρα (M, N).

Από το διάγραμμα 8.23(B) προκύπτει ότι η χρήση των βελτιωτικών στη δόση των 80 kg N/στρ. είχε στατιστικά μεγάλη επίδραση στην αύξηση του ύψους των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα M. Επίσης σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N όλα τα βελτιωτικά, εκτός από τον ζεόλιθο, επέφεραν στατιστικά σημαντική αύξηση στο ύψος των φυτών.



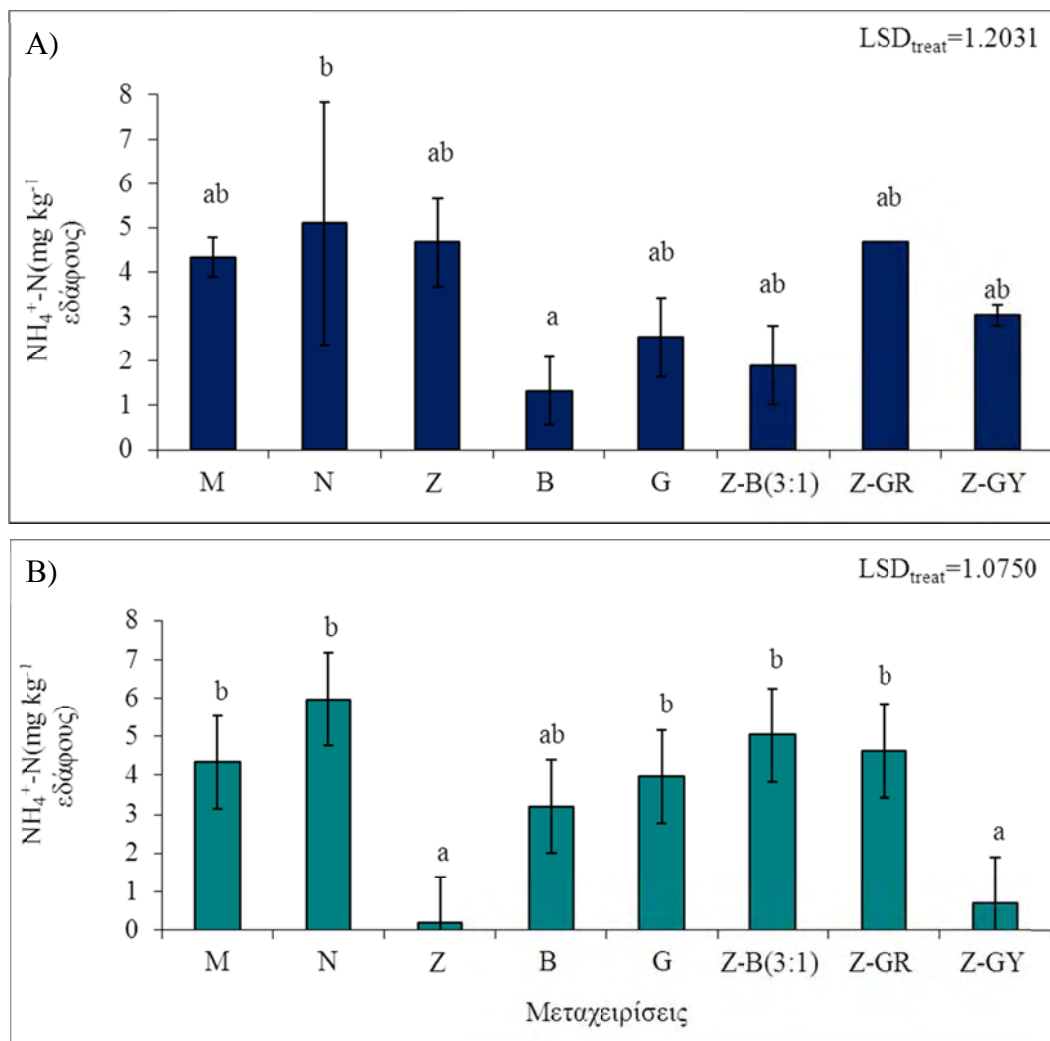
Διάγραμμα 8.24: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.

Από τα διαγράμματα 8.24(A) και (B) φαίνεται ότι στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε άζωτο και βελτιωτικά, τα χρησιμοποιηθέντα υλικά προκάλεσαν στατιστικά σημαντική μείωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο άζωτο N.



Διάγραμμα 8.25: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.

Από τα διαγράμματα 8.25(A) και (B) προκύπτει ότι όλα τα βελτιωτικά επέφεραν στατιστικά σημαντική μείωση στην συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στα φυτά σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο άζωτο N.



Διάγραμμα 8.26: Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια αραβόσιτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 40 kg N/στρ. και (B) 80 kg N/στρ.

Το διάγραμμα 8.26(A) δείχνει ότι η χρήση του μπεντονίτη μείωσε στατιστικά σημαντικά την περιεκτικότητα του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος.

Η σειρά μείωσης του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος είναι η ακόλουθη B > Z-B(3:1) > G > Z-GY > Z-GR > Z.

Η προσθήκη ζεόλιθου ή του συστήματος Z-GY (διάγραμμα 8.26(B)) είχε ως αποτέλεσμα την δραστική μείωση των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος μετά την καλλιέργεια αραβόσιτου.

Η σειρά μείωσης του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος είναι η ακόλουθη Z > Z-GY > B > G > Z-GR > Z-B(3:1).

Πίνακας 8.12: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του αραβοσίτου από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 40 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	60	83
B	60	42
G	65	92
Z-B(3:1)	39	80
Z-GR	79	92
Z-RY	51	74

Από τον πίνακα 8.12 προκύπτει ότι το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 39% έως 79% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 42% έως 92%.

Πίνακας 8.13: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του αραβοσίτου από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 80 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	38	33
B	27	61
G	19	92
Z-B(3:1)	48	30
Z-GR	52	86
Z-RY	52	82

Από τον πίνακα 8.13 προκύπτει ότι το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 19% έως 52% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 30% έως 92%.

Πίνακας 8.14 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του αραβοσίτου, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ												
	40 kg N / στρ.						80 kg N / στρ.					
	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΥΨΟΣ	-	+	0	+	0	0	0	+	+	+	+	+
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ εδάφους	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ φυτού	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mg NH₄⁺ - N kg⁻¹ εδάφους	0	-	0	0	0	0	-	0	0	0	0	-

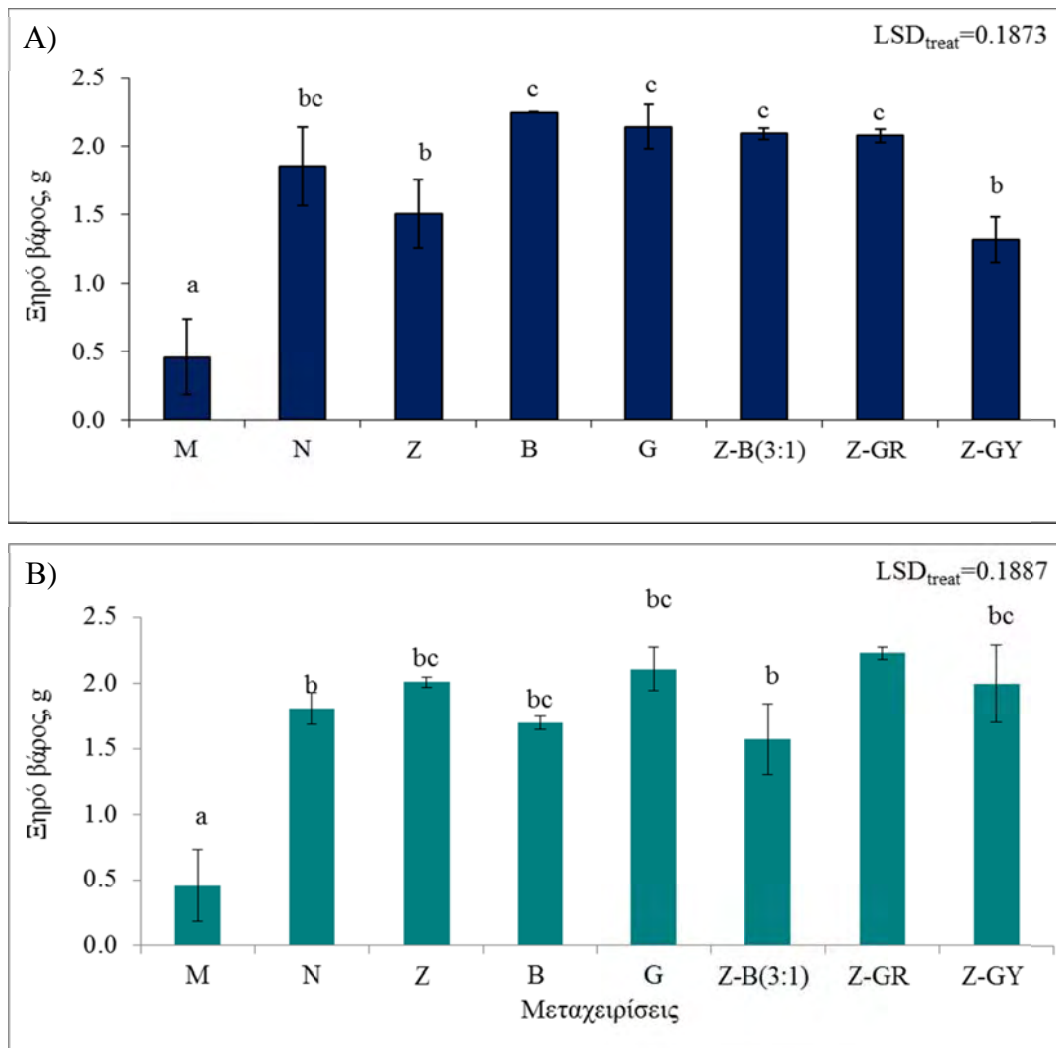
- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.14 φαίνονται οι γενικές τάσεις της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο (N), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

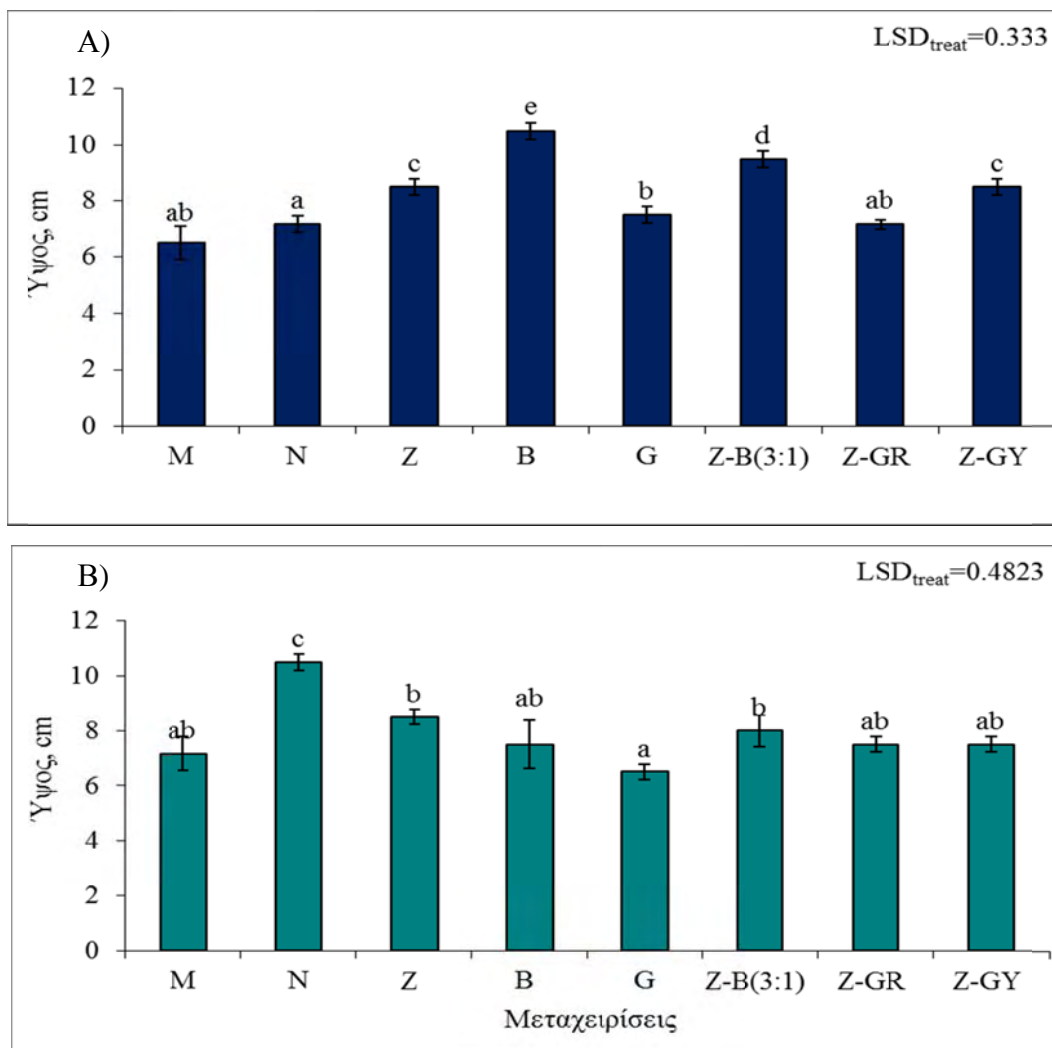
8.2.2 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σπανακιού, της περιεκτικότητας του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος καθώς και του νιτρικού αζώτου στο φυτό.



Διάγραμμα 8.27: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σπανακιού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από τα διαγράμματα 8.27(A) και (B) προκύπτει ότι όλα τα βελτιωτικά αύξησαν το ξηρό βάρος του σπανακιού σε σύγκριση με το φυτό του μάρτυρα M.

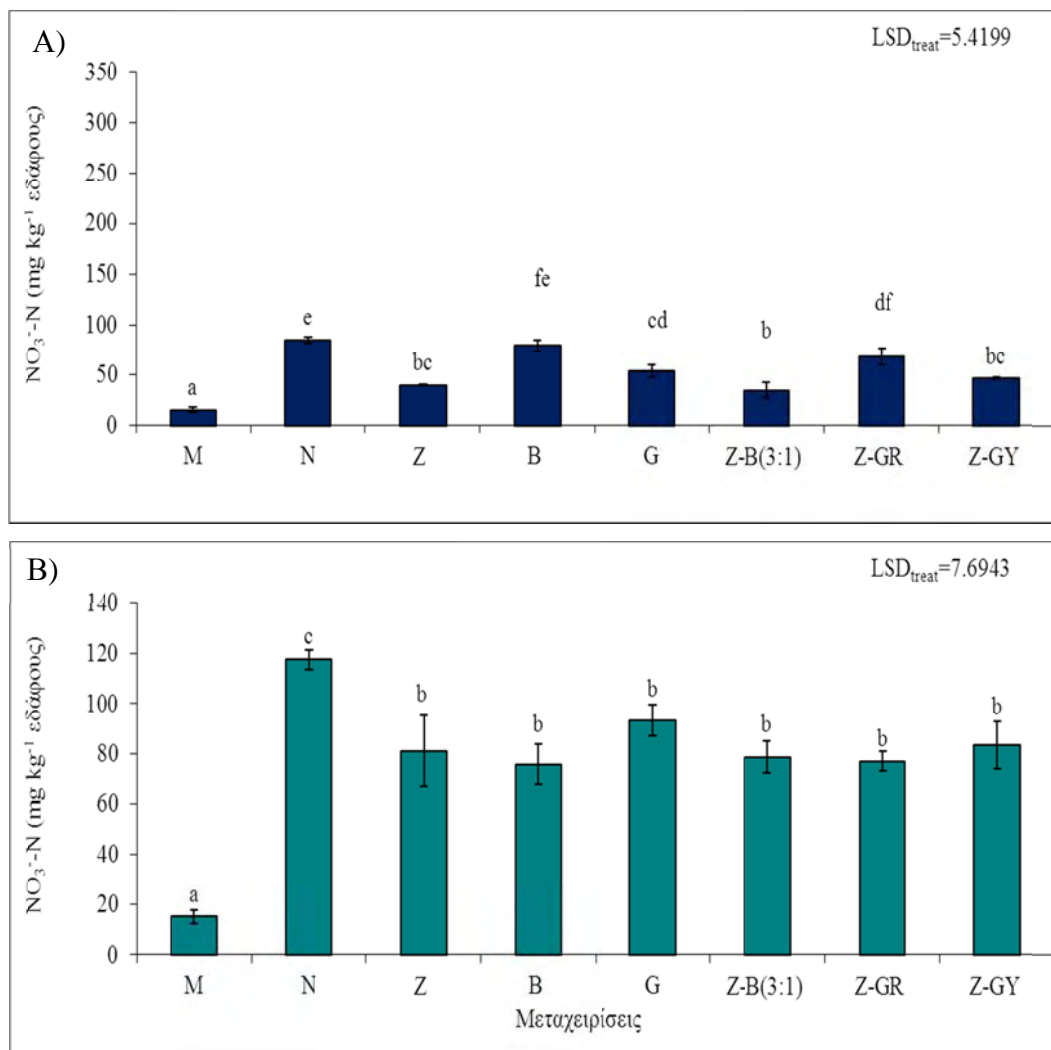
Σε σχέση με το μάρτυρα στο οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N τα βελτιωτικά δεν επέδρασαν στατιστικά σημαντικά στο ξηρό βάρος του σπανακιού.



Διάγραμμα 8.28: Η επίδραση του αζώτου και των βελτιωτικών στο ύψος του σπανακιού (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.28(A) προκύπτει ότι η προσθήκη των βελτιωτικών εκτός από το σύστημα Z-GR, αύξησαν στατιστικά σημαντικά το ύψος των φυτών του σπανακιού σε σύγκριση με το μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Η σειρά των βελτιωτικών σε σύγκριση με την αύξηση που προκάλεσαν είναι $B > Z-B(3:1) > Z > Z-GY > G > Z-GR$.

Από το διάγραμμα 8.28(B) προκύπτει ότι η χρήση όλων των βελτιωτικών στη δόση των 60 kg N/στρ. προκάλεσαν στατιστικά σημαντική μείωση στο ύψος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Η σειρά των βελτιωτικών σε σύγκριση με την μείωση που προκάλεσαν είναι $G > Z-GY = Z-GR = B > Z-B(3:1) > Z$.

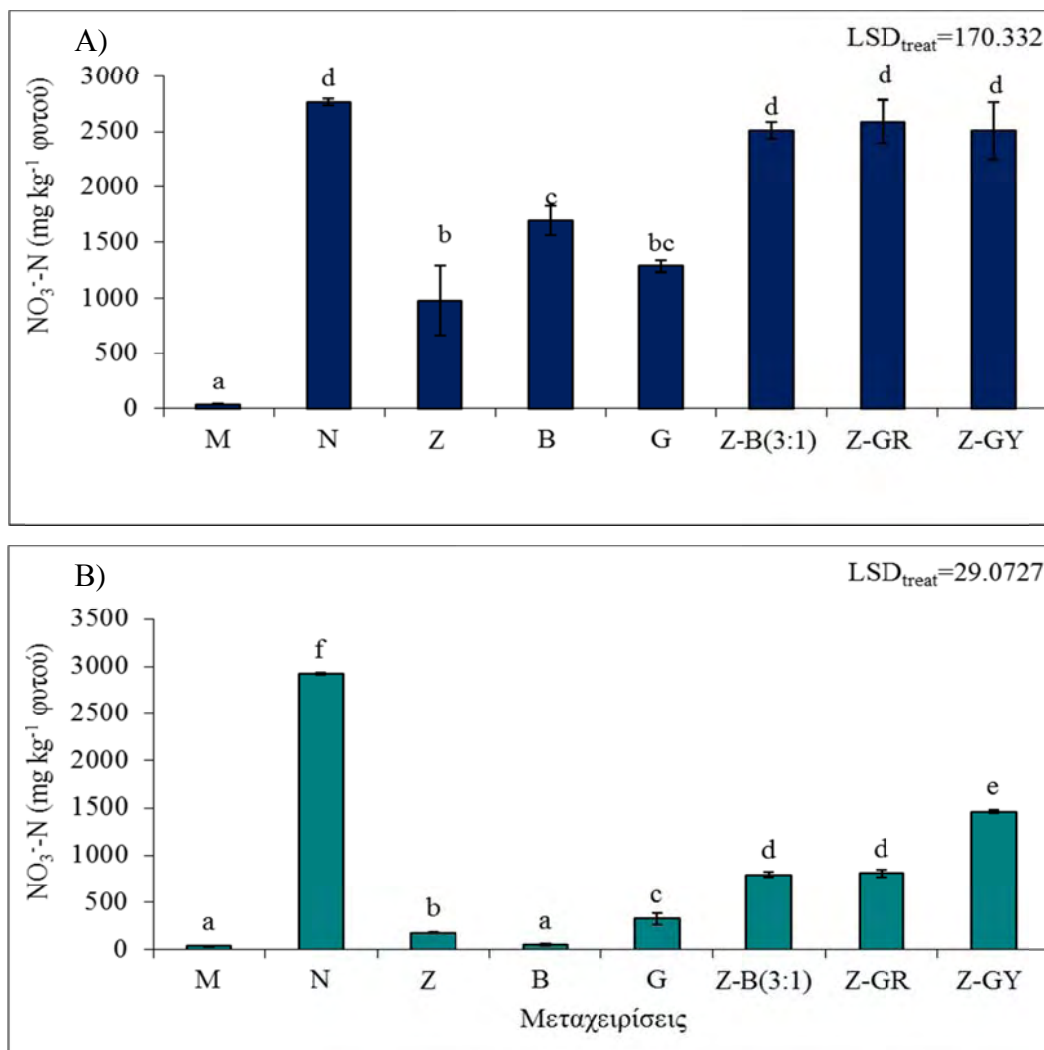


Διάγραμμα 8.29: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από τα διαγράμματα 8.29(A) φαίνεται ότι από τα βελτιωτικά που προστέθηκαν ο ζεόλιθος, ο γκαϊτίτης, το μείγμα Z-B(3:1) και τα συστήματα Z-GY και Z-GR βοήθησαν στατιστικά σημαντικά στην μείωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N.

Από τα διαγράμματα 8.29(B) φαίνεται ότι τα βελτιωτικά που προστέθηκαν βοήθησαν στατιστικά σημαντικά στην μείωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N.

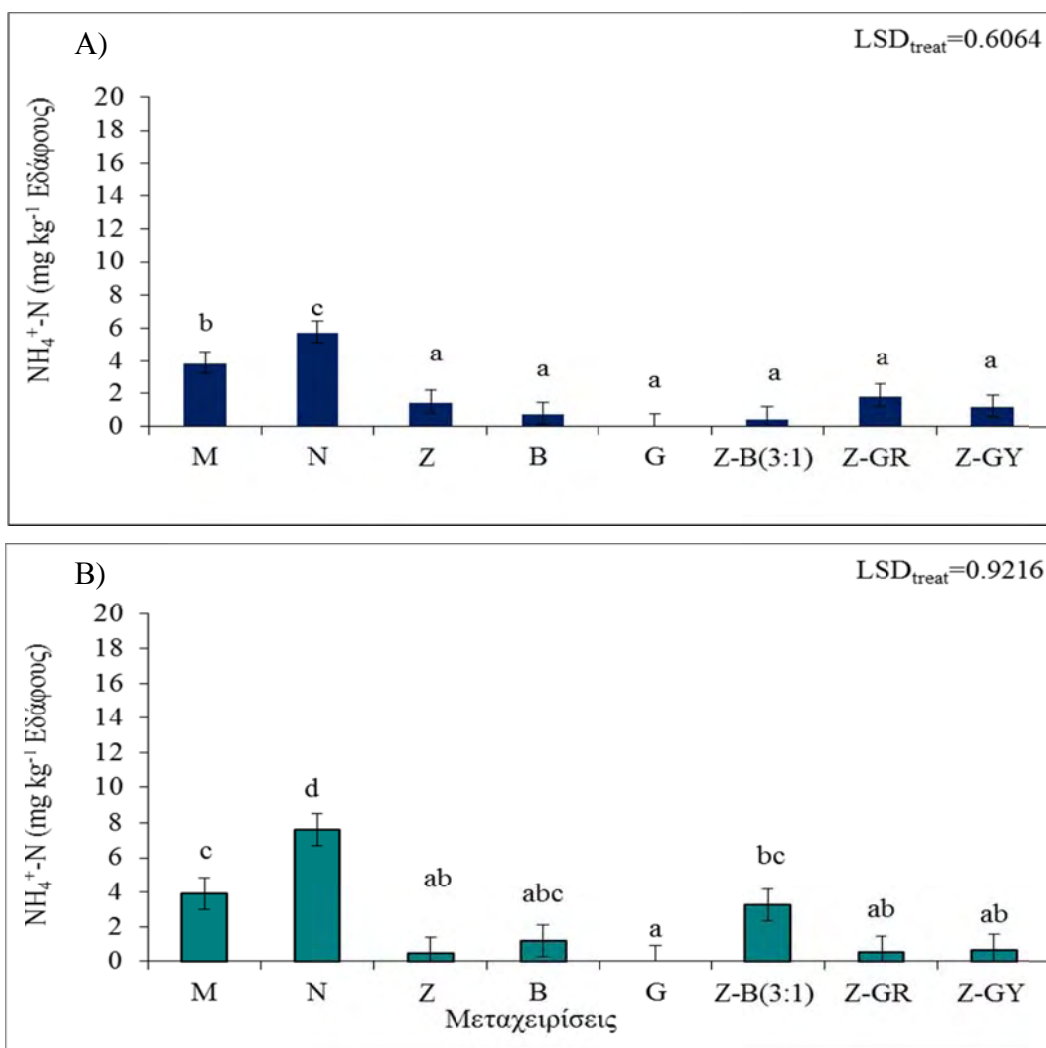
Γενικά και στις 3 καλλιέργειες τα φυτά δεν αξιοποίησαν όλο το άζωτο που προστέθηκε και στις δύο δόσεις με αποτέλεσμα νιτρικό άζωτο να παραμείνει στο έδαφος. Τα βελτιωτικά, βέβαια, βοήθησαν αρκετά στο να μειωθεί η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια των φυτών. Γεγονός που δείχνει την ευεργετική τους δράση στην κατακράτηση του νιτρικού αζώτου.



Διάγραμμα 8.30: Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό του σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.30(A) προκύπτει ότι η προσθήκη του ζεόλιθου, του γκαϊτίτη και του μπεντονίτη μείωσαν στατιστικά σημαντικά την συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο άζωτο N.

Από το διάγραμμα 8.30(B) προκύπτει ότι η προσθήκη όλων των βελτιωτικών επέφερε στατιστικά σημαντική μείωση στην συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό. Η σειρά των βελτιωτικών στην συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου έδαφος στο φυτό είναι η ακόλουθη $B > Z > G > Z-B(3:1) = Z-GR > Z-GY$.



Διάγραμμα 8.31: Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος μετά την καλλιέργεια σπανακιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις (A) 30 kg N/στρ. και (B) 60 kg N/στρ.

Από το διάγραμμα 8.31(A) και (B) προκύπτει ότι η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε στατιστικά σημαντικά την περιεκτικότητα του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε άζωτο N.

Η σειρά μείωσης του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος στην δόση των 30 kg N/στρ. είναι η ακόλουθη G>Z-B(3:1) > B >Z-GY> Z >Z-GR ενώ στην δόση των 60 kg N/στρ. είναι η ακόλουθη G> Z >Z-GR>Z-GY> B >Z-B(3:1).

Πίνακας 8.15: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του σπανακιού από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 30 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	53	34
B	6	23
G	36	31
Z-B(3:1)	59	10
Z-GR	19	2
Z-RY	45	5

Από τον πίνακα 8.15 προκύπτει το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 6% έως 59% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 2% έως 34%.

Πίνακας 8.16: % μείωσης NO_3^- - N στην καλλιέργεια του σπανακιού από την επίδραση του βελτιωτικού στην δόση 60 kg / στρ. σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο

ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	% ΜΕΙΩΣΗΣ NO_3^- - N ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΟΥ ΣΤΟ ΦΥΤΟ
Z	31	93
B	36	98
G	16	86
Z-B(3:1)	33	76
Z-GR	35	65
Z-RY	23	6

Από τον πίνακα 8.16 προκύπτει το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο έδαφος κυμαίνεται από 16% έως 36% σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N. Ενώ το % ποσοστό μείωσης νιτρικού αζώτου από την επίδραση των βελτιωτικών στο φυτό κυμαίνεται από 6% έως 98%.

Πίνακας 8.17 Επίδραση της αζωτούχου λίπανσης και των βελτιωτικών στα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σπανακιού, της περιεκτικότητας του νιτρικού αζώτου στο φυτό και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο N

ΣΠΑΝΑΚΙ												
	30 kg N / στρ.						60 kg N / στρ.					
	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY	Z	B	G	Z-B(3:1)	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΥΨΟΣ	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ εδάφους	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mg NO₃⁻ - N kg⁻¹ φυτού	-	-	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-
mg NH₄⁺ - N kg⁻¹ εδάφους	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

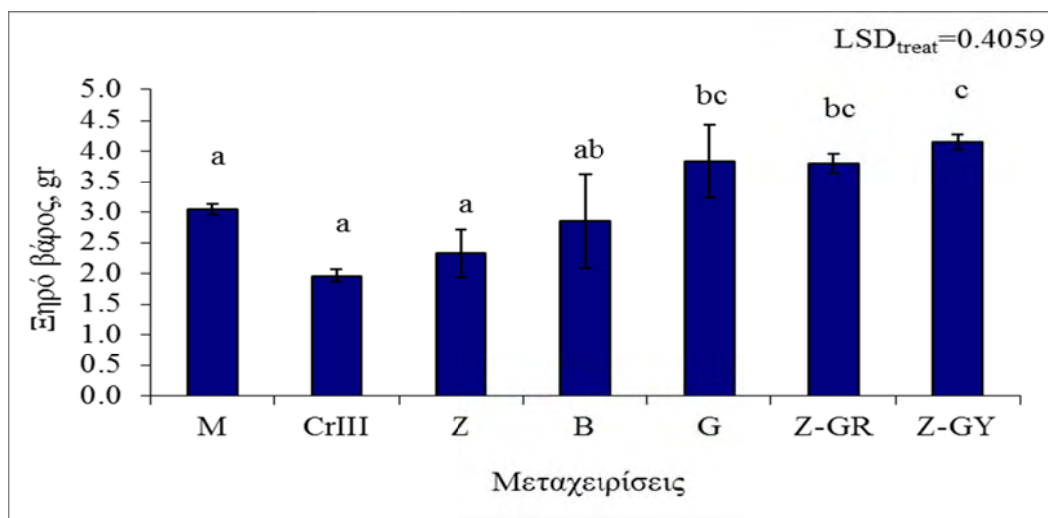
- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.17 φαίνονται οι γενικές τάσεις της αζωτούχο λίπανσης και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο άζωτο (N), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

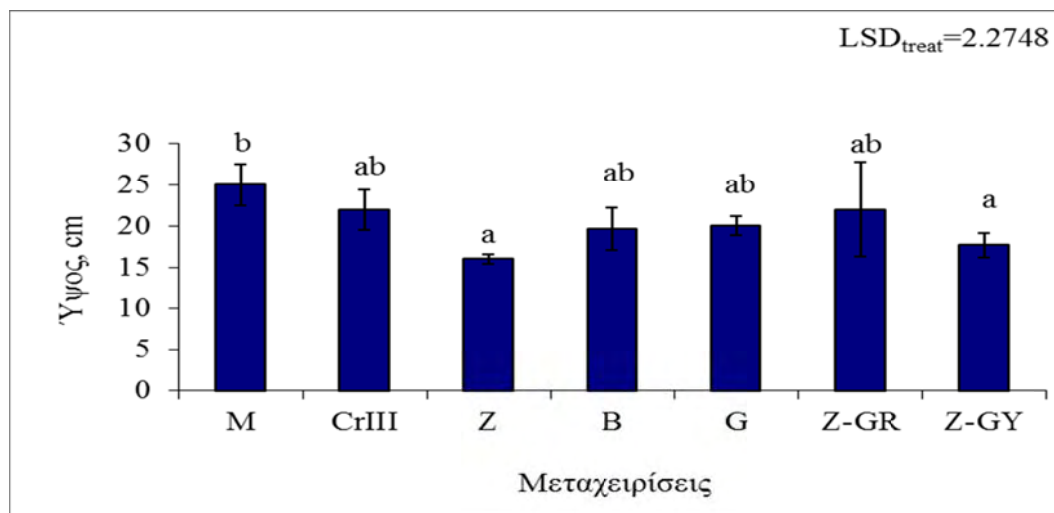
8.2.3 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στις καλλιέργειες σιταριού, αραβοσίτου και σπανακιού.



Διάγραμμα 8.32: Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού.

Από το διάγραμμα 8.32 στην καλλιέργεια του σιταριού προκύπτει ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και του γκαϊτίνης ή των συστημάτων Z-GR και Z-GY προκάλεσε αύξηση στο ξηρό βάρος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα CrIII. Η σειρά των βελτιωτικών που προκαλούν αύξηση του ξηρού βάρους είναι η ακόλουθη $G > Z-GY > Z-GR > B > Z$.

Στην παρούσα εργασία το ξηρό βάρος των φυτών στον μάρτυρα CrIII μειώθηκε κατά 55% σε σύγκριση με τον μάρτυρα M. Σύμφωνα με τους Gardea – Torresdey *et al.* (2004) το χρώμιο παρεμβαίνει σε διάφορες μεταβολικές διεργασίες, προκαλώντας τοξικότητα στα φυτά με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανάπτυξη της ρίζας και κατά συνέπεια το ξηρό βάρος των φυτών. Οι Huffman *et al.* (1973) μελέτησαν την επίδραση του χρωμίου στο σιτάρι και βρήκαν ότι σε δόση χρωμίου 0.05 mg L^{-1} το ξηρό βάρος του φυτού ήταν 1.39 g. Αυτό φαίνεται ότι συνέβη και στα δικά μας φυτά με την προσθήκη CrIII. Όμως η εφαρμογή βελτιωτικών μείωσε την φυτοτοξικότητα, οδηγώντας σε αύξηση του ξηρού υπέργειου βάρους των φυτών.

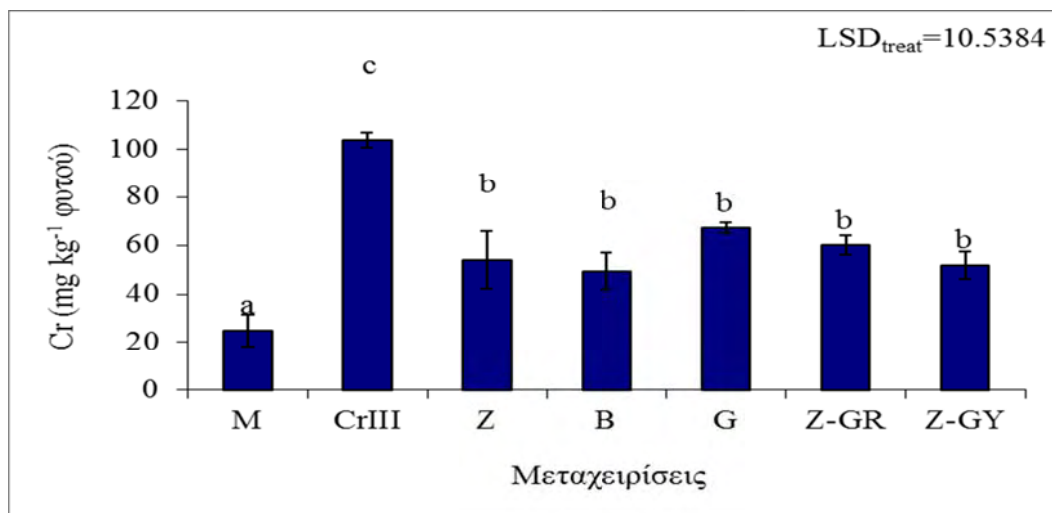


Διάγραμμα 8.33: Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού.

Από το διάγραμμα 8.33 προκύπτει ότι τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν επέδρασαν θετικά στην αύξηση του ύψους των φυτών.

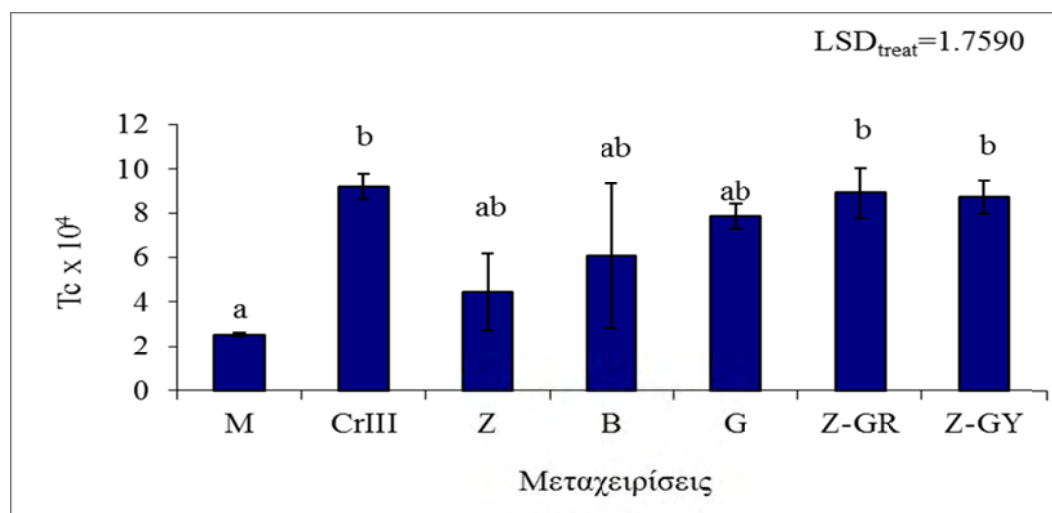
Το ύψος των φυτών στον μάρτυρα CrIII μειώθηκε κατά 13,6% σε σχέση με τον μάρτυρα M. Επειδή το χρώμιο σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί τοξικότητα στα φυτά, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερα θρεπτικά στοιχεία και νερό να μεταφέρονται από το ριζικό σύστημα στο υπέργειο μέρος τμήμα των φυτών, με συνέπεια την μείωση του ύψους των φυτών.

Η μείωση του ύψους με προσθήκη χρωμίου είναι κάτι που αναφέρεται και από τους Sharma and Sharma (1993). Οι Sharma and Mehrotra (1993) αναφέρουν ότι το βάρος του σπόρου σιταριού ήταν 2.11, 0.39 και 0.16 g όταν προστέθηκαν 0.0, 20 και 200 mg Cr kg⁻¹. Οι Lopez-Luna *et al.* (2009) αναφέρουν ότι η ανάπτυξη και η παραγωγή του σιταριού επηρεάστηκαν σε συγκέντρωση 1000 mg Cr(III) kg⁻¹ εδάφους. Προκαλεί, βέβαια, εντύπωση η παραιτέρω μείωση του ύψους με την προσθήκη βελτιωτικών σε σχέση με τον μάρτυρα M. Έχοντας υπόψη (από το διάγραμμα 8.32) ότι το ξηρό βάρος αυξήθηκε σημαντικά με τα βελτιωτικά, προκύπτει ότι είχαμε παχύτερους βλαστούς στις μεταχειρίσεις των βελτιωτικών ή μεγαλύτερη διακλάδωση των βλαστών.



Διάγραμμα 8.34: Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις.

Από το διάγραμμα 8.34 προκύπτει ότι η προσθήκη όλων των βελτιωτικών μείωσαν την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό κατά 42%, 52%, 36%, 42% και 50% στις μεταχειρίσεις Z, B, G, Z-GR και Z-GY σε σύγκριση με τον μάρτυρα CrIII, αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι τα βελτιωτικά επέδρασαν θετικά στην μείωση της προσρόφησης του χρωμίου από τα φυτά.



Διάγραμμα 8.35: Συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια σιταριού.

Στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII) ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν υψηλός σε σύγκριση με το μάρτυρα χωρίς καμία προσθήκη M. Από τα βελτιωτικά που προστέθηκαν τα συστήματα Z-GY και Z-GR παρουσίασαν υψηλό συντελεστή μεταφοράς Tc. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι

αν και οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν, το ξηρό βάρος αυξήθηκε, άρα ο Tc (το γινόμενο των δύο) αυξήθηκε στα συστήματα Z-GR και Z-GY σε σχέση με τον μάρτυρα M. Όμως όλες οι άλλες μεταχειρίσεις δεν είχαν διαφορές.

Πίνακας 8.18 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)

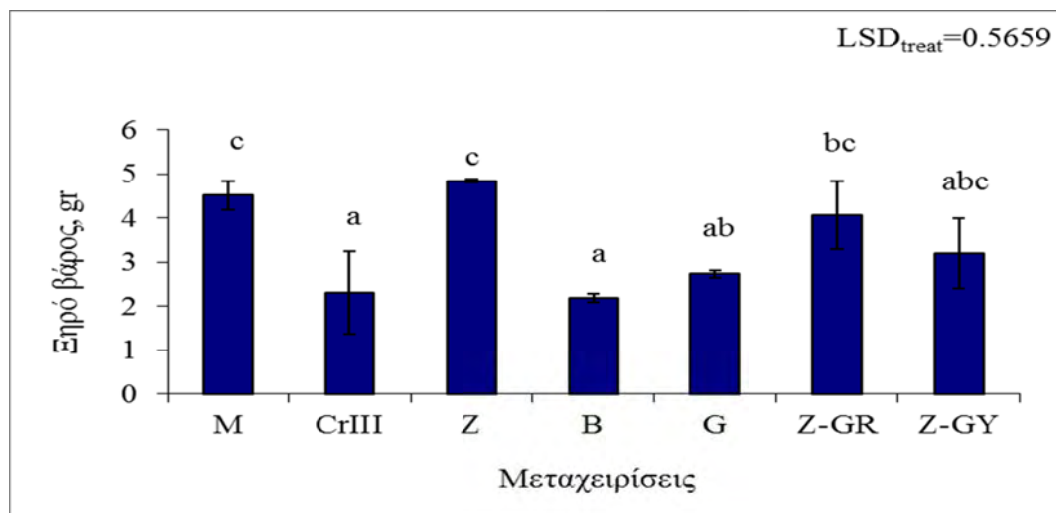
ΣΙΤΑΡΙ					
50 mg Cr(III) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή Cr(NO ₃) ₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	+	+	+
ΥΨΟΣ	0	0	0	0	0
mg ολικού Cr kg⁻¹ φυτού	-	-	-	-	-
Tc	0	0	0	0	0

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.18 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.



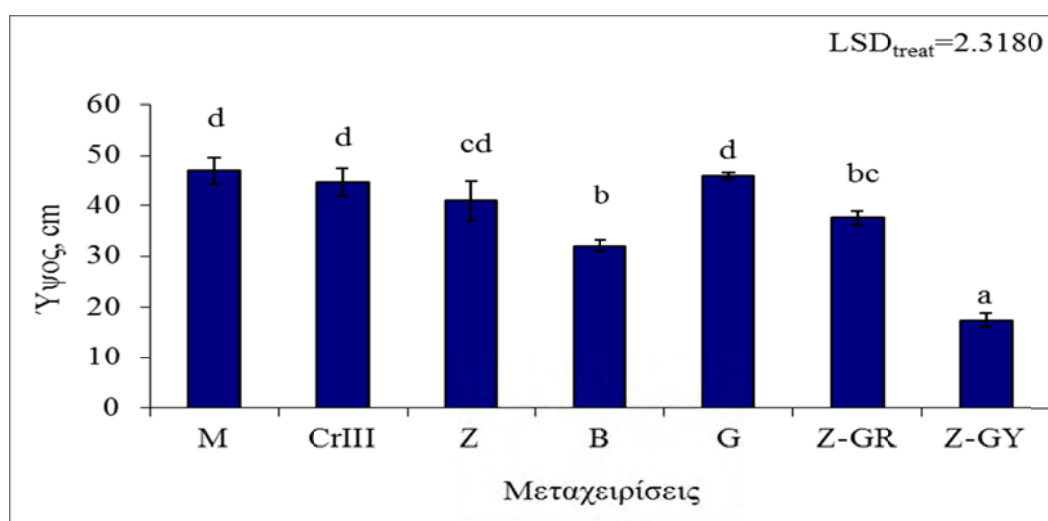
Διάγραμμα 8.36: Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του αραβόσιτου.

Όσο αφορά τον αραβόσιτο από το διάγραμμα 8.36 προκύπτει ότι η προσθήκη μόνο τρισθενούς χρωμίου μείωσε κατά 48.9% το ξηρό βάρος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα M. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος και το σύστημα Z-GR αύξησαν το ξηρό βάρος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα όπου προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο κατά 52% και 43.4%, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τους Gollovatyj *et al.* (1999) η επίδραση του χρωμίου κατά την διάρκεια της πρώιμης αύξησης και ανάπτυξης έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης και της βιομάζας ως αποτέλεσμα της φτωχής παραγωγής και αποθήκευσης θρεπτικών στοιχείων στα αποθηκευτικά μέρη του φυτού.

Οι Shankera *et al.* (2005) αναφέρουν ότι η παραγωγή του αραβοσίτου και του κριθαριού μειώθηκε λόγω της παρουσίας του χρωμίου. Ωστόσο άλλη έρευνα όσο αφορά την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον αραβόσιτο και την επίδραση του ζεόλιθου έγινε από τους Wyszowski and Radziemska (2010). Χρησιμοποίησαν διάφορες δόσεις χρωμίου από 0 έως 150 mg kg^{-1} και βρήκαν ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου αυξάνεται και η απόδοση της βιομάζας του φυτού. Η προσθήκη του ζεόλιθου βοήθησε στην αύξηση της βιομάζας κατά 32%. Οι Mallick *et al.* (2010) σε καλλιέργεια αραβοσίτου χρησιμοποίησαν δύο δόσεις χρωμίου $3 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ και $9 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Μετά από 4 μέρες από την βλάστηση των σπόρων η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό ήταν 416 και $790 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα. Ενώ μετά από 7 μέρες η συγκέντρωση αυξήθηκε σε 1114 και $2491 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα στις δύο δόσεις. Οι ρίζες του φυτού μικρότερες σε μήκος, είχαν σκούρο χρώμα και λιγότερα

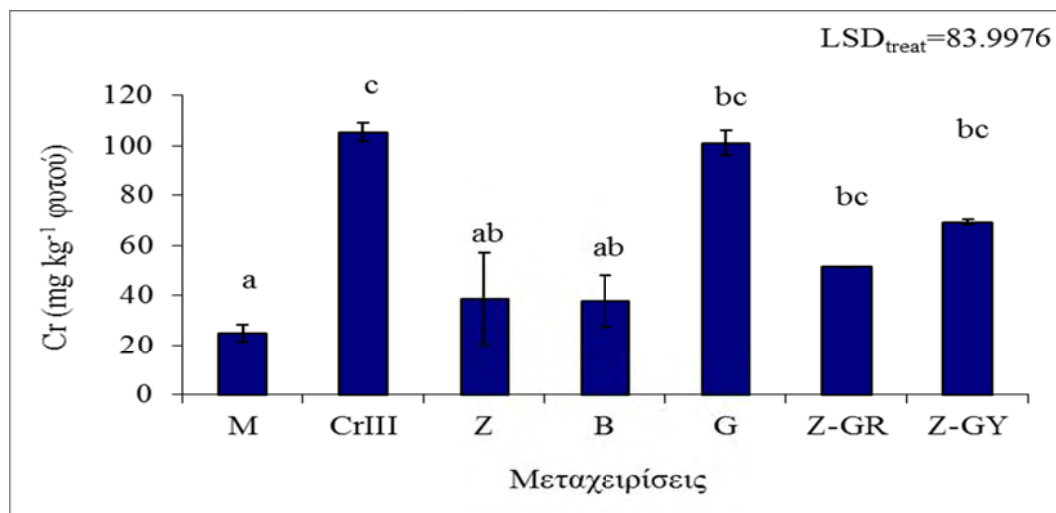
τριχίδια. Στην παρούσα διατριβή ο ζεόλιθος και τα συστήματα του επανέφεραν τον αραβόσιτο στα επίπεδα του μάρτυρα M ενώ ο μπεντονίτης και ο γκαιτίτης όχι.



Διάγραμμα 8.37: Η επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του αραβόσιτου.

Από το διάγραμμα 8.37 προκύπτει ότι η προσθήκη μόνο του τρισθενούς χρωμίου δεν επηρέασε στατιστικά σημαντικά το ύψος των φυτών του αραβόσιτου σε σχέση με τον μάρτυρα M. Η μείωση που προκλήθηκε ήταν 5.2%.

Η χρήση του ζεόλιθου και του γκαιτίτη δεν επηρέασε το ύψος των φυτών ενώ η χρήση των υπολοίπων υλικών μείωσε το ύψος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα M κατά 28.4%, 16% και 61% στις μεταχειρίσεις B, Z-GR και Z-GY, αντίστοιχα. Η σειρά των υλικών ως προς την μείωση του ύψους των φυτών είναι η ακόλουθη Z-GY>B>Z-GR>Z. Η ίδια τάση μείωσης του ύψους με τις μεταχειρίσεις βελτιωτικών υπήρξε και στο σιτάρι (διάγραμμα 8.41) και ίσως και εδώ ο λόγος να είναι παρόμοιος δηλαδή η αύξηση του πάχους των βλαστών και των διακλαδώσεων εις βάρος της ανάπτυξης καθ' ύψος.



Διάγραμμα 8.38: Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του αραβοσίτου σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις.

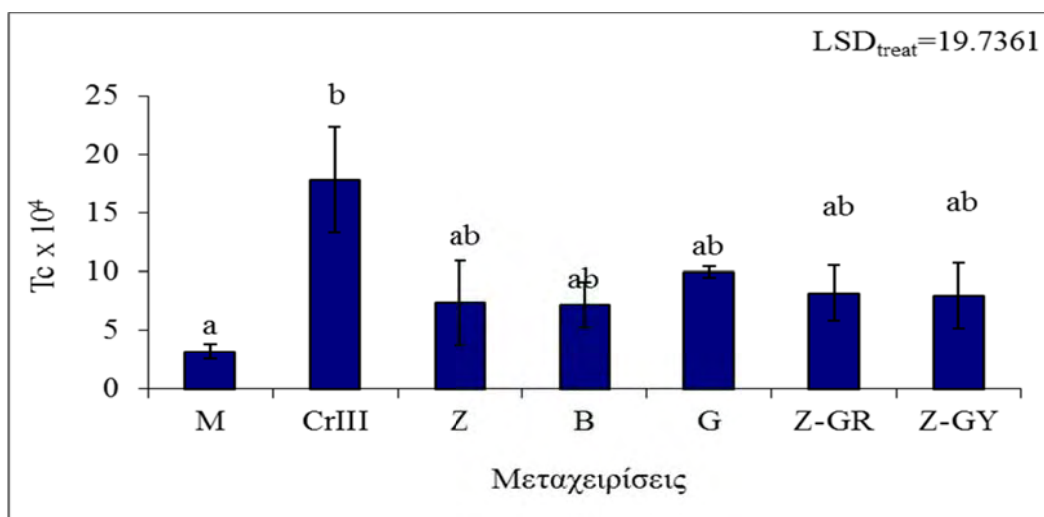
Μεταξύ των μαρτύρων M και CrIII προκλήθηκε αύξηση στην συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο κατά 77%.

Από το διάγραμμα 8.38 προκύπτει ότι η προσθήκη του ζεόλιθου και του μπεντονίτη προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση στην συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό κατά 63% και 64% σε σύγκριση με τον μάρτυρα CrIII, αντίστοιχα. Η σειρά μείωσης είναι η ακόλουθη Z>B>Z-GR>Z-GY>G.

Οι Mishra *et al.* (1995) μελέτησαν την πρόσληψη του χρωμίου από τον αραβόσιτο ο οποίος καλλιεργήθηκε σε έδαφος με τιμή pH8.8. Το χρώμιο προστέθηκε σε τέσσερις δόσεις των 100 mL (0.5, 1.0, 5.0 και 25.0 μg / mL) με το νερό άρδευσης σε κάθε φυτοδοχείο. Το τρισθενές χρώμιο το οποίο συγκεντρώθηκε στο φυτό από τις τέσσερις δόσεις ήταν 47, 115, 307 και 1586 μg CrIII / g ξηρού βάρους φυτού, αντίστοιχα. Από τα δεδομένα τους προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου, αυξήθηκε και η συσσώρευση του τρισθενές χρωμίου στα φυτά, κάτι που επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση μας στο μάρτυρα CrIII.

Από το διάγραμμα 8.39 προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII) ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν υψηλός σε σύγκριση με το μάρτυρα χωρίς καμία προσθήκη M.

Τα βελτιωτικά που προστέθηκαν βοήθησαν τον συντελεστή μεταφοράς Tc να μειωθεί αλλά όχι σημαντικά.



Διάγραμμα 8.39: Συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια αραβοσίτου.

Πίνακας 8.19 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ					
50 mg Cr(III) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή Cr(NO ₃) ₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	+	0	0	+	0
ΥΨΟΣ	0	+	0	+	-
mg ολικού Cr kg ⁻¹ φυτού	-	-	0	0	0
Tc	0	0	0	0	0

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.19 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

Όσο αφορά την εφαρμογή τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού στο τέλος του πειράματος μετρήθηκαν τα φυτοκομικά χαρακτηριστικά των φυτών (ξηρό βάρος και ύψος φυτού), το ολικό χρώμιο στα φυτά και το εκχυλίσσιμο τρισθενές χρώμιο, οι τάσεις των οποίων φαίνονται στον πίνακα 8.30.

Πίνακας 8.20 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)

ΣΠΑΝΑΚΙ					
50 mg Cr(III) kg⁻¹ εδάφους υπό μορφή Cr(NO₃)₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	+	0	0	0
ΥΨΟΣ	-	-	-	-	-
mg ολικού Cr kg⁻¹ φυτού	Μηδενικές τιμές				
mg εκχυλίσσιμου CrIII kg⁻¹ εδάφους	Μηδενικές τιμές				
Tc	Δεν υπήρξε μεταφορά χρωμίου από το έδαφος στο φυτό				

- Τάση μείωσης

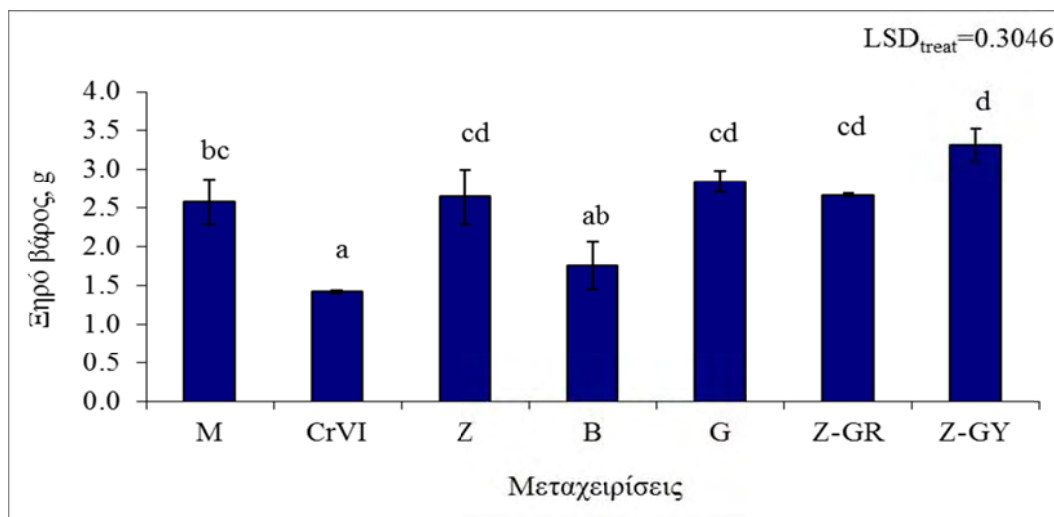
+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (Πίνακας 8.20) έδειξαν μηδενικές τιμές για το ολικό χρώμιο στα φυτά και το εκχυλίσσιμο τρισθενές χρώμιο στο έδαφος. Αυτό που πιθανόν συνέβη είναι ότι η συγκέντρωση των 50 mg kg⁻¹ δενάσκησε αρκετά μεγάλη τοξική επίδραση στον κυτταρικό μεταβολισμό των φυτών και πιθανόν τα φυτά ανέπτυξαν μηχανισμούς και κατάφεραν να αναπτυχθούν χωρίς να επηρεαστούν από την παρουσία του χρωμίου. Σε αντίθεση με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας ο Singh (2001) μελέτησε την επίδραση του τρισθενούς χρωμίου στο σπανάκι και διαπίστωσε ότι με την προσθήκη 60 mg και άνω ανά κιλό εδάφους μειώνεται το

μέγεθος των φύλλων. Με την προσρόφηση του χρωμίου από το σπανάκι ασχολήθηκαν και οι Patra *et al.* (2001). Χρησιμοποίησαν τρεις δόσεις χρωμίου και βρήκαν ότι το φυτό του σπανακιού προσρόφησε 14.07, 28.14 και 56.28 $\mu\text{g kg}^{-1}$ αντίστοιχα.

8.2.4 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στις καλλιέργειες σιταριού, καλαμποκιού και σπανακιού.

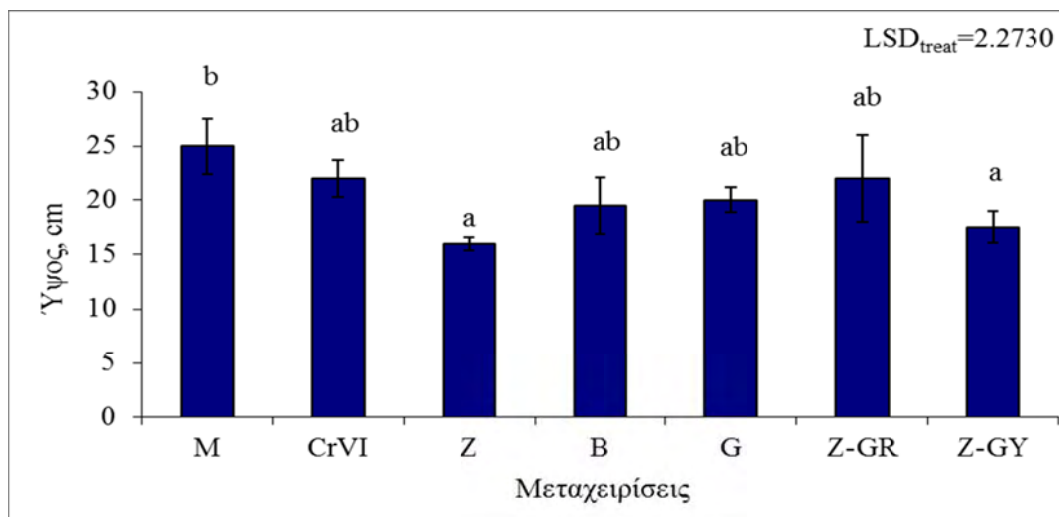


Διάγραμμα 8.40: Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του σιταριού.

Όσο αφορά το σιτάρι από το διάγραμμα 8.40 προκύπτει ότι η προσθήκη μόνο εξασθενούς χρωμίου μείωσε σημαντικά το ξηρό βάρος των φυτών κατά 50% σε σύγκριση με τον μάρτυρα M.

Η ταυτόχρονη προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και βελτιωτικών αύξησε το ξηρό βάρος των φυτών σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI) στο επίπεδο του μάρτυρα M, κάτι που δείχνει πλήρη αποκατάσταση, εκτός από την προσθήκη του μπεντονίτη. Η σειρά των βελτιωτικών ως προς την αύξηση του ξηρού βάρους των φυτών είναι η ακόλουθη Z-GY > Γ > Z-GR > Z > B.

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με αυτά του Subrahmanyam (2008) ο οποίος διαπίστωσε ότι η βιομάζα του σιταριού και η ποσότητα της χλωροφύλλης μειώθηκαν με την προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα η βιομάζα του μάρτυρα ήταν 1211 mg ανά φυτό ενώ στο φυτό που προστέθηκε 13 mg εξασθενές χρώμιο η βιομάζα του βρέθηκε 348 mg ανά φυτό.

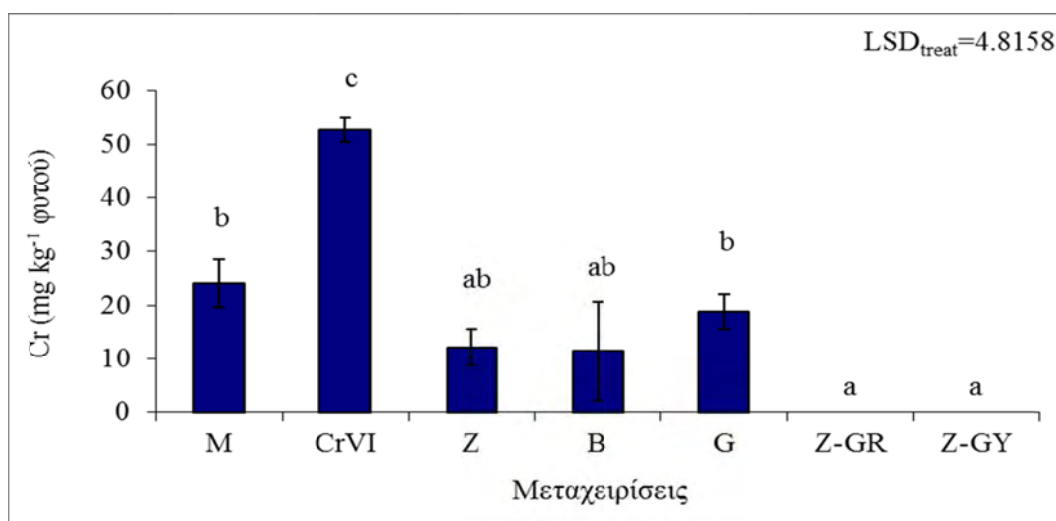


Διάγραμμα 8.41: Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του σιταριού.

Από το διάγραμμα 8.41 προκύπτει ότι το ύψος των φυτών στα οποία προστέθηκε εξασθενές χρώμιο δεν μειώθηκε στατιστικά σημαντικά (μείωση κατά 13.6%) σε σχέση με τον μάρτυρα M. Η προσθήκη των βελτιωτικών δεν βοήθησε στην αύξηση του ύψους των φυτών σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο. Η επίδραση εδώ είναι παρόμοια με εκείνη του CrIII, όπου βρήκαμε ότι το ύψος των φυτών είτε δεν επηρεάστηκε θετικά με την προσθήκη βελτιωτικών είτε και μειώθηκε. Παρόλο το γεγονός ότι προστέθηκε μόνο 1 mg Cr(VI) kg⁻¹ το εξασθενές χρώμιο επέδρασε αρνητικά στο ύψος των φυτών ακόμα αν και η διαφορά δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Οι Lopez-Luna *et al.* (2009) αναφέρουν ότι η βλάστηση των σπόρων του σιταριού και η ανάπτυξη των ριζών του φυτού επηρεάστηκαν όταν αυτά εκτέθηκαν σε έδαφος το οποίο ρυπάνθηκε με εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 500 mg kg⁻¹ εδάφους. Οι Dey *et al.* (2009) διαπίστωσαν ότι η βλάστηση των σπόρων του σιταριού επηρεάστηκε όταν αυτοί εκτέθηκαν για 7 ημέρες σε διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 100 mg L⁻¹. Βρήκαν επίσης ότι το μήκος της ρίζας και του βλαστού του σιταριού μειώθηκαν κατά 63% και 44%, αντίστοιχα σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Επίσης η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε 10 mg L⁻¹ και 100 mg L⁻¹ μείωσε την ποσότητα της χλωροφύλλης κατά 40% και 80%, αντίστοιχα. Τέλος σύμφωνα με τους Penalta *et al.* (2001) το ύψος των φυτών της μηδικής μειώθηκε κατά 41% και 338% σε δόσεις 20 και 40 mg Cr(VI) L⁻¹. Όλα αυτά καταδεικνύουν την αρνητική επίδραση του CrVI στα φυτοκομικά χαρακτηριστικά του φυτού. Και εδώ αυτές οι επιδράσεις φάνηκαν, αν και

το επίπεδο επιμόλυνσης ήταν πολύ χαμηλότερο σε σχέση με τις προαναφερθείσες εργασίες.

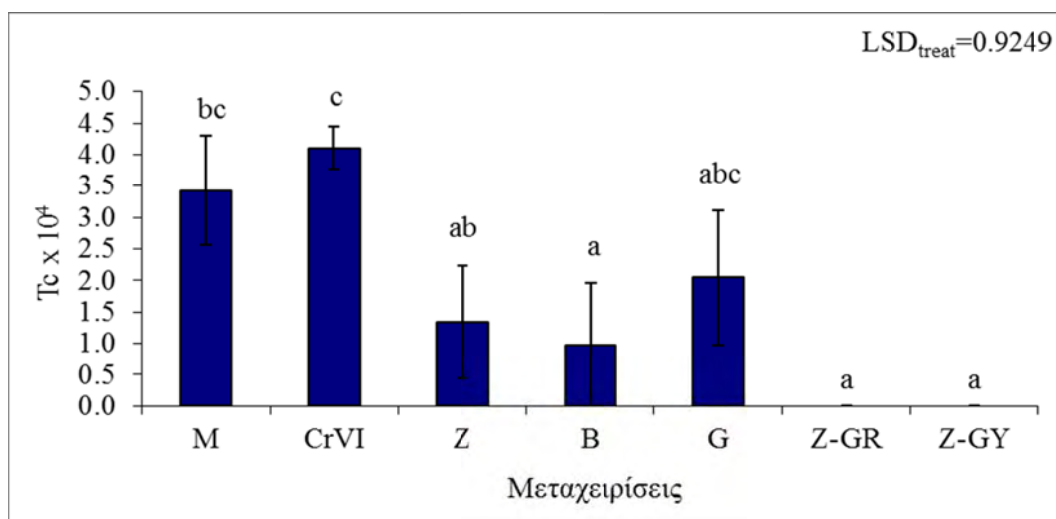


Διάγραμμα 8.42: Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του σιταριού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις.

Από το διάγραμμα 8.42 προκύπτει η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό κατά 77%, 78.4%, 64%, 100% και 100% στις μεταχειρίσεις Z, B, G, Z-GR και Z-GY, αντίστοιχα. Η σειρά των βελτιωτικών ως προς την μείωση μεταφοράς του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό είναι η ακόλουθη Z-GR = Z-GY > B > Z > G.

Και σε αυτό το σημείο φαίνεται η ευεργετική επίδραση των βελτιωτικών στην μείωση απορρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από το φυτό. Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι το χρώμιο του φυτού κατά πάσα πιθανότητα είναι στην τρισθενή μορφή του, κάτι που φαίνεται από το γεγονός ότι οι μάρτυρες M στις μεταχειρίσεις CrIII και CrVI (διαγράμματα 8.34 και 8.42, αντίστοιχα) είναι σχεδόν τα ίδια.

Ο Subrahmanyam (2008) διαπίστωσε ότι το φυτό του μάρτυρα δεν συγκέντρωσε καθόλου εξασθενές χρώμιο σε αντίθεση με το φυτό στο οποίο προστέθηκε χρώμιο, το οποίο συγκέντρωσε 1189 mg Cr(VI) kg⁻¹. Εμείς βρήκαμε στις μεταχειρίσεις των συστημάτων Z-GR και Z-GY ότι η επίδραση ήταν ίδια, σαν μην είχε προστεθεί ποτέ χρώμιο, κάτι που δείχνει την επιτυχία των βελτιωτικών στην απορρόπηση του εδάφους. Επίσης, οι Peralta *et al.* (2001) σε καλλιέργεια μηδικής διαπίστωσαν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό.



Διάγραμμα 8.43: Ο συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια σιταριού.

Στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI) ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν υψηλός σε σύγκριση με το μάρτυρα (M) όπου δεν έγινε καμία προσθήκη.

Από τα βελτιωτικά που προστέθηκαν αυτά που βοήθησαν τον συντελεστή μεταφοράς Tc να μειωθεί σημαντικά ήταν ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και τα συστήματα Z-GY και Z-GR σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI).

Στον πίνακα 8.21 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

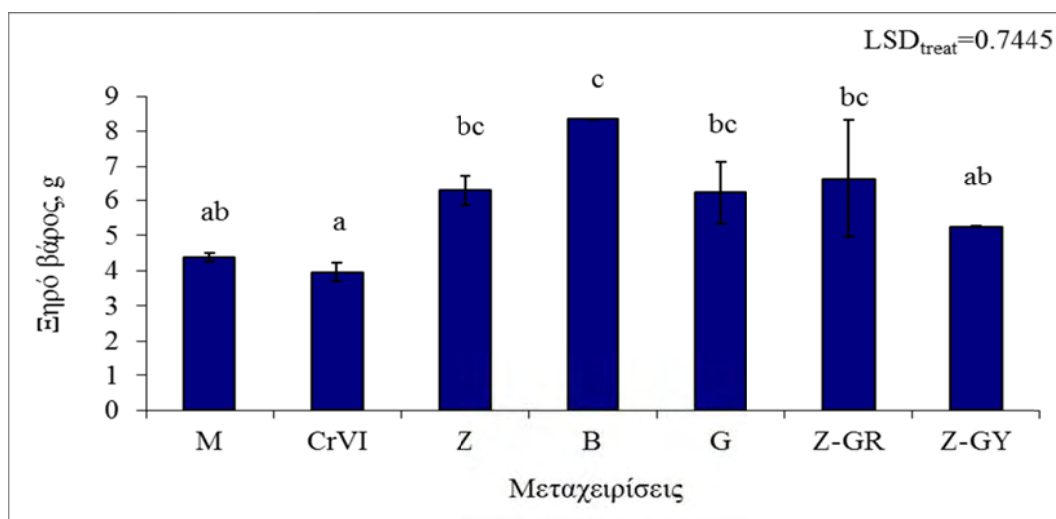
Πίνακας 8.21 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σιταριού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)

ΣΙΤΑΡΙ					
1mg Cr(VI) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή CrO ₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	+	0	+	+	+
ΥΨΟΣ	0	0	0	0	0
mg ολικού Cr kg ⁻¹ φυτού	-	-	-	-	-
Tc	-	-	0	-	-

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

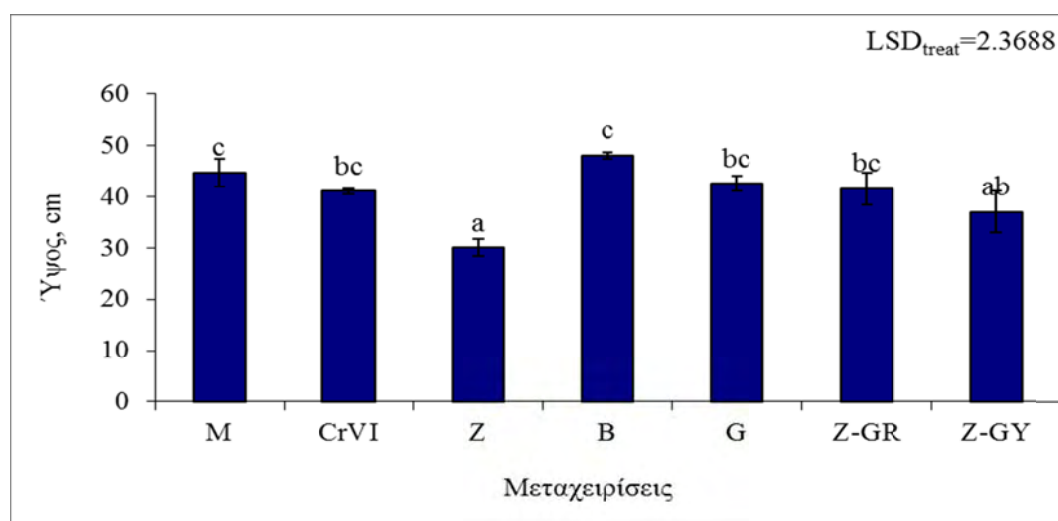


Διάγραμμα 8.44: Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ξηρό βάρος του καλαμποκιού.

Από το διάγραμμα 8.44 προκύπτει ότι στην καλλιέργεια του αραβοσίτου η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου μείωσε το ξηρό βάρος των φυτών κατά 10.6% σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα M, η μείωση όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτά που επέδρασαν θετικά στην αύξηση του ξηρού βάρους ήταν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης, το σύστημα Z-GR αλλά κυρίως ο μπεντονίτης ο οποίος αύξησε το ξηρό βάρος κατά 52.5% σε σύγκριση με τον μάρτυρα CrVI.

Οι Wyszowski and Radziemska (2010) μελέτησαν την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο αραβόσιτο και τις επιπτώσεις από την προσθήκη του ζεόλιθου. Χρησιμοποιώντας διάφορες δόσεις χρωμίου, από 0 έως 150 mg kg⁻¹ διαπίστωσαν ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου αυξάνεται και η απόδοση της βιομάζας του φυτού, ενώ η προσθήκη του ζεόλιθου δεν βοήθησε στην αύξηση της βιομάζας σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που η ζεόλιθος αύξησε το ξηρό βάρος του φυτού κατά 38.1% σε σύγκριση με τον μάρτυρα CrVI.



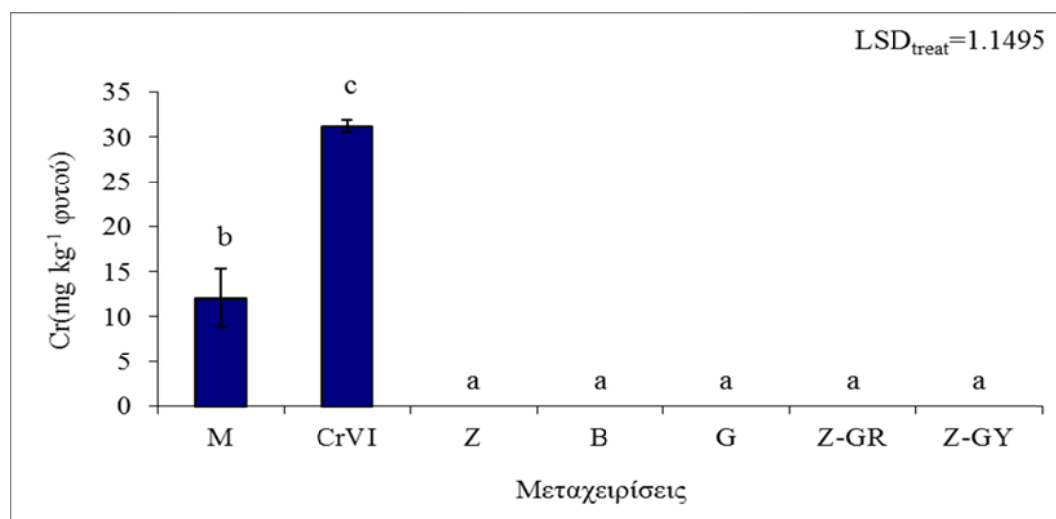
Διάγραμμα 8.45: Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στο ύψος του καλαμποκιού.

Από το διάγραμμα 8.45 προκύπτει ότι το ύψος των φυτών στα οποία προστέθηκε εξασθενές χρώμιο μειώθηκε κατά 9% σε σχέση με τον μάρτυρα M αλλά όχι στατιστικά σημαντικά.

Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν μόνο η προσθήκη του ζεόλιθου φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στη μείωση του ύψους, ενώ καμία από τις άλλες μεταχειρίσεις δεν επηρέασε το ύψος σε σχέση με το CrVI.

Οι Mallick *et al.* (2010) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του αραβόσιτου είχε ως αποτέλεσμα το φυτό να έχει κοντές και σκούρες ρίζες με λίγα ριζικά τριχίδια. Καθώς επίσης και μειωμένο μήκος βλαστού.

Από τα διαγράμματα 8.52 και 8.53 φαίνεται ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια αραβοσίτου δεν επηρέασε αρνητικά τα αγρονομικά χαρακτηριστικά των φυτών. Αυτό βεβαία μπορεί να οφείλεται στην μικρή ποσότητα χρωμίου που προστέθηκε ($1 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$).



Διάγραμμα 8.46: Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό του καλαμποκιού σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις.

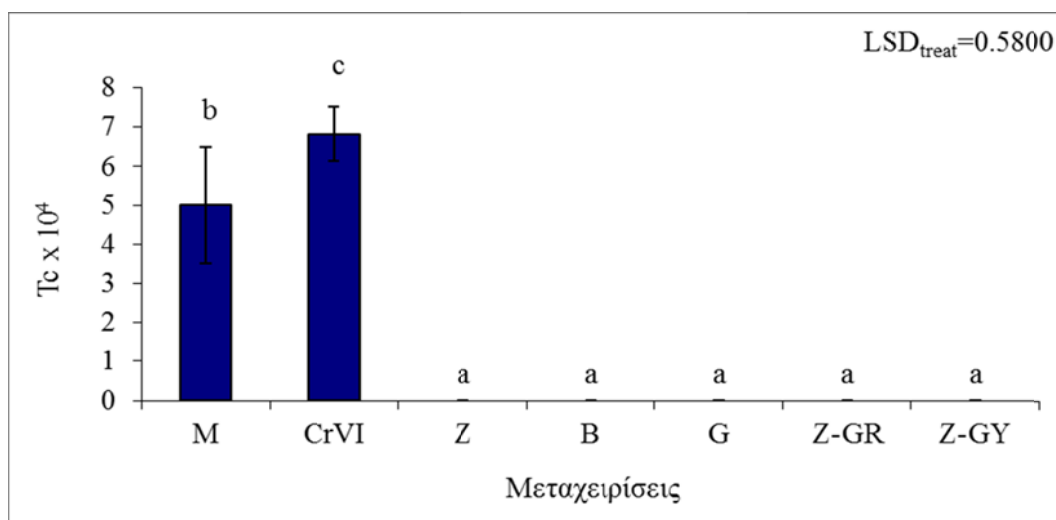
Από το διάγραμμα 8.46 προκύπτει ότι η ταυτόχρονη προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και βελτιωτικών μηδένισε την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις και εδώ διαπιστώνεται η ευεργετική επίδραση των βελτιωτικών στην μείωση απορρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα φυτά.

Οι Mishra *et al.* (1995) μελέτησαν την πρόσληψη του χρωμίου από τον αραβόσιτο ο οποίος καλλιεργήθηκε σε έδαφος με τιμή pH 8.8. Το χρώμιο προστέθηκε σε τέσσερις δόσεις των 100 mL (0.5, 1.0, 5.0 και 25.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$) με το νερό άρδευσης σε κάθε φυτοδοχείο. Το εξασθενές χρώμιο το οποίο μεταφέρθηκε στο φυτό από τις τέσσερις δόσεις ήταν 35, 79, 177 και 1655 $\mu\text{g Cr(VI)} / \text{g}$ ξηρού βάρους φυτού. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου, αυξάνεται και η συσσώρευση του τρισθενές χρωμίου στα φυτά. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο φυτό στην δόση 1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ ήταν σχεδόν διπλάσια σε σχέση με την συγκέντρωση του χρωμίου που μετρήθηκε στην παρούσα εργασία.

Οι Gheju *et al.* (2009) πρόσθεσαν 40 $\text{mg Cr(VI)} \text{ kg}^{-1}$ στο έδαφος στο οποίο καλλιεργήθηκε αραβόσιτος. Διαπίστωσαν ότι το φυτό συγκέντρωσε 15.1 $\text{mg Cr(VI)} \text{ kg}^{-1}$. Στην παρούσα εργασία διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη 1 $\text{mg Cr(VI)} \text{ kg}^{-1}$ επέφερε

στο φυτό περίπου 30 mg Cr kg^{-1} φυτού. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του ολικού χρωμίου στον μάρτυρα.



Διάγραμμα 8.47: Ο συντελεστής μεταφοράς Tc σε συνάρτηση με τις μεταχειρίσεις μετά την καλλιέργεια καλαμποκιού.

Στα φυτοδοχεία του μάρτυρα στα οποία προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI) ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν υψηλός σε σύγκριση με το μάρτυρα χωρίς καμία προσθήκη M.

Από τα βελτιωτικά που προστέθηκαν όλα βοήθησαν τον συντελεστή μεταφοράς Tc να μειωθεί σε σύγκριση και με τους δύο μάρτυρες (M, CrVI), κάτι που ήταν αναμενόμενο από την στιγμή που η συγκέντρωση του χρωμίου στο φυτό ήταν μηδέν.

Πίνακας 8.22 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ					
1 mg Cr(VI) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή CrO ₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	+	+	ο	+	+
ΥΨΟΣ	-	0	0	0	0
mg ολικού Crkg⁻¹ φυτού	-	-	-	-	-
Tc	-	-	-	-	-

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.22 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

Όσο αφορά την εφαρμογή εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού στο τέλος του πειράματος μετρήθηκαν τα φυτοκομικά χαρακτηριστικά των φυτών (ξηρό βάρος και ύψος φυτού) και το ολικό χρώμιο στα φυτά, οι τάσεις των οποίων φαίνονται στον πίνακα 8.23.

Πίνακας 8.23 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)

ΣΠΑΝΑΚΙ					
1 mg Cr(VI) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή CrO ₃					
	Z	B	G	Z-GR	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	+	+
ΥΨΟΣ	0	+	0	0	0
mg ολικού Cr kg ⁻¹ φυτού	Μηδενικές τιμές				
Tc	Δεν υπήρξε μεταφορά χρωμίου από το έδαφος στο φυτό				

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

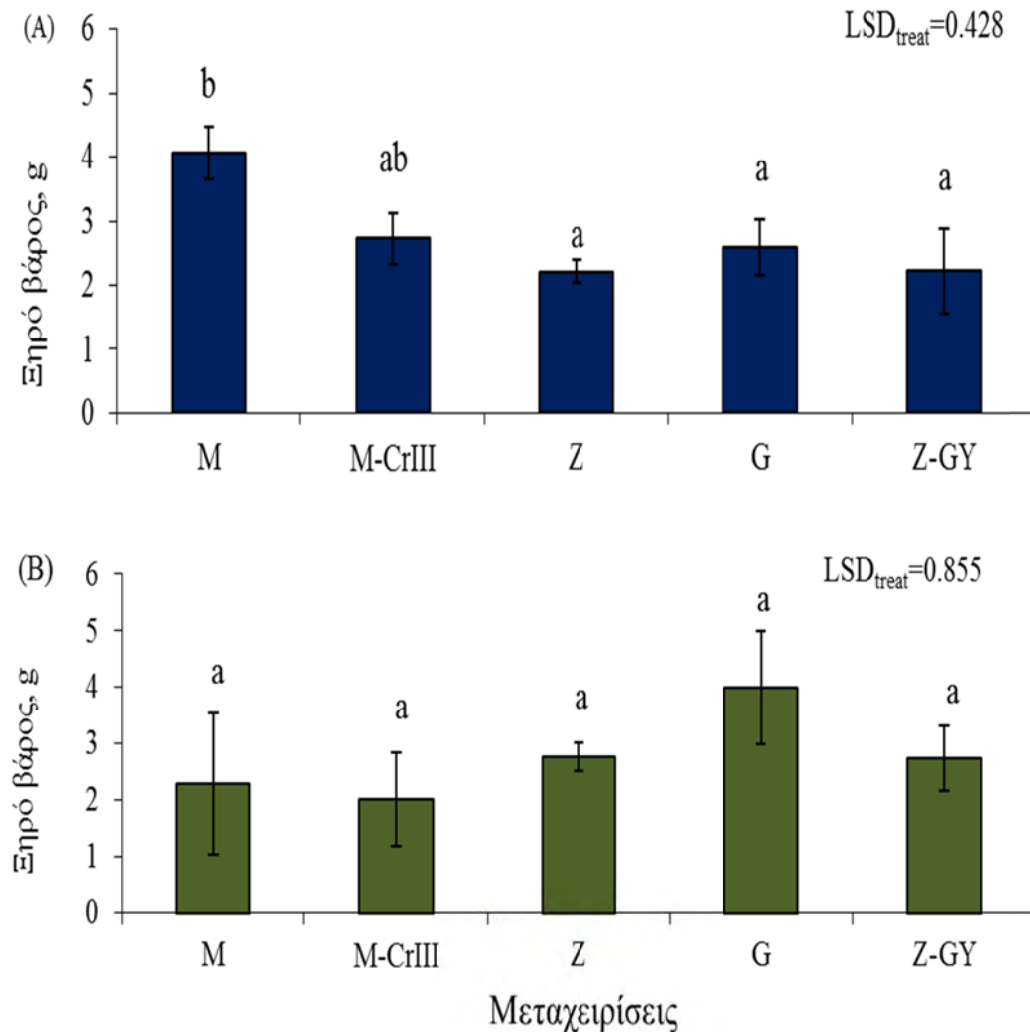
Τα αποτελέσματα εδώ είναι παρόμοια με εκείνα που προέκυψαν από την εφαρμογή του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού. Το ολικό χρώμιο που μετρήθηκε στο φυτό του σπανακιού σε όλες τις μεταχειρίσεις ήταν μηδενικό. Αυτό πιθανόν οφείλεται είτε στο γεγονός ότι η δόση του 1 mg CrVI kg⁻¹ δεν είναι αρκετή για να προκαλέσει φυτοτοξικότητα στο σπανάκι είτε ότι τα φυτά κατάφεραν να αναπτύξουν φυσιολογικούς μηχανισμούς άμυνας και να μην επηρεαστούν από την παρουσία του χρωμίου.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο Singh (2001) μελέτησε την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σπανάκι και διαπίστωσε ότι προκαλεί μείωση στο μέγεθος των φύλλων. Οι Gopal *et al.* (2009) μελέτησαν επίσης την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού. Χρησιμοποίησαν δύο δόσεις χρωμίου, 5.2 και 20.8 mg CrVI kg⁻¹, και διαπίστωσαν ότι τις πρώτες δέκα μέρες η παραγωγή της βιομάζας μειώθηκε σε σχέση με τον μάρτυρα και στις δύο δόσεις. Συγκεκριμένα στην δόση των 20.8 mg CrVI kg⁻¹ η βιομάζα του φυτού τις πρώτες δέκα μέρες ήταν 1.88 g ανά φυτό και του μάρτυρα 2.88 g ανά φυτό. Ενώ μετά από σαράντα μέρες 3.47 και του μάρτυρα 8.08 g ανά φυτό. Στην παρούσα εργασία στην δόση του 1 mg CrVI kg⁻¹

η βιομάζα μεταξύ των μεταχειρίσεων στις οποίες προστέθηκε χρώμιο και αυτών που δεν έγινε καμία προσθήκη δεν είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά. Επίσης, Οι Gopal *et al.* (2009) διαπίστωσαν ότι η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που μεταφέρθηκε στο φυτό σαράντα μέρες από την έναρξη του πειράματος στην δόση $20.8 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$ ήταν $760 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ενώ στον μάρτυρα $1.06 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Σε αντίθεση οι δικές μας μετρήσεις έδειξαν τιμές μηδέν όσο αφορά την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο φυτό. Η διαφορά αυτή μεταξύ των εργασιών πιθανόν οφείλεται στις διαφορετικές δόσεις εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόστηκαν.

8.3 Αποτελέσματα και συζήτηση του δεύτερου κύκλου πειραμάτων στο θερμοκήπιο.

8.3.1 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με την προσθήκη κοπριάς.

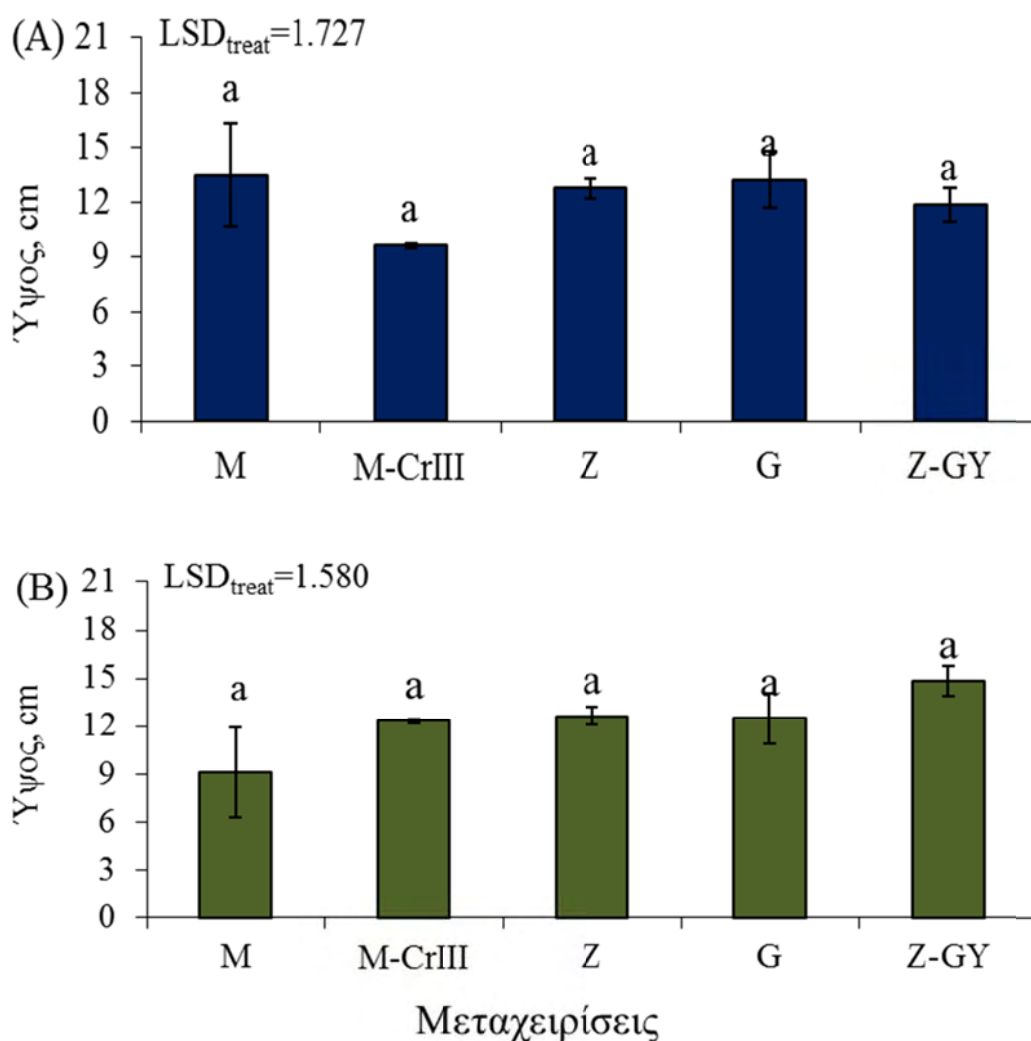


Διάγραμμα 8.48: Ξηρό βάρος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.48(A) προκύπτει ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου αλλά όχι κοπριάς μείωσε το ξηρό βάρος των φυτών σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα M η οποία όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν κανένα δεν επέδρασε θετικά στην αύξηση του ξηρού βάρους σε σχέση με τους μάρτυρες (M και M-CrIII).

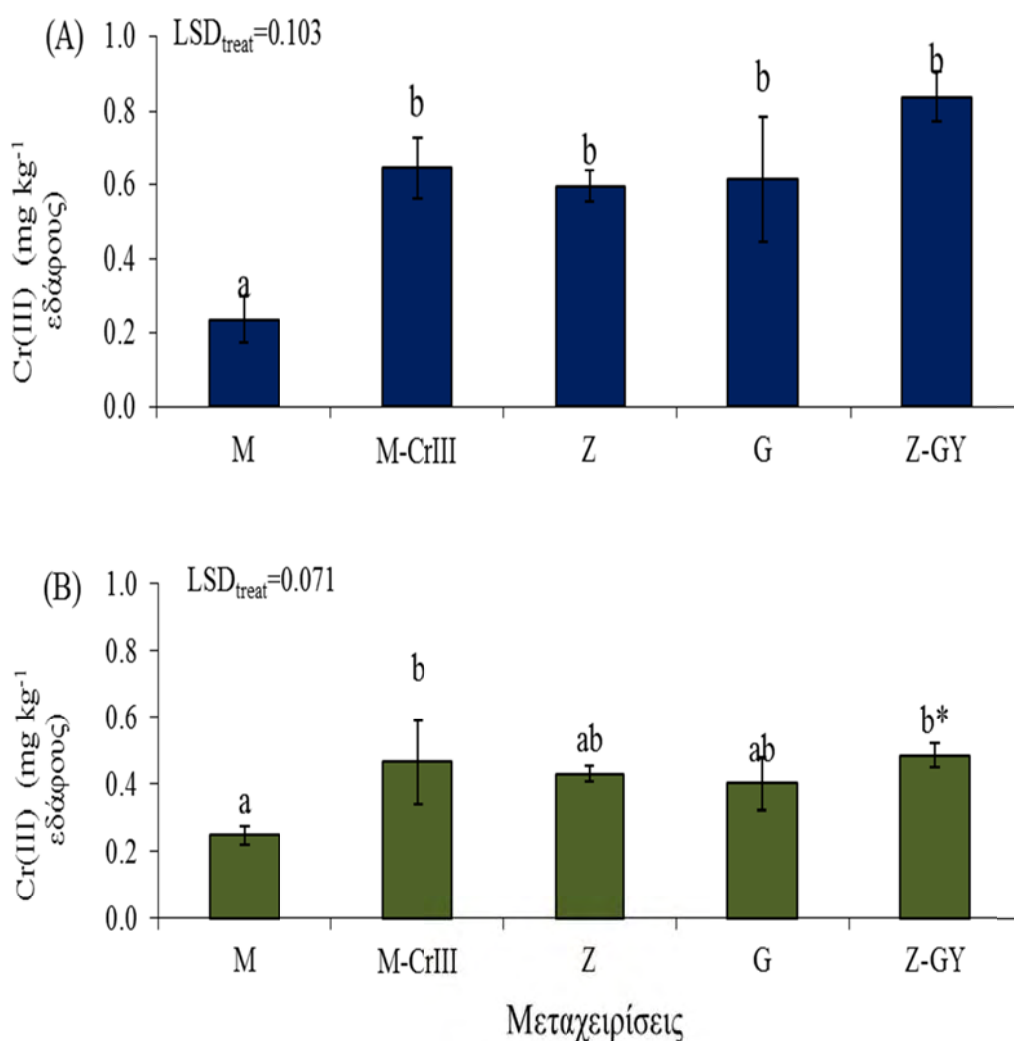
Από το διάγραμμα 8.56(B) φαίνεται ότι δεν προέκυψαν διαφορές μεταξύ των φυτοδοχείων του M-CrIII και των φυτοδοχείων στα οποία προστέθηκαν τα βελτιωτικά. Ανάμεσα των δύο μαρτύρων (M και M-CrIII) υπήρξε μια μικρή μείωση η οποία όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Ομοίως οι Chamon *et al.* (2012) οι οποίοι καλλιέργησαν σιτάρι με την προσθήκη αγελαδινής κοπριάς και κοπριάς πουλερικών, διαπίστωσαν ότι το ξηρό βάρος μεταξύ του μάρτυρα και των μεταχειρίσεων στις οποίες προστέθηκε κοπριά δεν είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 8.49: Ύψος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.49(A) και (B) προκύπτει ότι σε όλες τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά το ύψος των φυτών δεν είχε στατιστική σημαντική αύξηση σε σύγκριση με τον μάρτυρα M, ευρήματα παρόμοια με αυτά του ξηρού βάρους. Ο λόγος για την έλλειψη σημαντικής επίδρασης πιθανόν να είναι οι μικρές τιμές ξηρού βάρους και ύψους, χαρακτηριστικές πειραμάτων σε γλάστρες, αποτέλεσμα των οποίων ήταν να συρρικνωθούν οι διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.



Διάγραμμα 8.50: DTPA-Τρισθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.50(A) προκύπτει ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου αλλά όχι κοπριάς (M-CrIII) αύξησε σημαντικά την περιεκτικότητα του εκχυλίσμου με DTPA τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος σε σύγκριση τον μάρτυρα M. Η προσθήκη

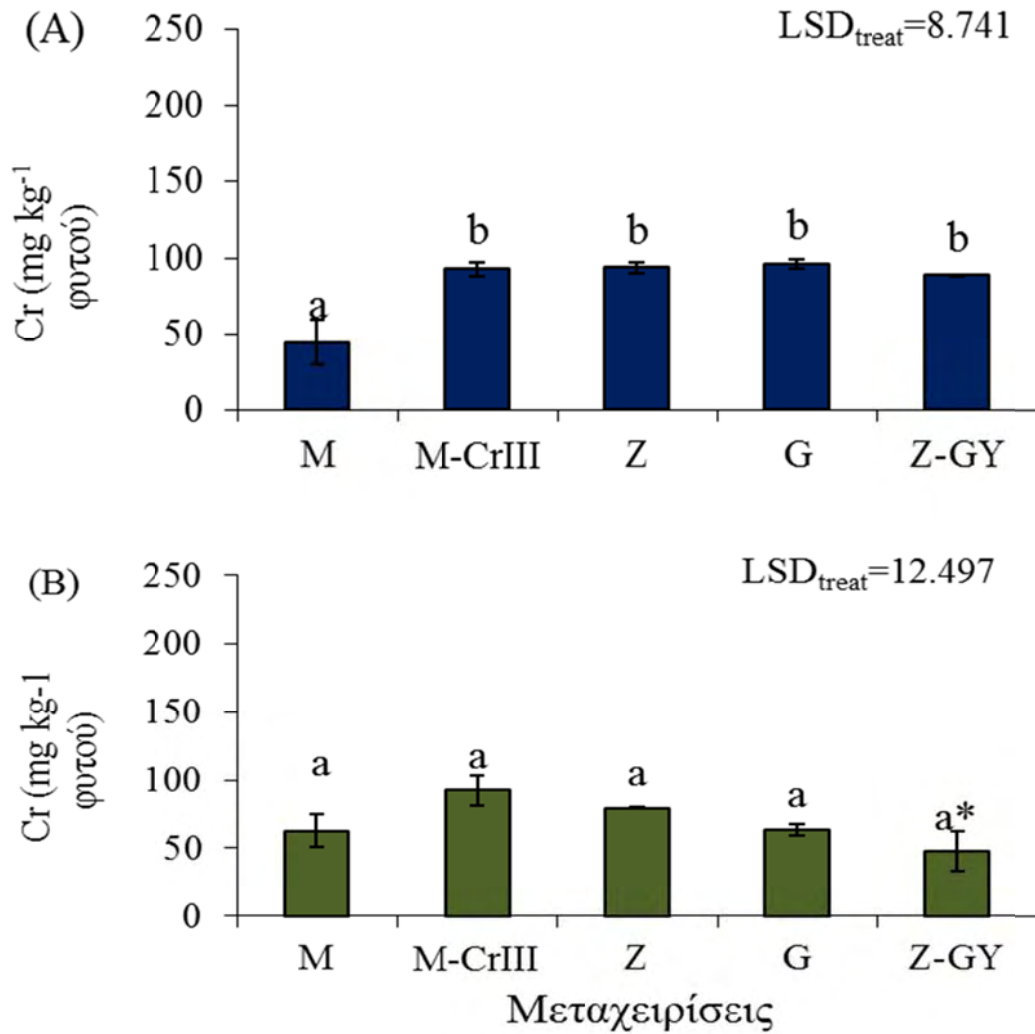
και των βελτιωτικών προκάλεσε αύξηση της περιεκτικότητας του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος σε σχέση με τον μάρτυρα Μ όχι όμως και με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (M-CrIII).

Από το διάγραμμα 8.50(B) προκύπτει ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και κοπριάς (M-CrIII) αύξησε το ανταλλάξιμο τρισθενές χρώμιο στο έδαφος σε σχέση με τον μάρτυρα Μ. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης προκάλεσαν μείωση του ανταλλάξιμου χρωμίου στο έδαφος σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (M-CrIII).

Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά, στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε το σύστημα Z-GY προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το εκχυλίσμο τρισθενές χρώμιο ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά.

Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι παρόλη την προσθήκη γενναίων συγκεντρώσεων CrIII (100 mg kg^{-1}) η αύξηση του DTPA – CrIII ήταν οριακή, σε επίπεδα μικρότερα από 1 mg kg^{-1} , κάτι που επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το CrIII είναι μέταλλο ιδιαίτερα χαμηλής κινητικότητας. Αυτός ήταν και ο λόγος της μη περαιτέρω αύξησης ή μείωσης στις διάφορες μεταχειρίσεις, ούτε στην προσθήκη κοπριάς.

Οι Ying-ping *et al.* (2011) εξέτασαν 3 είδη λαχανικών από τρεις τοποθεσίες οι οποίες είχαν οργανική ουσία 0.89 % (πρώτη περιοχή), 3.27 % (δεύτερη περιοχή) και 3.45 % (τρίτη περιοχή). Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος και για τις τρεις περιοχές ήταν αντίστοιχα 2240, 995 και 105 mg kg^{-1} . Στην παρούσα εργασία η οργανική ουσία ήταν 2.51 % και αυξήθηκε σε 3.09 % με την κοπριά και το ολικό χρώμιο 296 και 300 mg kg^{-1} χωρίς και με κοπριά, αντίστοιχα. Η αύξηση της οργανικής ουσίας επέφερε μια μικρή αύξηση στην συγκέντρωση του ολικού χρωμίου. Συγκρίνοντας δεδομένα της παρούσας εργασίας με αυτά των Ying-ping *et al.* παρατηρείται ότι υπάρχει συμφωνία στο γεγονός ότι στις περιοχές όπου η οργανική ουσία ήταν υψηλότερη, τα επίπεδα του ολικού χρωμίου ήταν χαμηλότερα. Αυτό επίσης παρατηρείται από το γεγονός ότι στις μεταχειρίσεις Z, G, και Z-GY (δηλαδή σε όλες τις προσθήκες βελτιωτικών) η χορήγηση κοπριάς είχε προσθετικά οφέλη, καθώς μείωσε περαιτέρω τα επίπεδα του CrIII (όπως φαίνεται από την σύγκριση μεταξύ 8.69(A) και 8.69(B)).



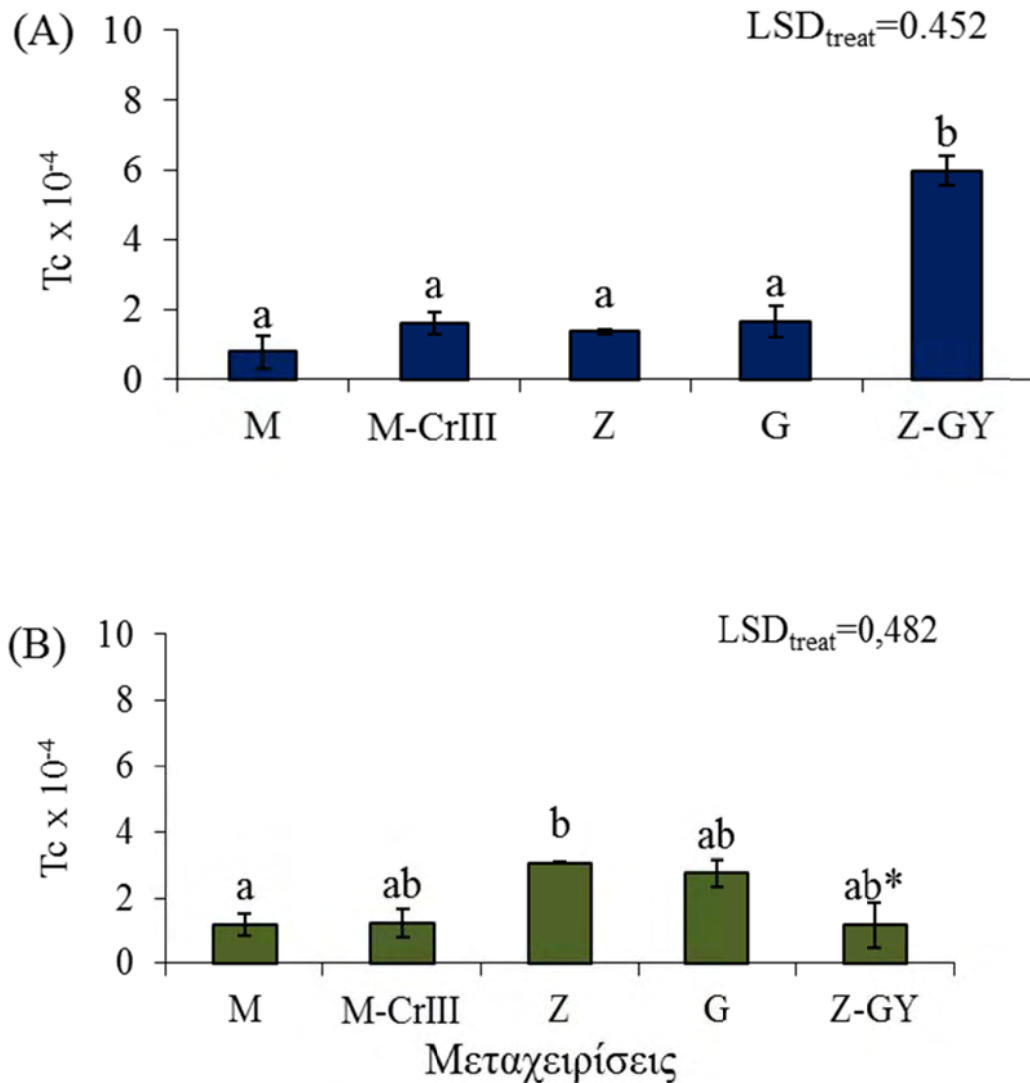
Διάγραμμα 8.51: Ολικό χρώμιο (CrIII + CrVI) φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B).
 * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.51(A) προκύπτει ότι τα βελτιωτικά δεν βοήθησαν στην μείωση μεταφοράς του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό σε σύγκριση με τον μάρτυρα (M – CrIII).

Από το διάγραμμα 8.51(B) προκύπτει ότι η προσθήκη τρισθενούς χρωμίου και βελτιωτικών δεν προκάλεσε στατιστικά σημαντική μείωση στην μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό σε σύγκριση με τους μάρτυρες (M και M-CrIII).

Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά, στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκαν τρισθενές χρώμιο και το σύστημα Z-GY, η μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερη στα φυτοδοχεία με κοπριά σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά.

Οι Ying-ping *et al.* (2011) σε δείγματα σέλινου, κινέζικου λάχανου και μαρουλιού που πάρθηκαν από κανάλι λυμάτων (οργανική ουσία 3.27 % και ολικό χρώμιο 995 mg kg⁻¹), βρήκαν ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στα φυτά ήταν 6.5, 14.9 και 11.8 mg kg⁻¹, αντίστοιχα. Όταν πήραν δείγματα από μία άλλη περιοχή (οργανική ουσία 3.45 % και ολικό χρώμιο 105 mg kg⁻¹), τα επίπεδα του χρωμίου στα φυτά ήταν 8.3 mg kg⁻¹ για το σέλινο, 15.8 mg kg⁻¹ για το κινέζικο λάχανο και 15.2 mg kg⁻¹ για το μαρούλι. Σε αντίθεση με την παραπάνω εργασία όπου η αύξηση της οργανικής ουσίας επέφερε αύξηση της μεταφορά του ολικού χρωμίου από το έδαφος στο φυτό, στην παρούσα μελέτη όταν η οργανική ουσία αυξήθηκε από 2.51 % σε 3.09 %, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα φυτά μειώθηκε από 89 σε 69 mg kg⁻¹. Σύμφωνα με την άποψη των Hansel *et al.* (2003) η μείωση αυτή πιθανόν να οφείλεται ότι τα μέταλλα όταν συνδυάζονται με την οργανική ουσία είναι δύσκολο να απορροφηθούν από τα φυτά, και ιδίως τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται από αργή απορροφητικότητα λόγω χαμηλής αδράνειας, όπως το τρισθενές χρώμιο. Εξάλλου αυτό είναι κάτι που επιβεβαιώθηκε και στις εκχυλίσσεις με DTPA, όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Άρα αυτή η εικόνα της έλλειψης επίδρασης των βελτιωτικών και της κοπριάς δεν μας εκπλήσσει καθώς οι εκχυλισμένες (και άρα και οι διαθέσιμες) συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα χαμηλές.



Διάγραμμα 8.52: Συντελεστής μεταφοράς Tc σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B).

* Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.52(A) προκύπτει ότι ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) ήταν στατιστικά υψηλότερος στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε το βελτιωτικό Z-GY σε σχέση με τις άλλες μεταχειρίσεις.

Από το διάγραμμα 8.52(B) προκύπτει ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) ήταν στατιστικά υψηλότερος στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε κοπριά, τρισθενές χρώμιο και ζεόλιθος σε σύγκριση με τον μάρτυρα M, ενώ στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε ο γκαϊτίτης και το σύστημα Z-GY δεν προέκυψαν στατιστικές διαφορές στον συντελεστή μεταφοράς (Tc) σε σύγκριση με τους μάρτυρες (M και M-CrIII).

Οι Bolan *et al.* (2003) διαπίστωσαν ότι με την προσθήκη κοπριάς η μεταφορά του Cr αυξήθηκε κατά 332%, όταν προστέθηκαν 600 mg Cr kg⁻¹ και 50 g kg⁻¹ οργανικός άνθρακας. Όσο αφορά τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, όταν προστέθηκαν 100 mg Cr kg⁻¹ και 7 g kg⁻¹ οργανικός άνθρακας υπήρξε αύξηση κατά 114%. Η διαφορά αυτήν πιθανόν να οφείλεται στην μικρότερη δόση χρωμίου και οργανικού άνθρακα που προστέθηκαν στο έδαφος. Οι εξαιρετικά χαμηλές τιμές Tc επιβεβαιώνουν την σχετική χαμηλή αδράνεια του τρισθενούς χρωμίου, καθώς η μετακίνηση του από το έδαφος (παρόλο το γεγονός ότι οι ολικές συγκεντρώσεις ήταν στα επίπεδα της εκατοντάδας mg kg⁻¹) προς το φυτό ήταν ιδιαίτερα αργή.

Οι Ying-ping *et al.* (2011) βρήκαν ότι ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) του Cr στο κανάλι λυμάτων ήταν περίπου 0.09 για το σέλινο, 0.16 για το μαρούλι και 0.17 για το κινέζικο λάχανο. Ενώ στην περίπτωση της παρούσας έρευνας ήταν 4.12 και 4.09 χωρίς και με κοπριά, αντίστοιχα. Φαίνεται λοιπόν ότι το σπανάκι μπορεί και προσροφά περισσότερο χρώμιο από άλλα λαχανικά. Βέβαια αυτό μπορεί να οφείλεται και στο γεγονός ότι οι εδαφικές συνθήκες ήταν διαφορετικές (pH = 6.86 και IAK = 14,3 cmol_c kg⁻¹ στην μελέτη των Ying-ping *et al.* και pH = 8.82 και IAK = 30.5 cmol_c kg⁻¹ στην παρούσα έρευνα).

Πίνακας 8.24 Επίδραση του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο τρισθενές χρώμιο (CrIII)

ΣΠΑΝΑΚΙ						
100 mg Cr(III) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή Cr(NO ₃) ₃						
	ΧΩΡΙΣ ΚΟΠΡΙΑ			ΜΕ ΚΟΠΡΙΑ		
	Z	G	Z-GY	Z	G	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	0	0	0
ΥΨΟΣ	0	0	0	0	0	0
mg Cr(III) kg⁻¹ εδάφους	0	0	0	0	0	0
mg ολικού Cr kg⁻¹ φυτού	0	0	0	0	0	0*
Tc	0	0	-	0	0	0*

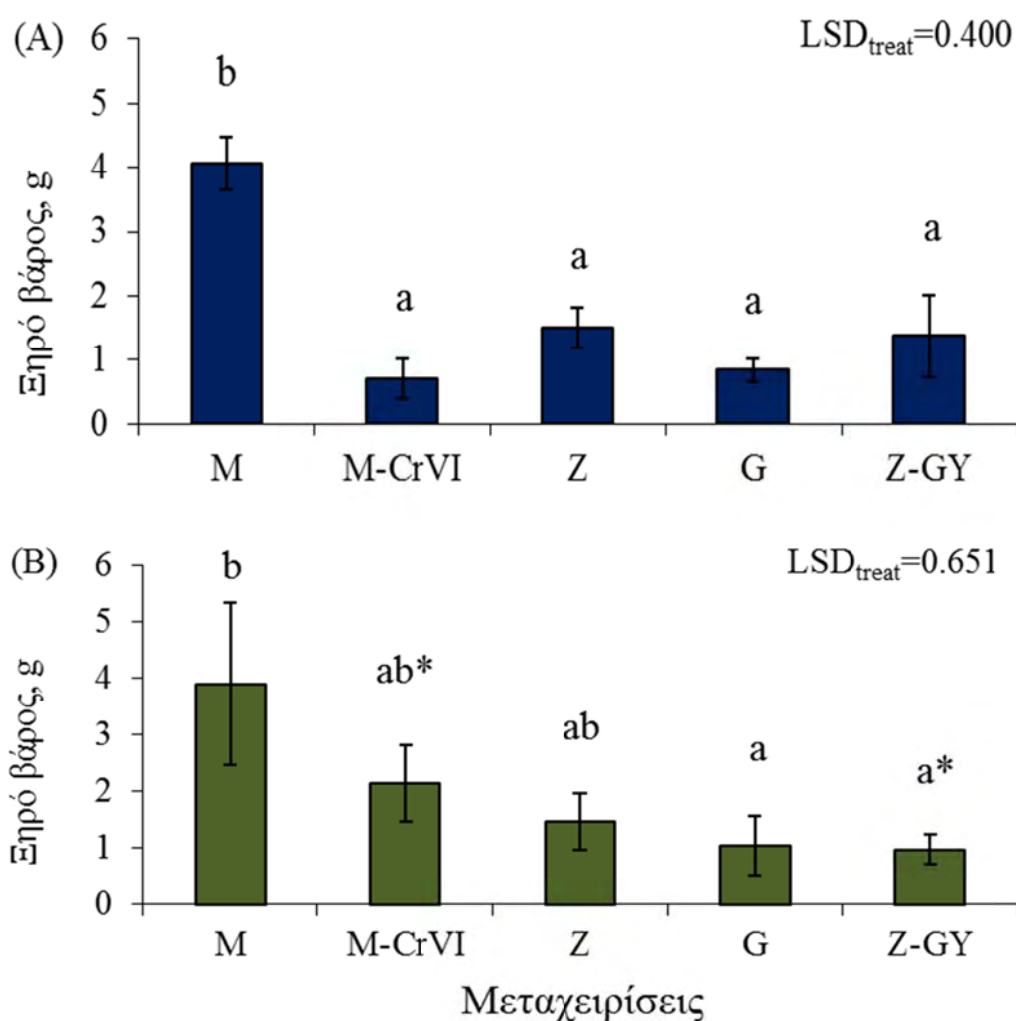
- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.24 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του τρισθενούς χρωμίου χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με κοπριά σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrIII), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

8.3.2 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με την προσθήκη κοπριάς.



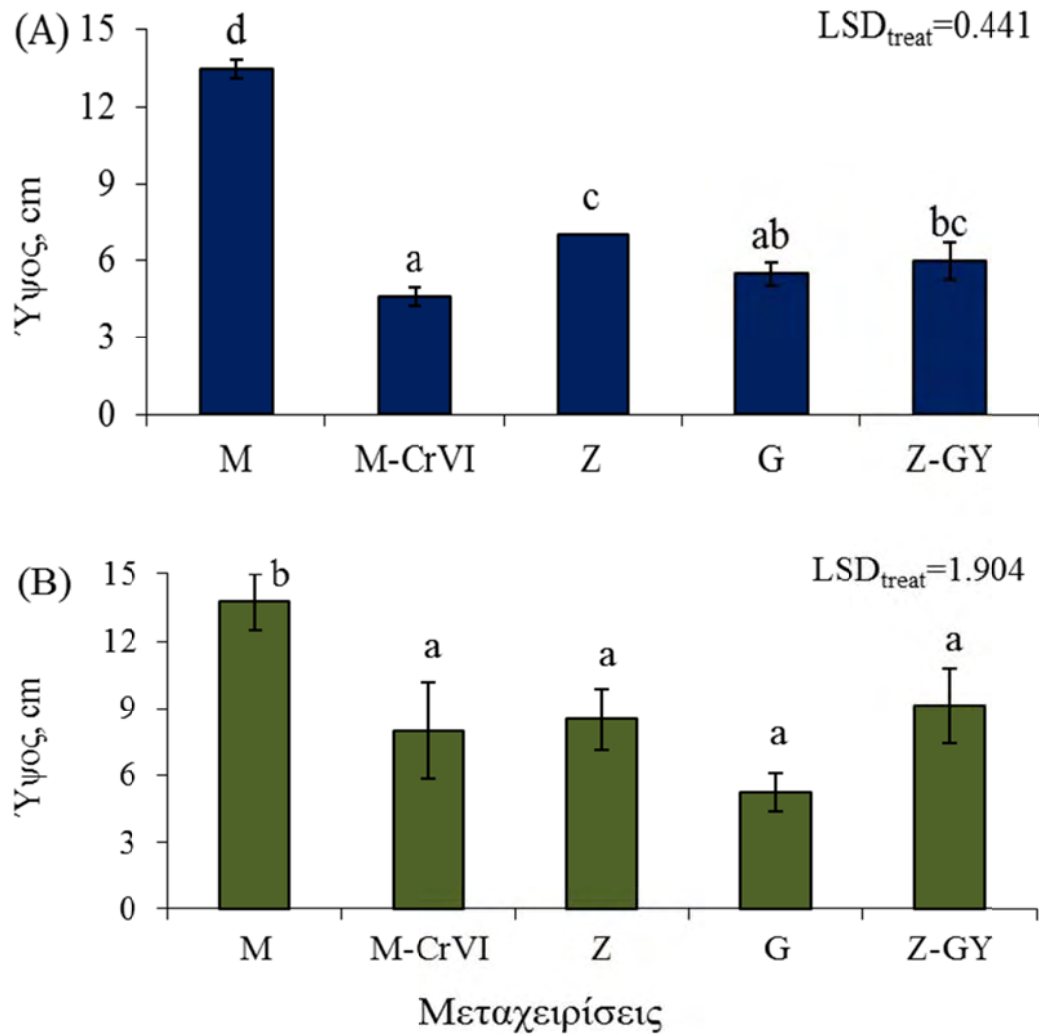
Διάγραμμα 8.53: Ξηρό βάρος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.53(A) προκύπτει ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου αλλά όχι κοπριάς μείωσε το ξηρό βάρος των φυτών σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα M. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν κανένα δεν επέδρασε θετικά στην αύξηση του ξηρού βάρους σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα M.

Από το διάγραμμα 8.53(B) προκύπτει ότι δεν προέκυψαν διαφορές μεταξύ των φυτοδοχείων του M-CrVI και των φυτοδοχείων στα οποία προστέθηκαν τα βελτιωτικά. Ανάμεσα των δύο μαρτύρων (M και M-CrVI) υπήρξε μια μικρή μείωση η οποία όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το ξηρό βάρος ήταν σημαντικά μεγαλύτερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά.

Οι Bolan *et al.* (2003) βρήκαν ότι το ξηρό βάρος του φυτού της Ινδικής μουστάρδας μειώθηκε κατά 15% στις μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε CrVI και βελτιωτικό και κατά 4% στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε κοπριά. Σύμφωνα με τα δεδομένα της παρούσας εργασίας η μείωση του ξηρού βάρους βρέθηκε 83% και 47% στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε CrVI αλλά δεν προστέθηκε κοπριά και στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε κοπριά, αντίστοιχα.



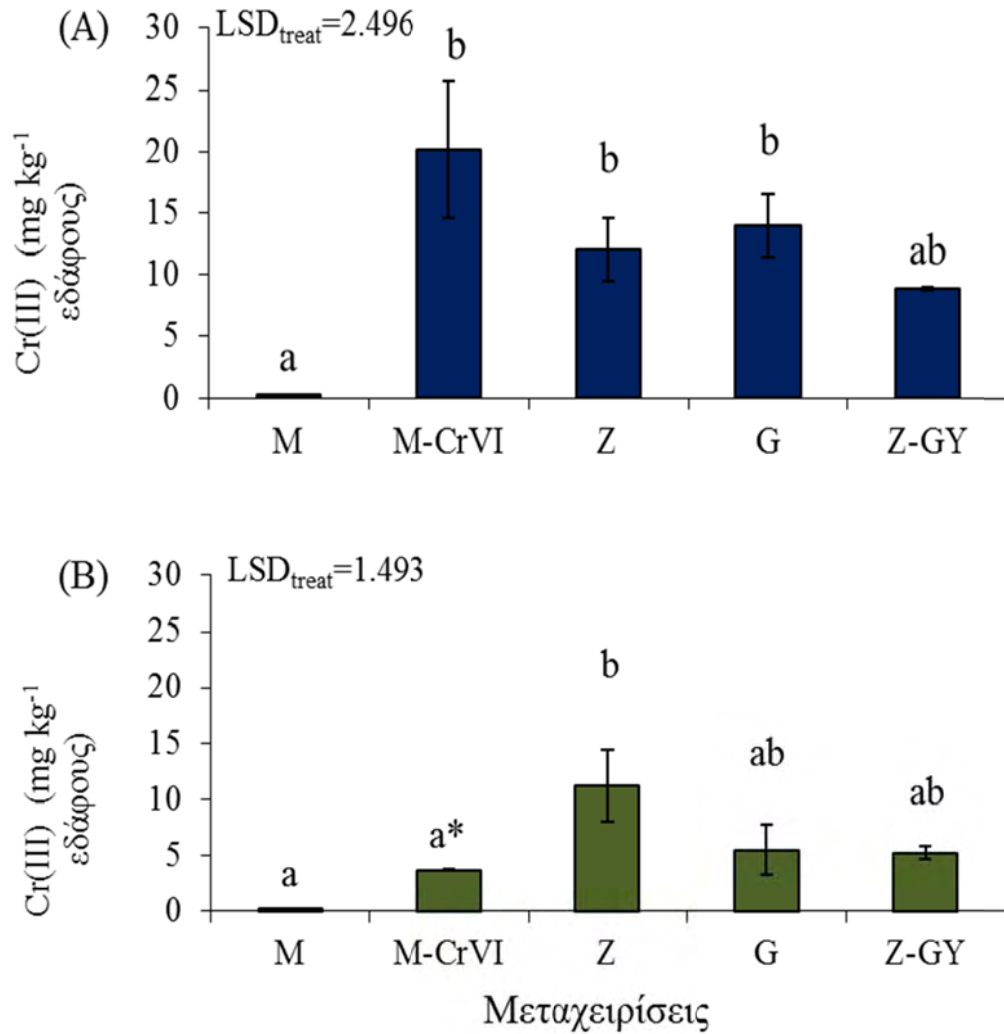
Διάγραμμα 8.54: Ύψος φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (Α) και με κοπριά (Β). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (Α) και (Β) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.54(Α) προκύπτει ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου χωρίς την προσθήκη κοπριάς μείωσε σημαντικά το ύψος των φυτών σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα Μ. Τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν κατάφεραν να επιδράσουν θετικά στην αύξηση του ύψους του φυτού σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα Μ. Σε σχέση όμως με τον Μ-CrVI μόνο ο ζεόλιθος προκάλεσε στατιστικά σημαντική αύξηση στο ύψος των φυτών.

Από το διάγραμμα 8.54(Β) προκύπτει ότι ανάμεσα στους δύο μάρτυρες (Μ και Μ-CrVI) υπήρξε στατιστικά σημαντική μείωση. Τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν βοήθησαν στην αύξηση του ύψους των φυτών.

Η μείωση του ύψους στον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε χρώμιο οφείλεται στην τοξική δράση του εξασθενούς χρωμίου. Ακόμα και η χρήση των βελτιωτικών δεν κατάφερε να αυξήσει το ύψος των φυτών στα επίπεδα του μάρτυρα Μ (το εξασθενές χρώμιο στο έδαφος πριν την προσθήκη του ήταν μηδέν).

Τα διαγράμματα των φυτοκομικών χαρακτηριστικών (ύψος και ξηρό βάρος) δείχνουν καθαρά ότι η προσθήκη $50 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$ είχε τοξική επίδραση, καθώς οι παράμετροι αυτοί μειώθηκαν σημαντικά σε σχέση με το Μ. αν και τα ανόργανα βελτιωτικά δεν βοήθησαν στην αύξηση του ξηρού βάρους στις μεταχειρίσεις προσθήκης CrVI, η κοπριά κατάφερε να αύξησει σημαντικά το ξηρό βάρος (στο Μ-CrVI) σε σχέση με τη μεταχείριση χωρίς κοπριά, κάτι που δείχνει την σημαντική επίδραση της οργανικής ουσίας στην βελτίωση των βλαστικών χαρακτηριστικών ακόμα και μετά την εγκατάσταση των τοξικών επιδράσεων. Στο ύψος διαφορές μεταξύ μεταχειρίσεων κοπριάς (με και χωρίς) δεν σημειώθηκαν, ίσως λόγω του γεγονότος ότι το ύψος διαμορφώνεται και από άλλους φυτοκομικούς παράγοντες (π.χ. γενετικούς, διαθεσιμότητα φυτού) που εδώ δεν εξετάστηκαν.



Διάγραμμα 8.55: DTPA-Τρισθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.55(A) προκύπτει ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου αλλά όχι κοπριάς αύξησε σημαντικά το εκχυλίσσιμο τρισθενές χρώμιο στο έδαφος σε σχέση με τα φυτά του μάρτυρα M. Τα βελτιωτικά προκάλεσαν μια μικρή μείωση η οποία όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε σχέση με τον M-CrVI.

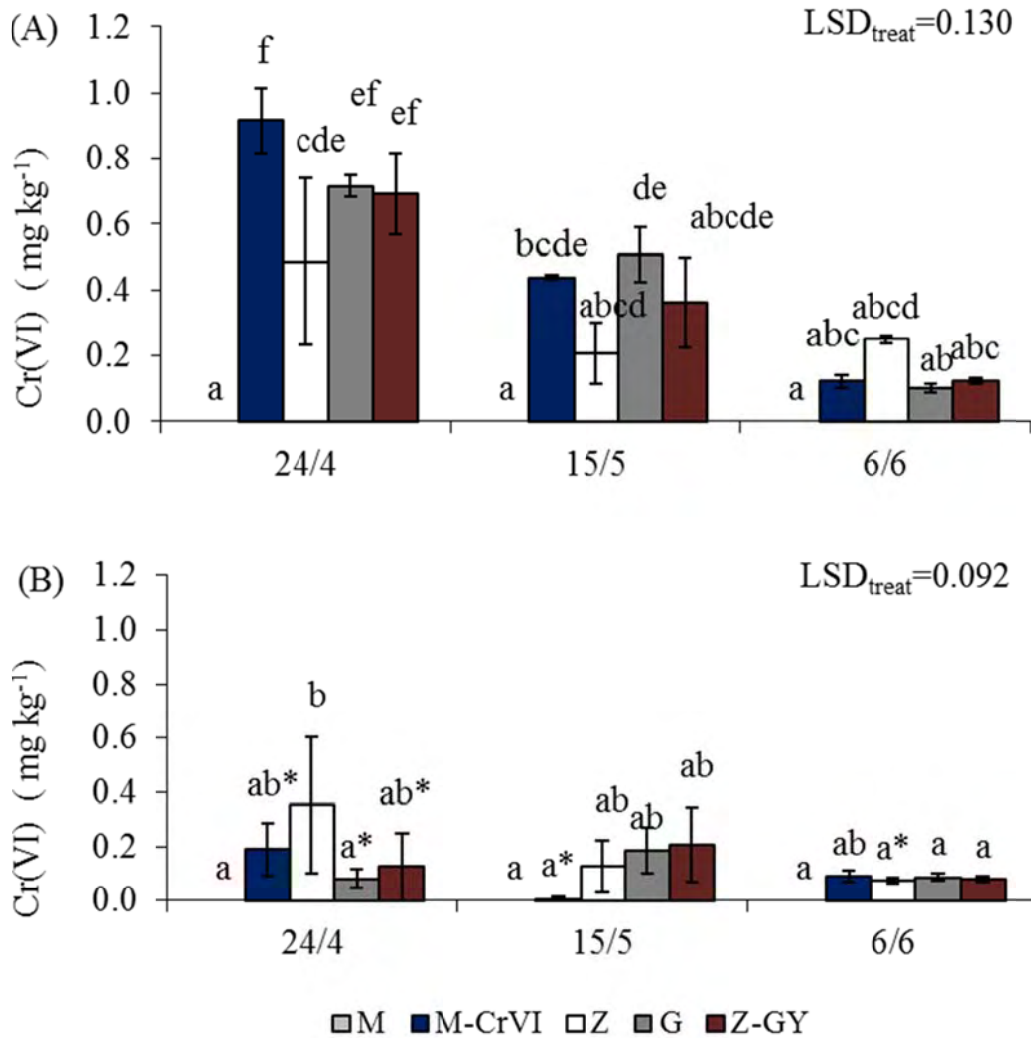
Από το διάγραμμα 8.55(B) προκύπτει ότι η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και κοπριάς (M-CrVI) αύξησε το εκχυλίσσιμο τρισθενές χρώμιο, η αύξηση όμως δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν μόνο ο ζεόλιθος προκάλεσε σημαντική αύξηση του εκχυλίσσιμου χρωμίου στο έδαφος. Δεδομένου ότι στην παρούσα μελέτη το εκχυλίσσιμο τρισθενές χρώμιο προήλθε από την αναγωγή του προστιθέμενου εξασθενούς χρωμίου, η αύξηση του τρισθενούς χρωμίου στις μεταχειρίσεις στις οποίες προστέθηκε και ο ζεόλιθος, οφείλεται πιθανόν στο γεγονός

ότι κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η παρουσία του ζεόλιθου εμπόδιζε τις κολλοειδείς επιφάνειες της προστιθέμενης οργανικής ουσίας να δεσμεύσουν το τρισθενές χρώμιο.

Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το εκχυλίσμο τρισθενές χρώμιο ήταν σημαντικά μικρότερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά. Αυτό επιβεβαιώνει τον προστατευτικό ρόλο

της οργανικής ουσίας η οποία ήταν ισχυρότατη στις μεταχειρίσεις όπου προστέθηκε κοπριά μόνο και όχι βελτιωτικά, λόγω της ταχύτερης αναγωγής του CrVI που αυτό προκάλεσε.

Στο έδαφος το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος τα επίπεδα του ολικού χρωμίου ήταν αρκετά υψηλά (περίπου 298 mg kg^{-1}). Η προσθήκη $50 \text{ mg CrVI kg}^{-1}$ αύξησε την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο έδαφος, περίπου στα 350 mg kg^{-1} . Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου στο έδαφος μετά το πέρας του πειράματος.



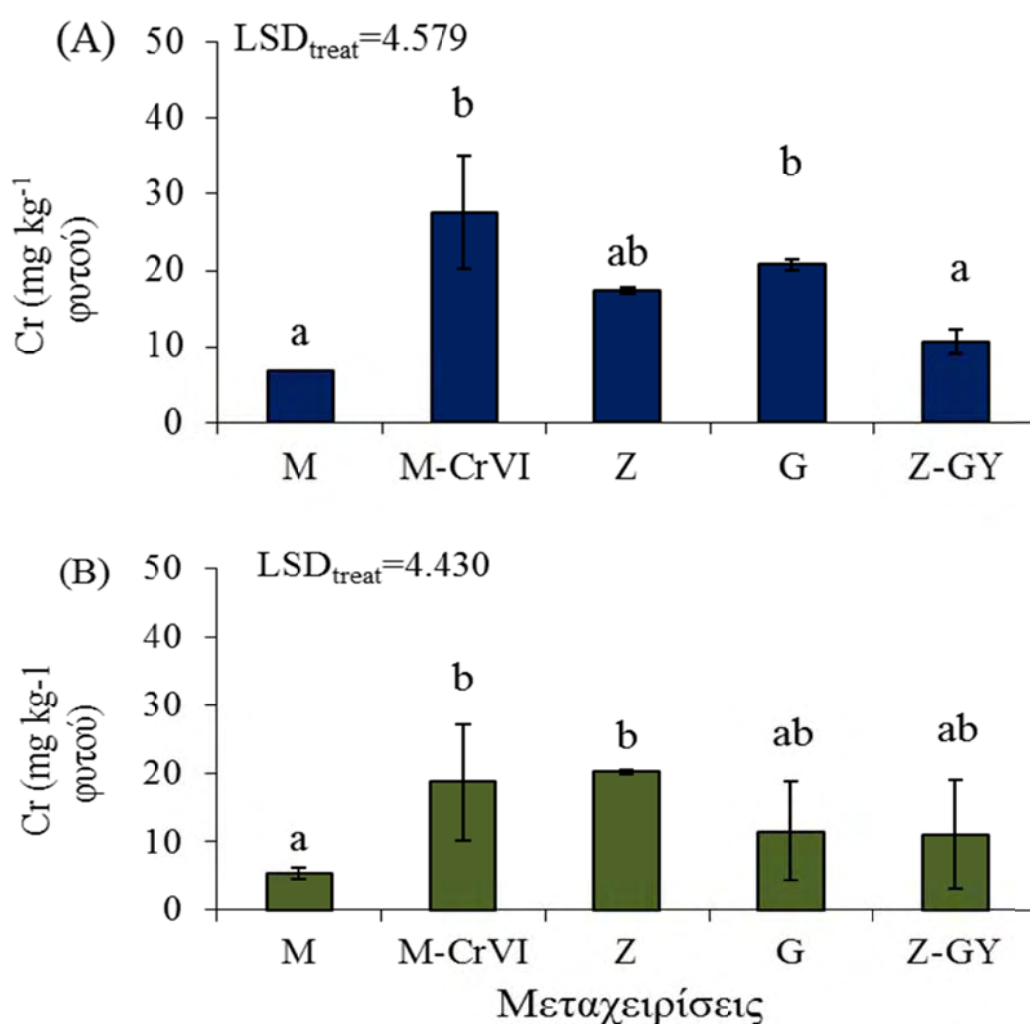
Διάγραμμα 8.56: Ανταλλάξιμο εξασθενές χρώμιο εδάφους σε μεταχειρίσεις χωρίς (Α) και με κοπριά (Β). * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (Α) και (Β) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Ο προσδιορισμός του ανταλλάξιμου εξασθενούς χρωμίου σε νωπό δείγμα εδάφους έγινε σε τρεις ημερομηνίες στις 24/4/2011, στις 15/5/2011 και 6/6/2011.

Από τα διαγράμματα 8.56(Α) και (Β) προκύπτει ότι το εξασθενές χρώμιο σε όλες τις μεταχειρίσεις (χωρίς και με κοπριά) είχε σταδιακή μείωση με την πάροδο του χρόνου και η μείωση αυτή ήταν πιο γρήγορη στις μεταχειρίσεις με κοπριά. Μάλιστα στις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά τα επίπεδα του ανταλλάξιμου CrVI μόνο στο τέλος του πειράματος (6/6/2011) μειώθηκαν σε τιμές παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην πρώτη μέτρηση (24/4/2011) του ανταλλάξιμου CrVI στις μεταχειρίσεις με κοπριά.

Οι Sherma and Foster (1993) έδειξαν ότι με την παρουσία της οργανικής ουσίας είχε τη μέγιστη ικανότητα συγκράτησης ως προς το CrVI, ακόμη και κάτω από

δυσμενείς τιμές του pH = 5, ενώ σε έδαφος στο οποίο δεν έγινε προσθήκη οργανικής ουσίας η μέγιστη ικανότητα συγκράτησης επετεύχθη σε τιμή pH 8. Επίσης οι Kozuh *et al.* (2000) αναφέρουν ότι όταν πρόσθεσαν 50 mg Cr(VI) kg⁻¹ οργανική ουσία ανήγαγε το ανταλλάξιμο CrVI μέσα σε 10 ημέρες. Στην παρούσα μελέτη το ανταλλάξιμο CrVI με την προσθήκη βελτιωτικών (ανόργανων υλικών) μειώθηκε με μικρότερο ρυθμό από ότι η μεταχείριση κοπριάς και στις 3 μετρήσεις που έγιναν κατά την διάρκεια του πειράματος. Επίσης στις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά τα επίπεδα του ανταλλάξιμο CrVI μόνο στο τέλος του πειράματος μειώθηκαν σε τιμές παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην πρώτη μέτρηση (24/4/2011) του ανταλλάξιμου CrVI στις μεταχειρίσεις με κοπριά.



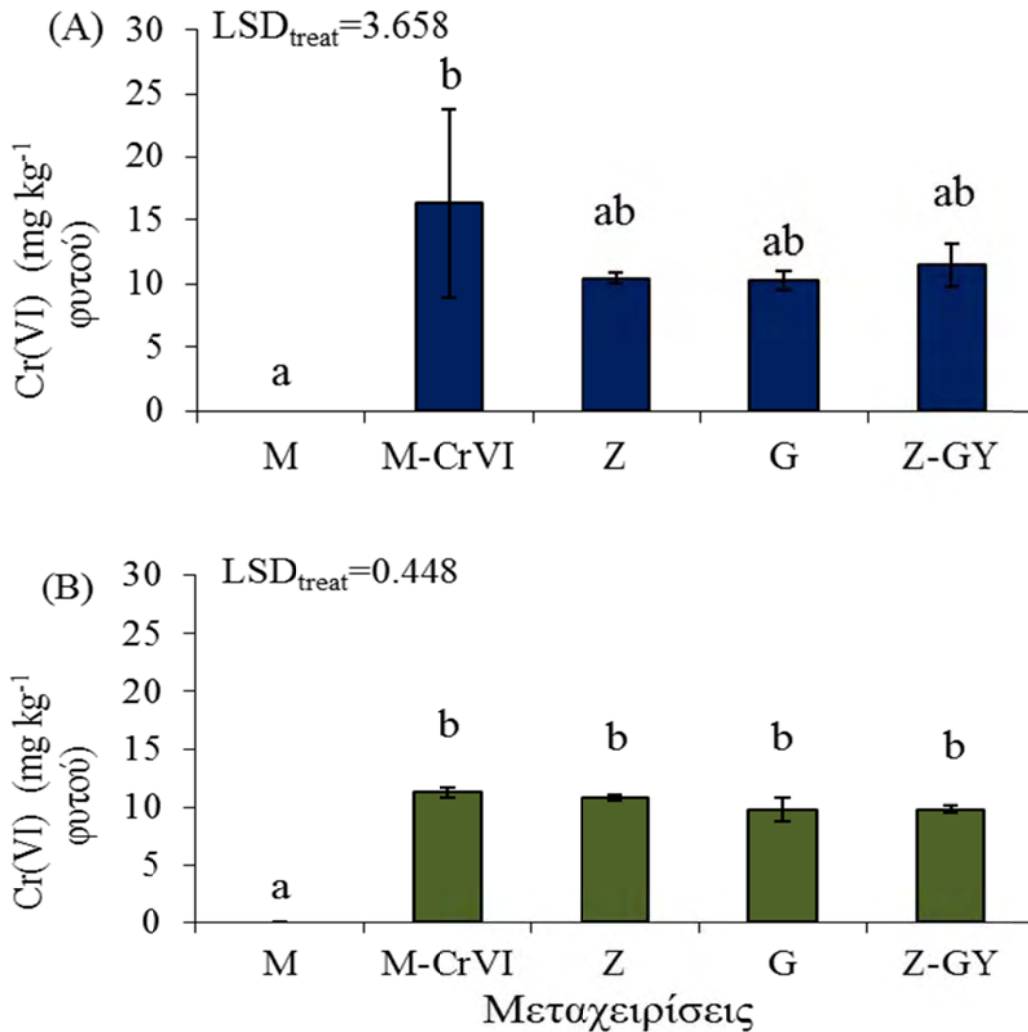
Διάγραμμα 8.57: Ολικό χρώμιο (CrIII + CrVI) φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (Α) και με κοπριά (Β).

* Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (Α) και (Β) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.57(A) προκύπτει ότι από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν το σύστημα Z-GY βοήθησε σημαντικά στην μείωση της συγκράτησης του ολικού χρωμίου στο φυτό σε σύγκριση με τον μάρτυρα (M-CrVI). Ο ξεόλιθος και ο γκαιτίτης επίσης μείωσαν την συγκράτηση του ολικού χρωμίου στο φυτό αλλά η μείωση δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Από το διάγραμμα 8.57(B) προκύπτει ότι κανένα από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν βοήθησαν στην μείωση της συγκράτησης του ολικού χρωμίου στο φυτό σε σύγκριση με τον μάρτυρα (M-CrVI) ούτε υπήρξε μείωση στις μεταχειρίσεις με κοπριά σε σχέση με εκείνες χωρίς κοπριά.

Μελέτες (π.χ. των Hanse *et al.*, 2003) έδειξαν ότι η παρουσία της οργανικής ουσίας δυσκολεύει τα βαρέα μέταλλα να συγκεντρώνονται στο υπέργειο μέρος των φυτών. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας η αύξηση της οργανικής ουσίας από 2.51 σε 3.09 % προκάλεσε κατά μέσο όρο μείωση του ολικού χρωμίου στα φυτά από 19.1 σε 15.4 mg kg⁻¹, γεγονός που συμφωνεί με την άποψη των Hansel *et al.*



Διάγραμμα 8.58: Εξασθενές χρώμιο φυτών σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B).
 * Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

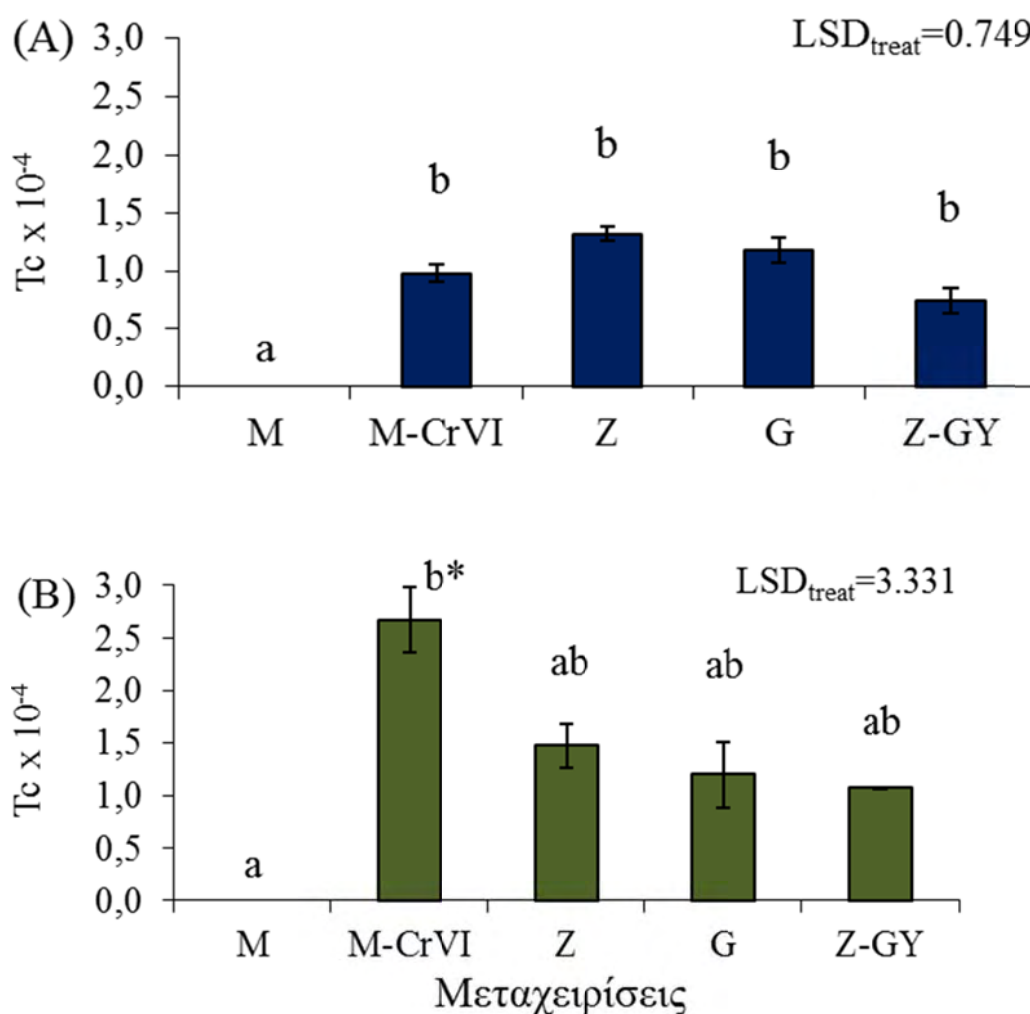
Από το διάγραμμα 8.58(A) στις μεταχειρίσεις στις οποίες δεν έγινε προσθήκη κοπριάς τα βελτιωτικά μείωσαν το εξασθενές χρώμιο στο φυτό αλλά η μείωση δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε σύγκριση με τον μάρτυρα M.

Από το διάγραμμα 8.58(B) προκύπτει ότι τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν βοήθησαν σημαντικά στην μείωση του εξασθενούς χρωμίου στο φυτό σε σύγκριση με τον μάρτυρα M.

Το γεγονός ότι τα βελτιωτικά δεν προκάλεσαν σημαντική μείωση στο εξασθενές χρώμιο στα φυτά, πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα φυτά συσσωρεύουν το εξασθενές χρώμιο καθ' όλην την διάρκεια του πειράματος.

Οι Bank *et al.* (2006) όταν πρόσθεσαν οργανικά βελτιωτικά στο έδαφος βρήκαν ότι το η συγκέντρωση του CrVI στο φυτό μειώθηκε κατά 8% σε σύγκριση με τις

μεταχειρίσεις στις οποίες δεν προστέθηκαν οργανικά βελτιωτικά. Σε αντίθεση τα δεδομένα της παρούσας εργασίας έδειξαν μια μείωση 31%. Η διαφορά αυτή πιθανόν οφείλεται στο διαφορετικό φυτό το οποίο χρησιμοποιήθηκε καθώς και στα διαφορετικά εδάφη.



Διάγραμμα 8.59: Συντελεστής μεταφοράς Tc σε μεταχειρίσεις χωρίς (A) και με κοπριά (B).

* Υποδηλώνει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των γραφημάτων (A) και (B) όταν ίδιες μεταχειρίσεις συγκρίνονται.

Από το διάγραμμα 8.59(A) προκύπτει ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) δεν ήταν στατιστικά σημαντικός στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκαν βελτιωτικά σε σύγκριση με τον μάρτυρα (M-CrVI).

Από το διάγραμμα 8.59(B) προκύπτει ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) μειώθηκε στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκαν βελτιωτικά αλλά η μείωση δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε σύγκριση με τον μάρτυρα (M-CrVI).

Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά ο συντελεστής μεταφοράς (Tc) ήταν

σημαντικά μικρότερος από ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά. Αυτό, αν και φαίνεται μη αναμενόμενο, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η προσθήκη της οργανικής ουσίας αύξησε το ξηρό βάρος (αυτό αναφέρεται ως γενική τάση, ακόμα και στις μεταχειρίσεις όπου αυτή η αύξηση δεν ήταν στατιστικά σημαντική). Επειδή ο Tc είναι το παράγωγο της συγκέντρωσης CrVI στο φυτό επί του ξηρού βάρους, η αύξηση του ξηρού βάρους με την οργανική ουσία πιθανό να είναι ο λόγος αύξησης του Tc με την κοπριά.

Όσο αφορά τον συντελεστή μεταφοράς Tc οι Bolan *et al.* (2003) αναφέρουν μείωση από 4.20 (στο έδαφος χωρίς καμία επέμβαση) σε 3.92 με την προσθήκη 2% οργανικού άνθρακα. Σε αντίθεση τα πειραματικά της παρούσας εργασίας έδειξαν αύξηση του Tc από 0.98 στις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά σε 2.68 στο έδαφος με κοπριά (με προσθήκη 0.7% οργανικό άνθρακα). Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο πειραμάτων μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στην παρούσα μελέτη η οργανική ουσία ήταν υψηλότερη.

Πίνακας 8.25 Επίδραση του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI)

ΣΠΑΝΑΚΙ						
50 mg Cr(VI) kg ⁻¹ εδάφους υπό μορφή CrO ₃						
	ΧΩΡΙΣ ΚΟΠΡΙΑ			ΜΕ ΚΟΠΡΙΑ		
	Z	G	Z-GY	Z	G	Z-GY
Ξ.Β.	0	0	0	0	0	0*
ΥΨΟΣ	+	0	0	0	0	0
mg Cr(III) kg⁻¹ εδάφους	0	0	0	-	0	0
mg Cr(VI) kg⁻¹ εδάφους	-	-	-	-	-	-
mg ολικού Cr kg⁻¹ φυτού	0	0	-	0	0	0
mg Cr(VI) kg⁻¹ φυτού	0	0	0	0	0	0
Tc	0	0	0	0	0	0

- Τάση μείωσης

+ Τάση αύξησης

0 Καμία τάση

Στον πίνακα 8.25 φαίνονται οι γενικές τάσεις της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών στην καλλιέργεια του σπανακιού χωρίς και με κοπριά

σε σύγκριση με τον μάρτυρα στον οποίο προστέθηκε μόνο εξασθενές χρώμιο (CrVI), οι οποίες αναλυτικά έχουν περιγραφεί από τα παραπάνω διαγράμματα.

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενόγλωσση

- Abdel-Samad, H. and Watson, P.R., 1998. An XPS study of the adsorption of lead on goethite. *Applied Surface Science* 136: 46 - 54.
- Akinci, I.E. and Akinci, S., 2010. Effect of chromium toxicity on germination and early seedling growth in melon (*Cucumis melo* L.). *African Journal of Biotechnology* 9: 4589 - 4594.
- Aldrich, M. V., Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R. and Parsons, J. G., 2003. 'Uptake and Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Mesquite (*Prosopis* spp.): Chromate-Plant Interaction in Hydroponic and Solid Media Studied Using XAS', *Environ. Sci. Technol* 37: 1859.
- Allen, E.R., Hossner, L.R., Ming, D.W. and Henninger, D.L., 1993. Solubility and cation exchange in phosphate rock and saturated clinoptilolite mixture. *Soil Science Society of America* 57: 1368 - 1374.
- Allen, E.R., Ming, D.W., Hossner, L.R. and Henninger, D.L., 1996. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society of America* 60: 1467 - 1472.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. and Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37: 4855 - 4862.
- Arora, M., Eddy, N.K., Mumford, K.A., Baba, Y., Perera, J.M., Geoff W. and Stevens, G.W., 2010. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. *Cold Regions Science and Technology* 62: 92 - 98.
- Ayala, Vega, J. L., Alvarez, R. and Loredó, J., 2008. Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru). *Environmental Geology* 53: 1323 - 1330.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrin, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33: 2469-2479.
- Banks, M. K., Schwab, A. P., & Henderson, C., 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere* 62: 225-264.
- Barnhart, J., 1998. Occurrences, uses, and properties of chromium, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 23: S3 - S8.
- Basaldella, E.I., Vázquez, P.G., Iucolano, F. and Caputo, D., 2008. Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 313: 574 - 578.
- Bernardi, A.C.C., Monte, M.B.M., Paiva, P.R.P., Werneck, C.G., Haim, P. G. and Barros F.S., 2010. Dry matter production and nutrient accumulation after successive crops of lettuce, tomato, rice and andropogon grass in a substrate with zeolite. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 34: 435 - 442.
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P. and Bennett, T., 1996. Sorption and filtration of metals using iron-coated sand. *Water Research* 30: 2609 - 2619.

- Boulton, J., 1975. Liming effect on the toxicity to perennial ryegrass for a sewage sludge contaminated with zinc, nickel, copper and chromium. *Environmental Pollution* 9: 295 - 304.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Natesan, R., & Koo, B. J. (2003). Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *Journal of Environmental Quality* 32: 120 - 128.
- Burriesci, N., Valente, S., Zipelli, C. and Bart, J.C., 1984. Studies on zeolites in agriculture. Effect on crop growth of *Prunus persica* and *Vitis vinifera*. *Zeolites* 4: 373 – 376.
- Cadena F., Rizvi R. and Peters R. W., 1990. Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. In *Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Drexel University, pp. 77 - 94.
- Cary, E.E., 1982. Chromium in air, soil and natural waters. In: S. Langard (Editor), *Biological and Environmental Aspect of Chromium*, Elsevier Biomedical Press, New York, pp. 49 - 64.
- Cary, E.E., Rutzke, M., 1983. Electrochemical atomic absorption spectroscopic determination of chromium in plant tissues. *Journal of The Association Of Official Analytical Chemists* 850-852.
- Chakir, A., Bessiere, J., Kacem, K. and Marouf, B., 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials B95*: 29 - 46.
- Chen, Y.G., He, Y., Ye, W.M., Lin, C.L., Zhang, X.F. and Ye, B., 2012. Removal of chromium(III) from aqueous solutions by adsorption on bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-012-1569 - 3.
- Dass, S. and Prakash, S., 1998. A study on the uptake of trivalent and hexavalent chromium by paddy (*Oryza sativa*)" possible chemical modifications in rhizosphere. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 62: 53 - 58.
- Desmet, E., Levi, C., Myttenaer, R.A. and Verfaillie, G., 1975. The Behavior of Chromium in Aquatic and Terrestrial Food Chains. EUR 5475e Boite postale 1003, Luxemburg, pp. 43 - 81.
- Dey S.K, Jena P.P. and Kundu S., 2009. Antioxidative efficiency of *Triticum aestivum* L. exposed to chromium stress. *Journal Of Environmental Biology* 30:539 - 44.
- Hansel, C. M., Wielinga B. W. and Fendorf, S., 2003. Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 401–412.
- Huang, Z.T. and Petrovic, A.M., 1994. Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated and based golf greens. *Journal Of Environmental Quality* 23: 1190 – 1194.
- Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., Montes, M., de la Rosa, G. and Corral-Diaz, B., 2004. Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: impact on plant growth and uptake of nutritional elements. *Bioresource Technology* 92: 229-235.

- Gheju, M., Balcu I. and Cioprc, M., 2009. Analysis of hexavalent chromium uptake by plants in polluted soils. *Ovidius University Annals of Chemistry* 20: 127 - 131.
- Golovatyj, S.E., Bogatyreva E.N. and Golovatyj, S.E., 1999. Effect of levels of chromium content in a soil on its distribution in organs of corn plants. *Soil research and use of fertilizers* 197-204.
- Gopal, R., Rizvi, A.H. and Nautiyal, N., 2009. Chromium Alters Iron Nutrition and Water Relations of Spinach. *Journal of Plant Nutrition* 32: 1551 – 1559.
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic-Markovic, M., Tao, M.X. and Ellis, A.V., 2010. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 183: 616 – 621.
- James, B.R. and Bartlett, R.J., 1984. Plant soil interactions of chromium. *Journal Of Environmental Quality* 13: 67 - 70.
- Jianfa Li, Yimin Li and Qingling Meng, 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 174: 188 – 193.
- Jiang X, Zhou J, Zhu M, He W. and Yu G, 2001. Charge characteristics on the clay surface with interacting electric double layers. *Soil Science* 166:1249 - 1254.
- Kallo, D., 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications* 519 - 550.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M. and Armagan, B., 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials* 136:604 - 609.
- Kavoosi, M., 2008. Effects of Zeolite Application on Rice Yield, Nitrogen Recovery, and Nitrogen Use Efficiency. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38:1- 2, 69 - 76.
- Kesraouiouki, S., Cheeseman, C.R. and Perry, R., 1994. Natural zeolite utilization in pollution-control—a review of applications to metals effluents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59: 121 - 126.
- Khan S. A., Riaz-ur-Rehman A. and Khan M. A., 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manage* 15: 271-282.
- Kovacevic, D., Pohlmeier, A., Ožbas, G., Narre, H.-D. and Kallay, M.J.N., 2000. The adsorption of lead species on goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166: 225 - 233.
- Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, V., Motto, H. and Raskin, I.: 1995. 'Phytoextraction: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Soils'. *Environmental Science and Technology* 29: 1232.
- Kozuh, N., Stupar, J., & Gorenc, B. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science and Technology* 34: 112-119.
- Lazaridis, N.K. and Charalambous, C., 2005. Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads. *Water Research* 39: 4385 - 4396.

- Lebedynets, M., Sprynsky, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R. and Buszewski, B., 2004. Adsorption of NH_4^+ ions onto a natural zeolite: transcarpathian clinoptilolite, *Adsorption Science and Technology* 22: 731 - 741.
- Liu, H.B., Chen, T.H., Chang, D.Y., Chen, D., Liu, Y., He, H.P., Yuan, P. and Frost, R., 2012. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Materials Chemistry and Physics* 133: 205 - 211.
- López-Luna, J., Gonzalez-Chavez, M.C., Esparza-García F.J. and Rodríguez-Vázquez, R., 2009. Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. *Journal of Hazardous Materials* 163: 829 - 834.
- Lytle, C. M., Lytle, F. W., Yang, N., Qian, J. H., Hansen, D., Zayed, A. and Terry, N., 1998. 'Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Wetland Plants: Potential for In Situ Heavy Metal Detoxification'. *Environmental Science and Technology* 32: 3088.
- Mallick, S., Sinam, G., Kumar Mishra, R. and Sinha, S., 2010. "Interactive effects of Cr and Fe treatments on plants growth, nutrition and oxidative status in *Zea mays* L.," *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 987 - 995.
- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Saeid Eslamian, S., Farhad Mousavi, S., Karim C. Abbaspour, K.C. and Majid Afyuni, M., 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science* 51: 323 - 329.
- Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O. and Otieno, F., 2010. Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, available at: <http://www.ewisa.co.za/literature/files/144%20Masukume.pdf> (accessed on 26/08/2010).
- Mena-Duran, C.J., Sun Kou, M.R., Lopez, T., Azamar-Barrios, J.A., Aguilar, D.H., Dominguez, M.I., Odriozola, J.A. and Quintana, P., 2008. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Appl. Surf. Sci.* 253: 5762 - 5766.
- Mishra, S., Singh, V., Srivastava, S., Srivastava, R., Srivastava, M.M., DASS, S., Satsangi G.P. and Prakash, S., 1995. Studies on Uptake of Trivalent and Hexavalent Chromium by Maize (*Zea mays*). *Food and Chemical Toxicology* 33: 393 - 398.
- Mytych, P., Cieřła, P. and Stasicka, Z., 2005. Photoredox Processes in the Cr(VI) – Cr(III) – Oxalate System and Their Environmental Relevance", *Applied Catalysis B:Environmental* 59: 161 - 170.
- Patra, U, Gupta, S, Talapatra, S.N. and Giri, A.K., 2001. Genotoxic effects after in vivo exposure of vegetable extracts containing heavy metals from the Dhapa area of Calcutta, India. I. Effects of cauliflower, spinach and radish. *Food and Chemical Toxicology* 39: 67 - 72.
- Peralta, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E. and Parsons, J.G., 2001) Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology* 66: 727- 734.

- Pratt, P.F., 1966. Chromium, in: H.D. Chapman (Ed.), *Diagnostic Criteria of Plants and Soils*, Quality Printing Company, Abilene. TX, pp 136 - 141.
- Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Vancina, V. and Hodzic, E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites, *Water Research* 34: 3675 - 3681.
- Salami, N and Adecola, F. A., 2002. A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution. *Bulletin Of the Chemical Society Of Ethiopia* 16: 1 -8.
- Salt, D.E., Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, S. and Raskin, I., 1994. 'Phytoremediation: A New Technology for the Environmental Cleanup of Toxic Metals', *Proceeding of International Symposium Research on Conservation and Environmental Technology for Metallic Industry*, Toronto, Canada.
- Sampanpanish, P., Pongsapich, W., Khaodhiar S. and Khan, E., 2006. Chromium Removal From Soil By Phytoremediation With Weed Plant Species In Thailand. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 6: 191 - 206.
- Santiago I., Worland V. P., Cazares-Rivera E. and Cadena F, 1992. Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites. *47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, pp. 669 - 710. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI.
- Scoccianti V, Crinelli R, Tirillini B, Mancinelli V, Speranza A (2006). Uptake and toxicity of Cr(III) in celery seedlings. *Chemosphere* 64: 1695 - 1703.
- Sepaskhah, A.R. and Barzegar M., 2010. Yield, water and nitrogen-use response of rice to zeolite and nitrogen fertilization in a semi-arid environment. *Agricultural Water Management* 98: 38 - 44.
- Sepaskhah, A.R.. and Yousefi, F., 2008. Effects of zeolite application on nitrate and ammonium retention of a loamy soil under saturated conditions. *Australian Journal Of Soil Research* 45: 368 – 373.
- Shanker, A.K., Cervantes, C. and Loza-Talavera, S H., 2005. Avudainayagam, Chromium toxicity in plants. *Environmental International*. 31: 379 - 753.
- Shankera, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera H. and Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31: 739 - 753.
- Sharma, D. C., & Forster, C. F., 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research* 7: 1201-1208.
- Sharma D.C, Chatterjee C. and Sharma C.P., 1995. Chromium accumulation by barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Journal Of Experimental Botany* 25: 241 - 251.
- Sharma, D.C. and Sharma, C.P., 1993. Chromium uptake and its effects on growth and biological yield of wheat. *Cereal Research Communication* 21: 317 - 21.
- Sharma, D.C. and Mehrotra, S.C., 1993. Chromium toxicity effects on wheat (*Triticum aestivum* L cv HD 2204). *Indian Journal Of Environmental Health* 35:330 -332.
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M. and Du, Sh., 2009. Progress in remediation of hazardous heavy metal - polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1 - 6.

- Siciliano, J., Krulick, S., Heisler, E.G., Schwartz J.H. and White, J.W., 1975. Nitrate and Nitrite Content of Some Fresh and Processed Market Vegetables. *Journal Of Agriculture and Food Chemistry* 23:461-464.
- Sinha, P., Dube, B.K. and Chatterjee C., 2005. Amelioration of chromium phytotoxicity in spinach by withdrawal of chromium or iron application through different modes. *Plant Science*. 169: 641 – 646
- Singh, A.K., 2001. Effect of trivalent and hexavalent chromium on spinach (*Spinacea oleracea* L). *Environmental Ecology* 19: 807 -810.
- Srivastava, M.M., Juneja, A., Dass, S., Srivastava, R., Srivastava, S., Mishra, S., Srivastava, S., Singh, V. and Prakash, S., 1994. Studies on the uptake of trivalent and hexavalent chromium by onion (*Allium cepa*). *Chemical Speciation and Bioavailability* 6: 27 - 30.
- Subrahmanyam, D., 2008. Effects of chromium toxicity on leaf photosynthetic characteristics and oxidative changes in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Photosynthetica* 46 : 339-345.
- Tahir, S.S. and Naseem, R., 2008. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology* 53: 312 - 321.
- Tzou, Y. M., Loeppert, R. H. and Wang, M. K., 2003. Light-Catalyzed Chromium(VI) Reduction by Organic Compounds and Soil Minerals. *Journal Of Environmental Quality* 32: 2076 - 2084.
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., Thewys, T., Vassilev, A., Meers, E., Nehnevajova, E., Lelie, D. and Mench, M., 2009. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 765 - 794.
- Volzone C. and Garrido, L.B., 2008. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management* 88: 1640 - 1648.
- Wang, Y.Q., Liu, S.J., Xu, Z., Han, T.W., Chuan, S., Zhu, T., 2006. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 136: 735 - 740.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, M. and Zhang, D.K., 2008. The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination* 218: 271 - 280.
- Wright M. J. and Davison K. L., 1964. Nitrate accumulation in crops and nitrate poisoning in animals. *Adv. Agron.* 16: 197 – 248.
- Wu, W.C., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Chen j.H. and Wang, M.K., 2008. The adsorption and catalytic transformations of chromium on Mn substituted goethite. *Applied Catalysis B: Environmental* 75: 272 - 280.
- Wyszkowski M. and Radziemska, M., 2010. Effects of Chromium (III and VI) on Spring Barley and Maize Biomass Yield and Content of Nitrogenous Compounds. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73: 1274 - 1282.
- Xi, Y., Mallavarapu, M. and Naidu, R., 2010. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Applied Clay Science* 48: 92 – 96.

- Yannick Mamindy-Pajany, Charlotte Hurel, Nicolas Marmier, Míchèle Romeo, 2000. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chimie* 12: 876 - 881.
- Ying-ping, L., Zhen-xing, W., Zhi-hui, Y., Li-yuan, C., Jian-qun, C. and Ping-fu, Y., 2011. Migration and transfer of chromium in soil-vegetable system and associated health risks in vicinity of ferro-alloy manufactory. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21: 2520 - 2528.
- Zavoda, J., Cutright, T., Szpak, J. and Fallon, 2001. 'Uptake, Selectivity, and Inhibition of Hydroponic Treatment of Contaminants. *Journal Of Environmental Engineering* 127: 502-508.
- Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. and Park, J., 2010. Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 130: 83 - 91.
- Zhan, Y., Lin, J. and Zhu, Z., 2011. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1972 - 1978.
- Zhua, J., Huang, Q., Pigna, M. and Violante, A., 2012. Competitive sorption of Cu and Cr on goethite and goethite–bacteria complex. *Chemical Engineering Journal* 179: 26 - 32.
- Zhu, Y.L., Zayed, A.M., Qian, J.H., Souza, M. and Terry, N., 1999. 'Phytoaccumulation of Trace Elements by Wetland Plants: II. Water Hyacinth', *J. Environmental Quality* 28: 339.
- Zou, J.H., Wang, M., Jiang W.S. And Liy, D.H., 2006. Effects Of Hexavalent Chromium (VI) On Root Growth And Cell Division In Rooy Tip Cells Of *Amaranthus Viridis*. *L. PakistanJournalOfBotany* 38: 673 - 681.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα εργαστηριακά πειράματα τα συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου και των ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν αυξάνει καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση αυτών στο διάλυμα. Η σειρά προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από τα υλικά που μελετήθηκαν είναι: $Z-GY > G > Z-GR > Z-B(3:1) > Z > Z-B(1:1) > Z-B(1:3) > B$, του αμμωνιακού αζώτου είναι $Z > Z-B(1:3) > Z-GR > B > Z-B(1:1) > Z-GY > G > Z-B(3:1)$, των ιόντων τρισθενούς χρωμίου είναι $Z-GY > Z-GR > G > Z-B(1:3) > Z-B(1:1) > B > Z-B(3:1) > Z$ και τέλος η σειρά προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου είναι $Z-GR > Z-GY > G > Z-B(1:1) > Z-B(3:1) > B > Z-B(1:3) > Z$.
2. Από την σύγκριση των τιμών του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης R^2 και της τυπικής απόκλισης SD της Freundlich και της Langmuir προκύπτουν τα παρακάτω:
 - Η προσρόφηση των νιτρικών από τον Z, τα μείγματα Z-B(3:1), Z-B(1:1), Z-B(1:3) και το σύστημα Z-GY έχουν καλύτερη προσαρμογή στην Freundlich από ότι στην Langmuir.
 - η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών από τα μείγματα Z-B(3:1), Z-B(1:3) και το σύστημα Z-GR ενώ η Langmuir για τον Z, B, G, το μείγμα Z-B(1:1) και το σύστημα Z-GY.
 - η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το μείγμα Z-B(1:1) και τα συστήματα Z-GY και Z-GR ενώ η Langmuir για τον B, G και τα μείγματα Z-B(3:1) και Z-B(1:3).
 - η Freundlich είναι η καταλληλότερη για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από τον Z, B, G, τα μείγματα Z-B(3:1), Z-B(1:3) και το σύστημα Z-GY ενώ η Langmuir για το μείγμα Z-B(1:1) και το σύστημα Z-GR.

3. Σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir η μέγιστη προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου και των ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν δίδονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1 Μέγιστη προσρόφηση των νιτρικών ιόντων, του αμμωνιακού αζώτου και των ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν

	Z	B	Z-B(3:1)	Z-B(1:1)	Z-B(1:3)	G	Z-GR	Z-GY
	mg g ⁻¹							
NO₃⁻	2.5	0.625	5.0	2.5	3.33	10.0	5.0	20.0
NH₄⁺ - N	50.0	25.0	50.0	33.33	25.0	16.67	50.0	33.33
Cr(III)	1.43	10.0	5.0	10.0	3.33	10.0	16.67	16.67
Cr(VI)	0.67	0.625	0.625	0.83	-	3.33	10.0	10.0

Από τις τιμές της μέγιστης προσρόφησης της Langmuir του πίνακα 8.1 προκύπτει ότι τα συστήματα Z-GR και Z-GY προσροφούν την μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς (16.7 και 10 mg g⁻¹). Το σύστημα Z-GR, το μείγμα Z-B(3:1) και ο Z προσροφούν την μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου (50 mg g⁻¹) ενώ το σύστημα Z-GY τα νιτρικά ιόντα (20 mg g⁻¹).

Από τα πειράματα του πρώτου κύκλου στο θερμοκήπιο τα συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Στην καλλιέργεια του σιταριού η προσθήκη και των δύο δόσεων αζώτου προκάλεσε σημαντική αύξηση στο ύψος των φυτών, όχι όμως στο ξηρό βάρος. Τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν επηρέασαν θετικά τα αγρονομικά χαρακτηριστικά του σιταριού εκτός από τον μπετονίτη και το μείγμα Z-B(3:1) τα οποία προκάλεσαν αύξηση στο ύψος των φυτών στην δόση των 60 kg N/στρ. (ή 150 mg N kg⁻¹). Επίσης η προσθήκη των βελτιωτικών, εκτός του ζεόλιθο και του γκαϊτίτη στην δόση των 60 kgN/στρ. (ή 150 mg N kg⁻¹), μείωσε το νιτρικό και αμμωνιακό άζωτο στο έδαφος, καθώς επίσης και την συγκέντρωση του νιτρικού

αζώτου στο φυτό. Το βελτιωτικό που επέδρασε καλύτερα ήταν ο μπετονίτης επομένως είναι το πιο κατάλληλο για την απομάκρυνση των νιτρικών από την καλλιέργεια του σιταριού και στις δύο δόσεις αζώτου.

Η προσθήκη του τρισθενούς χρωμίου και των βελτιωτικών δεν επηρέασε τα αγρονομικά χαρακτηριστικά του φυτού (ξηρό βάρος και ύψος φυτού), εκτός από τον γκαιίτη και τα συστήματα Z-GR και Z-GY τα οποία αύξησαν το ξηρό βάρος των φυτών. Επίσης η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό ενώ δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη των βελτιωτικών ο συντελεστής μεταφοράς Tc.

Η ταυτόχρονη προσθήκη εξασθενούς χρωμίου και βελτιωτικών αύξησε το ξηρό βάρος των φυτών ενώ μόνον η προσθήκη του μπετονίτη αύξησε και το ύψος των φυτών. Η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου και του συντελεστή μεταφοράς Tc στο φυτό και εξουδετέρωσε την συγκέντρωση του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι από όλα τα βελτιωτικά που μελετήθηκαν το καταλληλότερο για την απομάκρυνση του τρισθενούς και εξασθενούς χρώμιο από την καλλιέργεια του σιταριού είναι το σύστημα Z-GY. Ενώ μόνο για την απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου είναι και ο ζεόλιθος και το σύστημα Z-GR ενώ μόνο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι και ο γκαιίτης.

2. Στην καλλιέργεια του αραβοσίτου η προσθήκη των δύο δόσεων αζώτου και όλων των βελτιωτικών δεν αύξησαν το ξηρό βάρος των φυτών. Όσο αφορά το ύψος των φυτών από τα χρησιμοποιηθέντα βελτιωτικά αυτά που το αύξησαν ήταν στην δόση των 40 kg N/στρ. (ή 100 mg N kg⁻¹) ο μπετονίτης και το μείγμα Z-B(3:1) ενώ στην δόση των 80 kg N/στρ (ή 200 mg N kg⁻¹) όλα εκτός από τον ζεόλιθο. Επίσης η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε το νιτρικό και αμμωνιακό άζωτο στο έδαφος, καθώς επίσης και την συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό. Από όλα τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτά που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των νιτρικών στην καλλιέργεια του αραβοσίτου είναι ο μπετονίτη στην δόση των 40 kg N/στρ. (ή 100 mg N kg⁻¹) και το σύστημα Z-GY στην δόση των 80 kg N/στρ (ή 200 mg N kg⁻¹).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του τρισθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά που αύξησαν το ξηρό βάρος των φυτών του αραβοσίτου ήταν ο ζεόλιθος και το σύστημα Z-GR ενώ κανένα από τα βελτιωτικά δεν βοήθησε στην αύξηση του ύψους των φυτών. Ο ζεόλιθος και μπετονίτης κατάφεραν να μειώσουν την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο φυτό ενώ όλα τα βελτιωτικά μείωσαν τον συντελεστή μεταφοράς Tc. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο μπετονίτης είναι ο πιο κατάλληλος για την απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του αραβοσίτου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του εξασθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά που επέδρασαν θετικά στην αύξηση του ξηρού βάρους ήταν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης, το σύστημα Z-GR και κυρίως ο μπετονίτης ο οποίος προκάλεσε αύξηση στο ύψος των φυτών. Τα βελτιωτικά μείωσαν την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου και του συντελεστή μεταφοράς Tc στο φυτό. Επομένως, όλα τα βελτιωτικά, εκτός από το σύστημα Z-GY, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του αραβοσίτου.

3. Στην καλλιέργεια του σπανακιού όλα τα βελτιωτικά και στις δύο δόσεις αζώτου αύξησαν το ξηρό βάρος του σπανακιού. Η προσθήκη των βελτιωτικών μείωσε το νιτρικό και αμμωνιακό άζωτο στο έδαφος εκτός από τον μπετονίτη, καθώς επίσης και την συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στο φυτό. Από όλα τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος και ο γκαιτίτης ήταν αυτά που επέδρασαν καλύτερα στην απομάκρυνση των νιτρικών από την καλλιέργεια του σπανακιού στην δόση των 30 kg N/στρ (ή 75 mg N kg⁻¹). Ενώ στην δόση των 60 kg N/στρ (ή 150 mg N kg⁻¹) όλα τα βελτιωτικά είχαν την ίδια επίδραση, οπότε στην περίπτωση αυτή η επιλογή του καταλληλότερου μπορεί να γίνει με βάση το κόστος του βελτιωτικού.

Τα αποτελέσματα του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού έδειξαν μηδενικές τιμές για το ολικό χρώμιο στα φυτά και το εκχυλίσμα τρισθενές χρώμιο στο έδαφος.

Τα αποτελέσματα εδώ είναι παρόμοια με εκείνα που προέκυψαν από την εφαρμογή του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού. Το ολικό χρώμιο που μετρήθηκε στο φυτό του σπανακιού σε όλες τις μεταχειρίσεις ήταν μηδενικό.

Από τα πειράματα του δεύτερου κύκλου στο θερμοκήπιο τα συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του τρισθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά δεν επέδρασαν θετικά στα αγρονομικά χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος και ύψος) των φυτών σε όλες τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά. Η προσθήκη μόνο τρισθενούς χρωμίου χωρίς και με κοπριά αύξησε σημαντικά την περιεκτικότητα του εκχυλίσμου με DTPA τρισθενούς χρωμίου. Η προσθήκη των βελτιωτικών δεν κατάφερε να επηρεάσει σημαντικά την περιεκτικότητα του εκχυλίσμου τρισθενούς χρωμίου σε όλες τις μεταχειρίσεις. Στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκε το σύστημα Z-GY, το εκχυλίσμο με DTPA τρισθενές χρώμιο στην μεταχείριση με κοπριά ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερο σε σχέση με την μεταχείριση χωρίς κοπριά. Επίσης, τα βελτιωτικά δεν βοήθησαν στο να μειωθεί η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα φυτά. Όσο αφορά τον συντελεστή μεταφοράς Tc σε όλες τις μεταχειρίσεις κανένα βελτιωτικό δεν κατάφερε να τον μειώσει σημαντικά.

Τέλος συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά, στα φυτοδοχεία στα οποία προστέθηκαν τρισθενές χρώμιο και το σύστημα Z-GY, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό και ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν σημαντικά μικρότερα στα φυτοδοχεία με κοπριά σε σύγκριση με τα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτό που θα μπορούσε να δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου στην καλλιέργεια του σπανακιού είναι το σύστημα Z-GY με ταυτόχρονη προσθήκη κοπριάς.

2. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του εξασθενούς χρωμίου τα βελτιωτικά δεν επέδρασαν θετικά στα αγρονομικά χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος και ύψος) των φυτών σε όλες τις μεταχειρίσεις χωρίς και με κοπριά, με εξαίρεση τον ζεόλιθο ο οποίος αύξησε σημαντικά το ύψος των φυτών. Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το ξηρό βάρος ήταν σημαντικά μεγαλύτερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά. Η προσθήκη μόνο τρισθενούς χρωμίου και χωρίς κοπριά αύξησε σημαντικά την περιεκτικότητα του εκχυλίσμου με DTPA τρισθενούς χρωμίου, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα φυτοδοχεία με κοπριά. Από τα βελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν αυτό που προκάλεσε αύξηση του εκχυλίσμου τρισθενούς

χρωμίου ήταν ο ζεόλιθος στα φυτοδοχεία με κοπριά. Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά το εκχυλίσμο τρισθενές χρώμιο ήταν σημαντικά μικρότερο από ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά. Η αύξηση της οργανικής ουσίας έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην μείωση του ανταλλάξιμο CrVI από τον πρώτο χρόνος δειγματοληψίας (ενώ το εναλλάξιμο Cr VI στο έδαφος χωρίς κοπριά μειώθηκε σε εκείνα τα επίπεδα μόνο στον τρίτο χρόνο δειγματοληψίας). Όσο αφορά την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο φυτό μόνο το σύστημα Z-GY στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά κατάφερε να την μειώσει σε σύγκριση με τον μάρτυρα M-CrVI. Τα βελτιωτικά δεν κατάφεραν να μειώσουν την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα φυτά και τον συντελεστή μεταφοράς Tc χωρίς και με κοπριά. Τέλος Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις χωρίς κοπριά και με κοπριά στον μάρτυρα M-CrVI προκύπτει ότι στα φυτοδοχεία χωρίς κοπριά ο συντελεστής μεταφοράς Tc ήταν σημαντικά μικρότερος από ότι στα φυτοδοχεία με κοπριά.

Από όλα τα βελτιωτικά αυτό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την καλλιέργεια του σπανακιού είναι ο ζεόλιθος με ταυτόχρονη προσθήκη κοπριάς.

ABSTRACT

The present thesis examines the adsorption of nitrate and ammonium ions, trivalent and hexavalent chromium from environmentally friendly materials, in order to use these materials for the rehabilitation of contaminated water, waste and land using all the above.

The soil improvement materials that have been used for the experiments are zeolite, bentonite and mixtures containing those two materials, goethite and systems of zeolite –goethite red (Z-GR) and zeolite –goethite yellow (Z-GY).

Experimental phase consists of two parts: laboratory experiments and greenhouse experiments.

Laboratory experiments examined the adsorption of nitrate ions, ammoniacal nitrogen, trivalent and hexavalent chromium ions in water solutions. For the study of the adsorption of nitrate ions, ammonium nitrogen and trivalent and hexavalent chromium ions different original concentrations were used. 3 repetitions per soil improvement material were realized, while the adaptation of laboratory data was done in Langmuir and Freundlich isotherm equations, using the spreadsheet MicrosoftExcel 2003.

Greenhouse experiments consist of two experiment cycles. The experiments were realized in May – June 2010 and in April – July 2011 at the greenhouse of the School of Agricultural Sciences of the University of Thessaly. The soil was collected by the Farm of the University of Thessaly, in Velestino. The first experimental cycle examines the efficiency of soil improvement materials regarding the retention of nitrate and ammonium ions, as well as the trivalent and hexavalent chromium from wheat, corn and spinach crops. As for nitrate and ammonium ions 8 treatments were realized for each plant (8 x 3), six of them contained soil improvement material. Each treatment consisted of 3 repetitions. As for trivalent chromium 7 treatments were realized for each plant (7 x 3), five of them contained soil improvement material. Each treatment consisted of 3 repetitions. The same procedure was followed for hexavalent chromium.

The experimental cycle examined the efficiency of soil improvement materials and old manure regarding the retention of trivalent and hexavalent chromium from spinach crops. As for trivalent chromium 10 treatments were realized for each plant (10 x 4), five with manure and five without; six of them for each plant (6 x 4)

contained soil improvement material. Each treatment consisted of 4 repetitions and 40 cultivating pots of total capacity 4 kg each were placed in the greenhouse. The same procedure was followed for hexavalent chromium. The temperature during both experimental cycles in the greenhouse was ranging between 25 – 35°C. Statistical analysis of the data about the greenhouse experiments was realized with the use of Statgraphics Plus 8.1 statistical analysis software, according to the LSD test about the level of significance 95% ($p < 0.05$).

According to the values of the largest adsorption of Langmuir equation, it is deduced that the systems Z-GR and Z-GY adsorb the largest amount of trivalent and hexavalent ions (16.7 and 10 mg g⁻¹, respectively). The system Z-GR and Z adsorb the largest amount of ammoniacal nitrogen (50 mg g⁻¹), while the system Z-GY adsorbs the largest amount of nitrate ions (20 mg g⁻¹).

As for the wheat crops, bentonite was the material with the best results in both nitrogen doses. According to the results of trivalent and hexavalent chromium, the soil improvement material that is considered the most suitable for their removal, is the system Z-GY; while the most suitable materials for the removal of trivalent chromium are Z-GR, Z-GY and zeolite. The system Z-GY and goethite are the most suitable for the removal of hexavalent chromium only.

As for the corn crops, considering all the soil improvement materials that were used, those with the best results and the most suitable for the removal of nitrate ions are bentonite, at the dosage of 40 kg N / 1,000 sq. m (or 100 mg N kg⁻¹), and the system Z-GY at the dosage of 80 kg N / 1,000 sq. m. (or 200 mg N kg⁻¹). According to the results of trivalent chromium, the soil improvement material that is considered the most suitable for its removal, is bentonite, while for the removal of hexavalent chromium all the soil improvement materials, except the system Z-GY.

As for the spinach corn, zeolite and goethite were the most efficient materials regarding the removal of nitrate ions, at the dosage of 30 kg N / 1,000 sq. m. (or 75 mg N kg⁻¹). However, at the dosage of 60 kg N / 1,000 sq. m. (or 150 mg N kg⁻¹) all the soil improvement materials had the same impact; thus, in this case, the selection of the most suitable soil improvement material can be done according to their price. The results of trivalent and hexavalent chromium in the spinach crops showed zero values of total chromium in the plants and extracting hexavalent chromium in the soil.

Considering the results of trivalent chromium during the second cycle of greenhouse experiments, the soil improvement materials did not affected positively

the agronomic characteristics of the plants (dry-weight and height) during all the treatments, with or without the addition of manure. The addition of soil improvement materials did not manage to affect significantly the concentration of extracting hexavalent chromium during all the treatments. Furthermore, the soil improvement materials did not help to the reduction of the total chromium concentration in the plants. Considering all the soil improvement materials that were used, the system Z-GY with the addition of manure, is the one that could have the best possible results regarding the removal of trivalent chromium from the spinach crops.

Considering the results of hexavalent chromium, the soil improvement materials did not affected positively the agronomic characteristics of the plants (dry-weight and height) during all the treatments, with or without the addition of manure, except from zeolite, which contributed to the significant increase in plant height. Comparing the treatments without and with the addition of manure in M-CrVI, we conclude that the cultivating pots with manure had significantly higher dry-weight, comparing to the cultivating pots without manure. Zeolite was the only soil improvement material used that caused the increase of the extracting trivalent chromium, in cultivating pots with manure. The increase of the organic substance played a very important role in the reduction of exchangeable CrVI, since the first year. As far as the concentration of total chromium is concerned, only the system Z-GY in the cultivating pots without manure managed to reduce it, comparing to the M-CrVI. Zeolite with the addition of manure is the only soil improvement material that could be used for the removal of hexavalent chromium in the spinach crops.

Παραρτήματα

Παράρτημα Ι

Μέθοδοι Ανάλυσης

Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα με την χρήση της ιοντικής Χρωματογραφίας

Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση της στήλης προσδιορισμού ανιόντων τύπου IC Anion Column Metrosep Dual 2, 6.1006.100. Η στήλη περιέχει προστήλη για την συγκράτηση στερεών, τύπου PRP-1. Η στήλη αποτελείται από πολυμεθακρυλικό άλας με τεταρτοταγείς αμμωνιακές βάσεις.

Ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων έγινε με ροή ακουστικού διαλύματος 0,8ml / min και με τιμή πίεσης 37-40 bar. Πολλοί ερευνητές προτείνουν μεγαλύτερες ροές για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων. Βρέθηκε όμως από δοκιμές που έγιναν στο εργαστήριο με πρότυπα διαλύματα ότι η ιδανικότερη είναι 0,8ml/min για εδάφη και 0,8-1mL / min για διάφορα δείγματα, κυρίως ύδατος, που είναι λιγότερο επιβαρημένα. Αυτό συμβαίνει γιατί το συγκεκριμένο όργανο χρειάζεται περισσότερο χρονικό διάστημα για να ανιχνεύσει και να προσδιορίσει με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις χωρίς να χάσει κάποια ποσότητα δείγματος.

Για να αποφευχθούν τα λάθη και η καταστροφή της στήλης, κατά την διάρκεια της μέτρησης, πρέπει το δείγμα να φιλτράρεται από φίλτρα διαμέτρου 0.45 μm.

Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων ήταν το εξής:

1.3 mmol/L ανθρακικού νατρίου, υψηλής καθαρότητας + 2 mmol / L όξινου ανθρακικού νατρίου.

Ο χρόνος απόδοσης των νιτρικών ιόντων στο χρωματογράφημα ήταν 10.5 λεπτά της ώρας από την στιγμή εισόδου του δείγματος.

Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου σε δείγματα εδάφους και φυτικούς ιστούς

Εξοπλισμός

- Στήλη καδμίου αναγωγής νιτρικών
- Φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-VIS, με μονοχρωμάτορα διπλής δέσμης και λάμπα δευτερίου

- Παλινδρομικός ανακινητήρας
- Φυγόκεντρος
- Χωνιά διήθησης
- Φίλτρα κοινού ηθμού ή Whatman No 42
- Dispenser ρυθμιζόμενου όγκου με ονομαστικό όγκο 10ml και 50ml
- Ρυθμιζόμενη πιπέτα 0.5-5 mL
- Ποτήρια ζέσεως των 500 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 100 mL και 500 mL
- Σιφόνιο μιας χαραγής των 1, 2, 5, 10 και 50 mL ClassA
- Σιφόνιο μιας χαραγής των 20 mL ClassA
- Ογκομετρικές φιάλες 100, 250, 500, 1000, 2000 και 5000 mL ClassA
- Πλαστικοί σωλήνες φυγοκέντρωσης με πώμα

Αντιδραστήρια

- Νερό
- Εκχυλιστικό KCl 2M
- Επιχαλκωμένο κάδμιο
- Πυκνό διάλυμα NH_4Cl
- Αραιό διάλυμα NH_4Cl
- Αντιδραστήριο Diazotizing
(0.5 g Sulfanilamide σε 100ml διάλυμα HCl 2.4 mol / L)
- Αντιδραστήριο Coupling
(0.3 g N-(1-naphthyl)ethylenediaminedihydrochloride σε 100 mL διάλυμα HCL 0.12 mol / L)

- Stock διάλυμα , 50 mg NO₃⁻ - N / L
- Πρότυπο διάλυμα, 2 mg NO₃⁻ - N / L
- Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης NO₃⁻ - N

Πορεία (για δείγματα εδάφους)

4 g ακατέργαστου δείγματος εδάφους και 40 ml εκχυλιστικού μεταφέρονται σε πλαστική φιάλη φυγοκέντρωσης των 50 ml και ακολουθεί ανακίνηση σε μηχανικό ανακινητήρα για 1 ώρα. Στην συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρώνται για 5min στις 2000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό από κάθε δείγμα διηθείτε με ηθμό Whatman No. 42 και τέλος το διήθημα μεταφέρετε σε ψυγείο στους 2 °C - 8 °C. Η στήλη ξεπλένεται με αραιό διάλυμα NH₄Cl και κατόπιν προστίθεται σε αυτήν 1 mL διάλυμα πυκνού NH₄Cl, 2 mL διηθήματος και 75 mL αραιό διάλυμα NH₄Cl τα οποία διέρχονται από την στήλη καδμίου και καταλήγουν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Στην συνέχεια στην ογκομετρική φιάλη προστίθενται 2 mL αντιδραστηρίου Diazotizing και 2 mL αντιδραστηρίου Coupling και γίνεται αραίωση μέχρις όγκου. Μετά από παραμονή 20 λεπτών, η ένταση του ροζ χρώματος μετριέται με φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 540 nm.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Η περιεκτικότητα του εδαφικού δείγματος σε νιτρικό άζωτο, C_{NO3-N}, σε mg / kg ξηρού, υπολογίζεται από τον τύπο :

$$C_{NO3-N} \text{ (mg/ kg ξηρού)} = ((100+W_{H2O}) \cdot V_{KCl} \cdot a) / (V_s \cdot w) \text{ όπου}$$

V_{KCl}: ο όγκος, σε mL, του εκχυλιστικού KCl 2 M (συνήθως 40 ml)

a : η συγκέντρωση NO₃⁻-N, σε mg/ L, του εκχυλίσματος

w : η μάζα, σε g, του ακατέργαστου δείγματος

W_{H2O} : η % υγρασία , του ακατέργαστου δείγματος

V_s : ο όγκος, σε ml, του διηθήματος που εισάγεται στη στήλη (συνήθως 2 mL)

Πορεία (για φυτικούς ιστούς)

0.1 g δείγματος φυτικού ιστού και 40 ml απιονισμένου νερού μεταφέρονται σε πλαστική φιάλη φυγοκέντρωσης των 50 ml και γίνεται ανακίνηση σε μηχανικό ανακινητήρα για 1 ώρα. Στην συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρώνται για 5 min στις 2000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό από κάθε δείγμα διηθείτε με ηθμό Whatman No. 42

και τέλος το διήθημα μεταφέρετε σε ψυγείο στους 2 °C - 8 °C. Η στήλη ξεπλένεται με αραιό διάλυμα NH₄Cl και κατόπιν προστίθεται σε αυτήν 1 mL διάλυμα πυκνού NH₄Cl, 2 mL διηθήματος και 75 mL αραιό διάλυμα NH₄Cl τα οποία διέρχονται από την στήλη καδμίου και καταλήγουν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Στην συνέχεια στην ογκομετρική φιάλη προστίθενται 2 mL αντιδραστηρίου Diazotizing και 2 mL αντιδραστηρίου Coupling και γίνεται αραίωση μέχρις όγκου. Μετά από παραμονή 20 λεπτών, η ένταση του ροζ χρώματος μετριέται με φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 540 nm.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Η περιεκτικότητα του φυτικού ιστού σε νιτρικό άζωτο, C_{NO₃-N}, σε mg / kg ξηρού, υπολογίζεται από τον τύπο :

$$C_{NO_3-N} \text{ (mg/ kg ξηρού)} = C \times 20000$$

C : η συγκέντρωση NO₃⁻-N, σε mg/ l, του εκχυλίσματος

Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου σε δείγματα εδάφους και υδατικών διαλυμάτων

Αρχή της μεθόδου

Εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο μοριακής απορρόφησης UV – VIS με κυψελίδες G – 1cm
- Μηχανικός ανακινητήρας
- Υδατόλουτρο, με δυνατότητα επίτευξης θερμοκρασίας 37°C ± 1 °C
- Γυάλινα χωνιά διαμέτρου 7cm
- Φίλτρα κοινού ηθμού ή Whatman No. 42
- Dispenser ρυθμιζόμενου όγκου έως 50 mL
- Dispenser ρυθμιζόμενου όγκου έως 10 mL
- Ρυθμιζόμενη πιπέτα 0.5 – 5 mL
- Ογκομετρικές φιάλες 100 ml και 2000 ml Class B

- Ογκομετρικές φιάλες 25 mL, 250 mL, 2000 mL Class A
- Ποτήρια ζέσεως των 200 mL και 500 mL
- Πιπέττες 5 και 10 mL
- Σιφόνια μιας χαραγής 1-2-5-10 mL Class A
- Πλαστικοί σωλήνες φυγοκέντρωσης των 50 mL με πώμα

Αντιδραστήρια

- Νερό
- Εκχυλιστικό KCl 2M
- Διάλυμα Δ1 (8.813 g σαλικυλικό νάτριο ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) και 0.125 g πεντακυανόνιτροσιδηρο δινάτριο ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και αραίωση μέχρι όγκου)
- Διάλυμα Δ2 (2.96g καυστικό νάτριο NaOH, 6.62g ένυδρου μονόξινου φωσφορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και 10 mL διαλύματος Clorox bleach σε ογκομετρική φιάλη 100 mL και αραίωση μέχρι όγκου)
- Διάλυμα EDTA (60 g δινατριούχου αιθυλενοδιάμινο – τετραοξικού οξέως Na_2EDTA σε ογκομετρική φιάλη 1000 mL και αραίωση μέχρι όγκου)
- Πρότυπο διάλυμα I, 100 mg NH_4^+ - N / L
- Πρότυπο διάλυμα II, 2 mg NH_4^+ - N / L
- Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης NH_4^+ - N

Πορεία (για δείγματα εδάφους)

4 g ακατέργαστου δείγματος εδάφους και 40 mL εκχυλιστικού μεταφέρονται σε πλαστική φιάλη φυγοκέντρωσης των 50 mL και γίνεται ανακίνηση σε μηχανικό ανακινητήρα για 1 ώρα. Στην συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρούνται για 5min στις 2000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό από κάθε δείγμα διηθείτε με ηθμό Whatman No. 42 και τέλος το διήθημα μεταφέρετε σε ψυγείο στους 2°C - 8°C .

Στην συνέχεια 5 mL διηθήματος και 1 mL διαλύματος EDTA μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL Class A και γίνεται ανάμιξη. Στη συνέχεια

προστίθενται 4 mL από το Διάλυμα Δ1, ακολουθεί ανακίνηση και αραίωση μέχρι όγκου περίπου 20 mL με νερό. Επίσης, προστίθενται 2 mL από το Διάλυμα Δ2 και γίνεται αραίωση μέχρις όγκου. Οι ογκομετρικές φιάλες τοποθετούνται σε υδατόλουτρο $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά, προκειμένου να αναπτυχθεί το χρώμα. Στη συνέχεια, Οι ογκομετρικές φιάλες αφήνονται να κρυώσουν για 10 λεπτά. Η ένταση του χρώματος μετριέται σε μήκος κύματος 667 nm.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Η περιεκτικότητα του εδαφικού δείγματος σε αμμωνιακά, $\text{C}_{\text{NH}_4\text{-N}}$, σε mg / kg ξηρού, υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\text{C}_{\text{NH}_4\text{-N}}(\text{mg/ kg ξηρού}) = 0,05 \cdot (100 + W_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{KCl}} \cdot a/w \text{ όπου}$$

V_{KCl} : ο όγκος, σε mL, του εκχυλιστικού KCl 2M (συνήθως 40 mL)

a : η συγκέντρωση $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, σε mg / L, του δείγματος

w : η μάζα, σε g, του ακατέργαστου δείγματος

$W_{\text{H}_2\text{O}}$: η % υγρασία, του ακατέργαστου δείγματος

Πορεία (για υδατικά διαλύματα)

Η προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων περιγράφεται στην παράγραφο 8.3.2. Στην συνέχεια 5 mL διηθήματος και 1 mL διαλύματος EDTA μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL Class A και γίνεται ανάμιξη. Στη συνέχεια προστίθενται 4 mL από το Διάλυμα Δ1, ακολουθεί ανακίνηση και αραίωση μέχρι όγκου περίπου 20 mL με νερό. Επίσης, προστίθενται 2 mL από το Διάλυμα Δ2 και γίνεται αραίωση μέχρις όγκου. Οι ογκομετρικές φιάλες τοποθετούνται σε υδατόλουτρο $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά, προκειμένου να αναπτυχθεί το χρώμα. Στη συνέχεια, Οι ογκομετρικές φιάλες αφήνονται να κρυώσουν για 10 λεπτά. Η ένταση του χρώματος μετριέται σε μήκος κύματος 667 nm.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Η περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε αμμωνιακά, $\text{C}_{\text{NH}_4\text{-N}}$, σε mg / kg ξηρού, υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\text{C}_{\text{NH}_4\text{-N}}(\text{mg/ kg}) = (40/\text{βάρος δείγματος}) \cdot (\text{Co}-\text{C})$$

Co : η αρχική συγκέντρωση $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, σε mg / L, του διαλύματος

C : η συγκέντρωση $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, σε mg / L, του εκχυλίσματος (συγκέντρωση ισορροπίας)

Προσδιορισμός ολικού χρωμίου στο έδαφος

Εκχύλιση Βαρέων Μετάλλων που είναι διαλυτά σε βασιλικό Νερό (AquaRegia) (Μίγμα $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ σε αναλογία 3:1) (ISO/DIS 11466)

Αντιδραστήρια

- απεσταγμένο νερό
- HCl συγκέντρωσης 12.0 M και πυκνότητας $d=1.19 \text{ g mL}^{-1}$
- HCl συγκέντρωσης 6 M
- HNO_3 συγκέντρωσης 15.8 M και πυκνότητας $d=1.42 \text{ g mL}^{-1}$
- HNO_3 περιεκτικότητας 12.5% κ.ο.
- HNO_3 συγκέντρωσης 5M. Παρασκευάζεται με διάλυση 32 mL του π. διαλύματος HNO_3 σε ογκομετρική διάλυση του 1 L και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό.

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 ± 0.001 g εδαφικού δείγματος και τοποθετούνται μέσα σε ειδικούς σωλήνες πέψης σχήματος U. Προστίθενται 21 mL διαλύματος π. HCl και 7 mL π. HNO₃. Οι σωλήνες παραμένουν σε ηρεμία στο ειδικό στατώ τους και πάνω στην πλάκα θέρμανσης της συσκευής πέψης για 16 ώρες. Πάνω από τους αποστακτήρες προσαρμόζονται οι παγίδες (ειδικοί σωλήνες στο πάνω μέρος των αποστακτήρων για τη δέσμευση ποσοτήτων βαρέων μετάλλων που κατά την πέψη παρασύρονται από τον ατμό οι οποίες περιέχουν διάλυμα HNO₃ 12.5%.

Με ειδική ρύθμιση η θερμοκρασία της πέψης σταθεροποιείται στους 160-180°C. Ο χρόνος πέψης είναι δύο ώρες και είκοσι λεπτά. Μετά το τέλος του χρόνου αυτού οι σωλήνες πέψης παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μισή περίπου ώρα. 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 ακολουθεί 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 HNO₃ 12.5%, για να ξεπλυνθούν όσο το δυνατό πιο καλά οι σωλήνες πέψης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι το HNO₃ 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.

Προσδιορισμός διαθέσιμου χρωμίου στο έδαφος

Αντιδραστήρια

- Εκχυλιστικό διάλυμα DTPA
- Πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000 mg L⁻¹

Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 125 mL προστίθενται 10 g 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 10 g εδάφους.

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

Όλα τα σκεύη τα οποία έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο ή με το έδαφος ή με το διήθημα, ξεπλένονται με διάλυμα HNO_3 1:1, με άφθονο απεσταγμένο νερό και διάλυμα 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 του διαθέσιμου χρωμίου, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων εδάφους.

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

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

Προσδιορισμός ανταλλάξιμου εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος

Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis

Αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) συγκέντρωσης 0.01 M
- Αντιδραστήριο διφαινυλοκαρβαζιδίου
- Διάλυμα I παρακαταθήκης Cr^{6+} συγκέντρωσης 50 mg L^{-1}
- Διάλυμα II παρακαταθήκης Cr^{6+} συγκέντρωσης 5 mg L^{-1}

Μέθοδος

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

Προσδιορισμός ολικού χρωμίου σε εδαφικά δείγματα (Φυλλοδιαγνωστική)

Προετοιμασία των φυτικών δειγμάτων για ανάλυση

Διακρίνονται τα εξής στάδια

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

Όργανα-Αντιδραστήρια

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

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της ξηρής καύσης (Dry Ashing Procedure) (Jones and Case, 1990)

Μέθοδος

Μέσα σε χωνευτήριο από πορσελάνη ζυγίζεται περίπου 1 g 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 2 N HCL. Ακολουθεί διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL με ηθμό SS (N589°, 125 mmashless-blueribbon) και ξέπλυμα κάθε χωνευτηρίου δύο φορές με απεσταγμένο νερό. Κατόπιν οι ηθμοί διπλώνονται και μεταφέρονται στα αντίστοιχα χωνευτήρια, τα οποία τοποθετούνται 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.

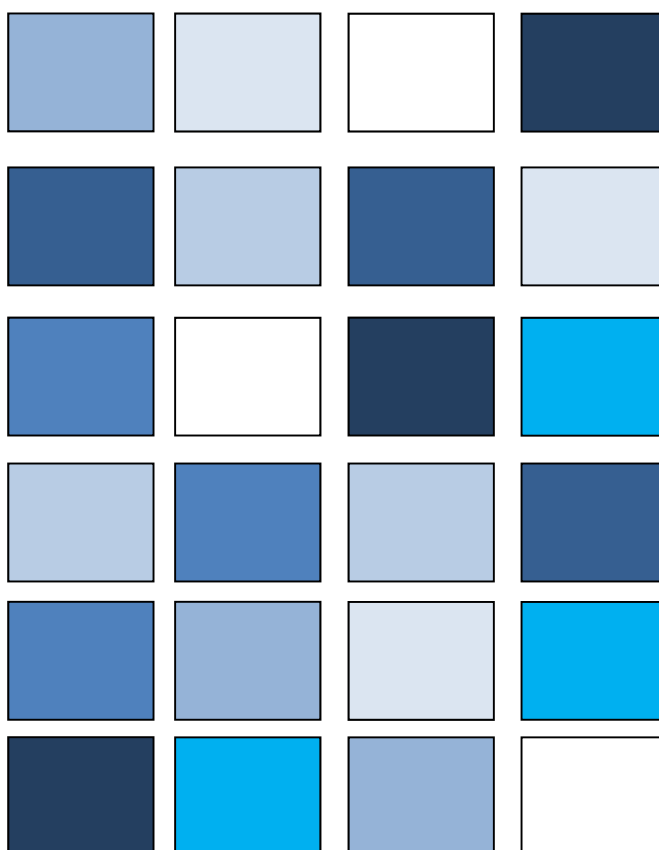
Παράρτημα II

Πειραματικό σχέδιο

Νιτρικά – Αμμωνιακά

ΠΡΩΤΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ

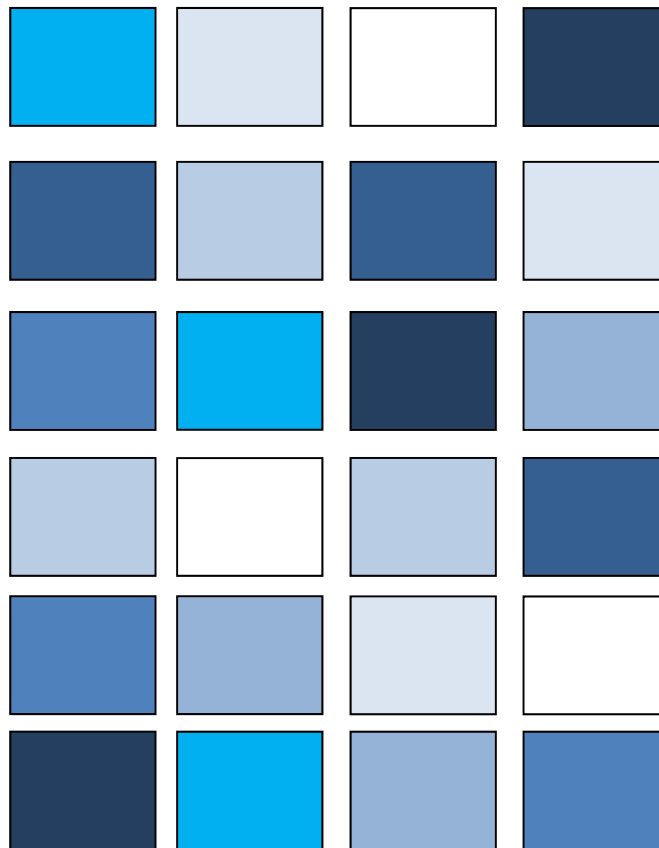
ΣΙΤΑΡΙ



Μάρτυρας	
30 kg/στρ.	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαττίτης	
Z-B(3:1)	
Z-GR	
Z-GY	

1. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον σιτάρι για δόση 30 Kg N/στρ.

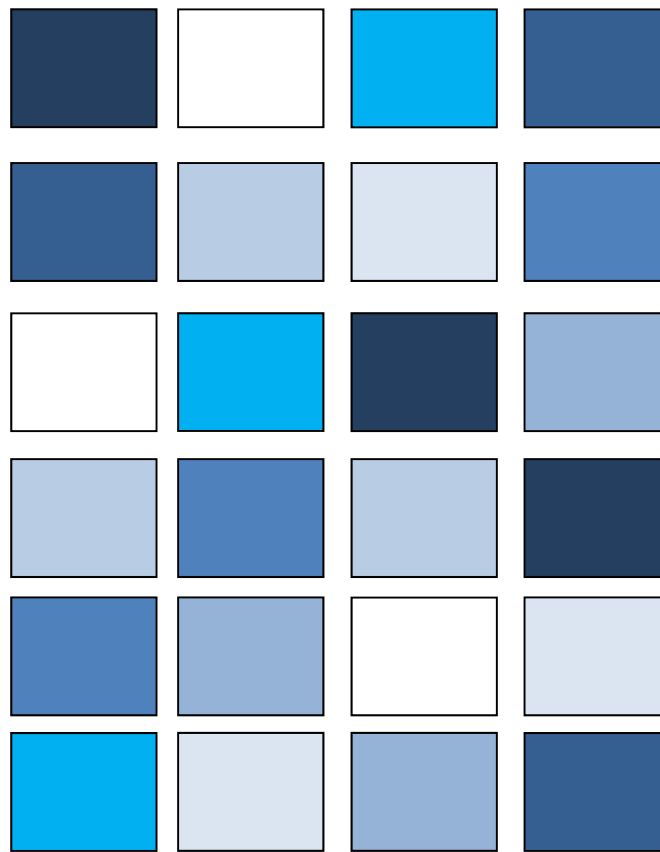
ΣΙΤΑΡΙ



Μάρτυρας	
60 kg/στρ.	Bright blue
Ζεόλιθος	Dark blue
Μπετονίτης	Dark blue
Γκαϊτίτης	Medium blue
Z-B(3:1)	Medium blue
Z-GR	Light blue
Z-GY	Medium blue

2. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον σιτάρι για δόση 60 Kg N/στρ.

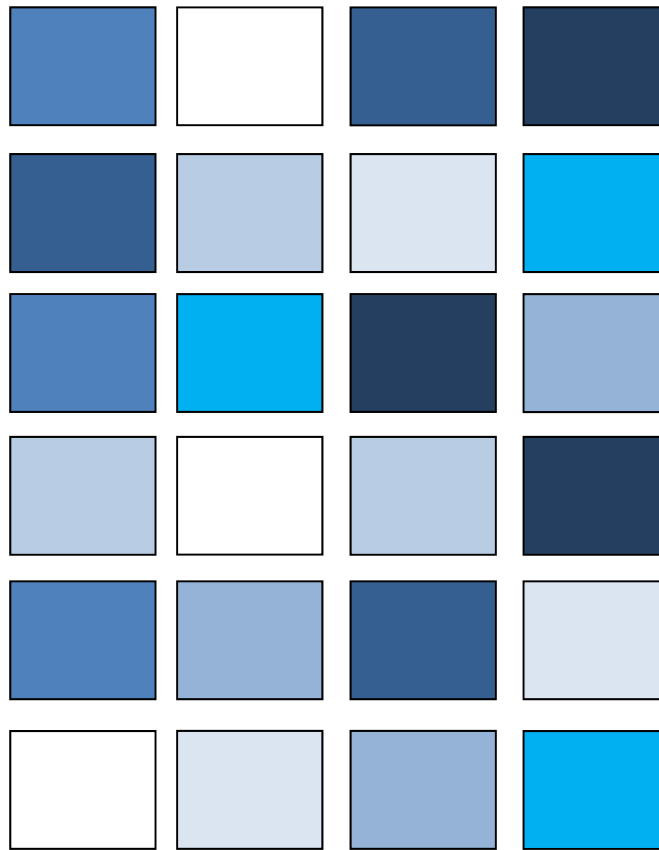
ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ



Μάρτυρας	
40 kg/στρ.	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαιτίτης	
Z-B(3:1)	
Z-GR	
Z-GY	

3. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον αραβόσιτο για δόση 40 Kg N/στρ.

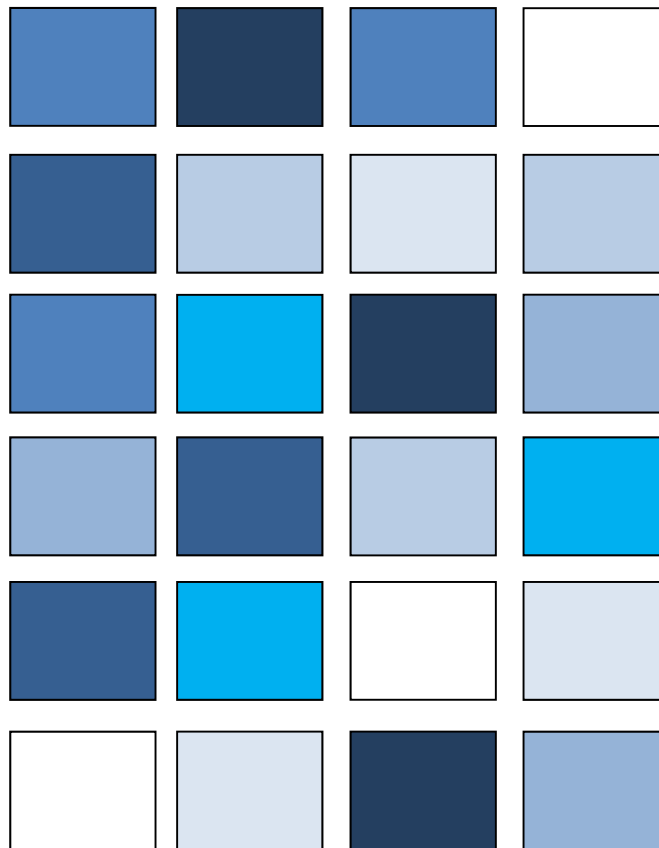
ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ



Μάρτυρας	
80 kg/στρ.	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-B(3:1)	
Z-GR	
Z-GY	

4. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον αραβόσιτο για δόση 80 Kg N/στρ.

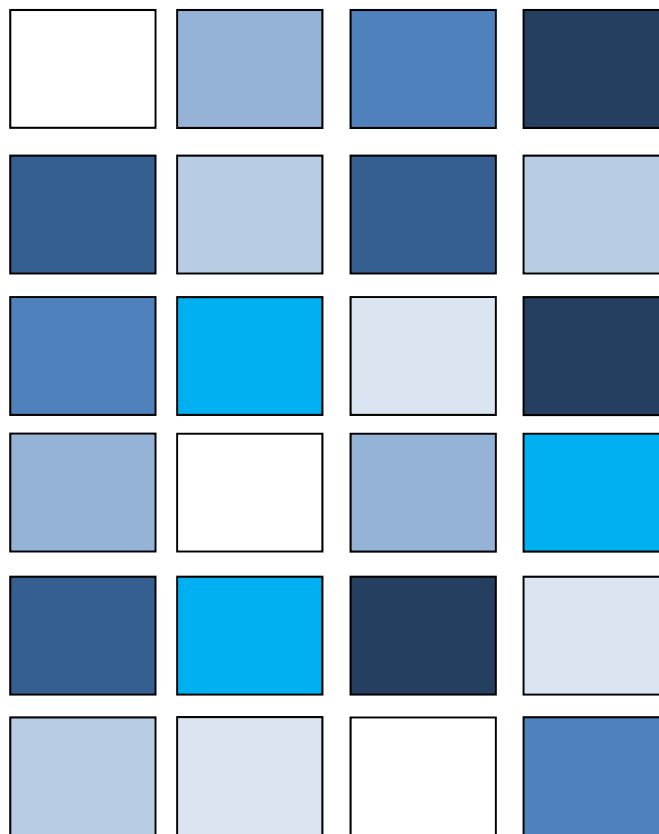
ΣΠΑΝΑΚΙ



Μάρτυρας	
30 kg/στρ.	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-B(3:1)	
Z-GR	
Z-GY	

5. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι δόση 30 Kg N/στρ.

ΣΠΑΝΑΚΙ

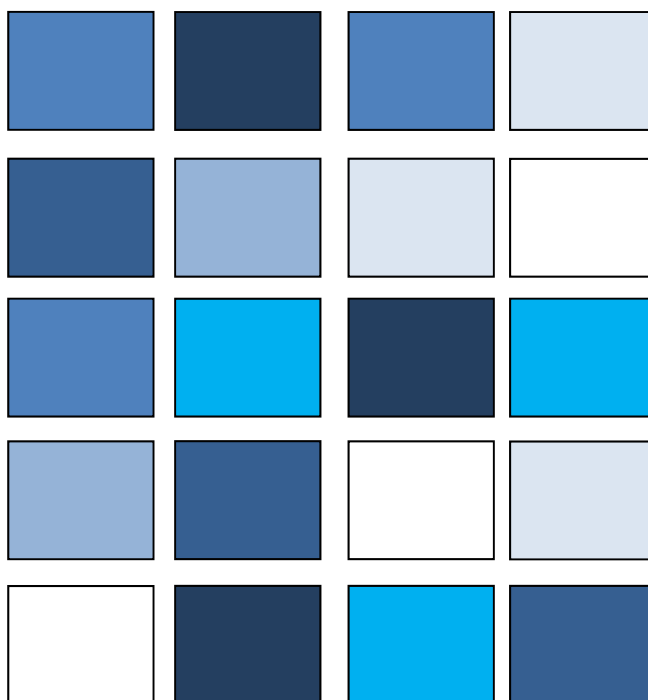


Μάρτυρας	
60 kg/στρ.	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαιοίτης	
Z-B(3:1)	
Z-GR	
Z-GY	

6. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι για δόση 60 Kg N/στρ.

Τρισθενές Χρώμιο

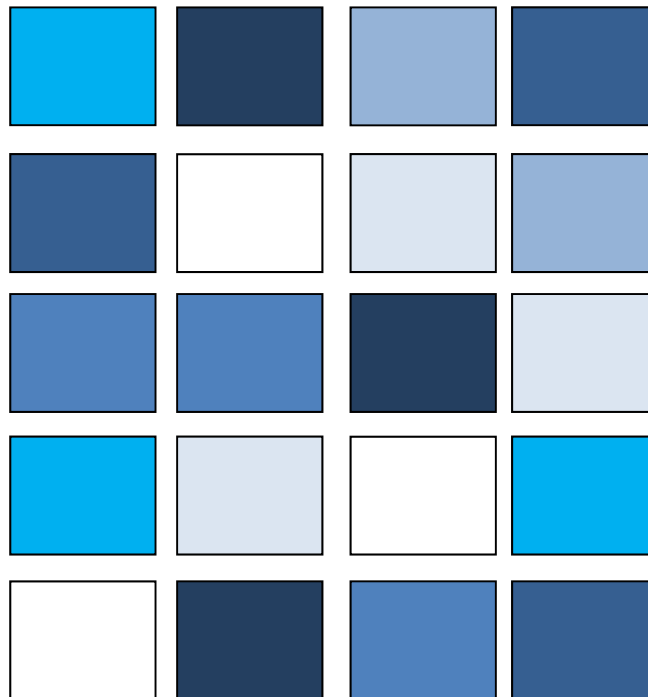
ΣΙΤΑΡΙ



Μάρτυρας	
50 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-GR	
Z-GY	

7. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον σιτάρι για δόση 50 mg Cr Kg⁻¹

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ

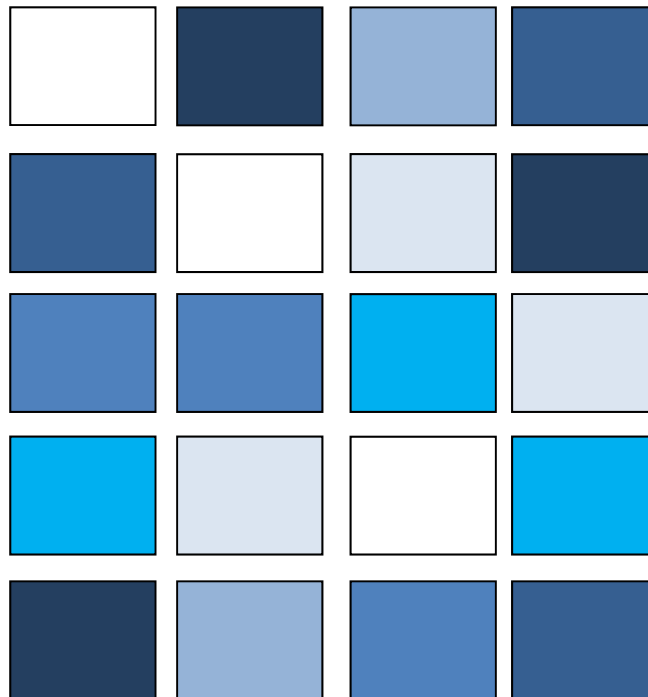


Μάρτυρας	
50 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-GR	
Z-GY	

8. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον αραβόσιτο για δόση

50 mg Cr Kg⁻¹

ΣΠΑΝΑΚΙ

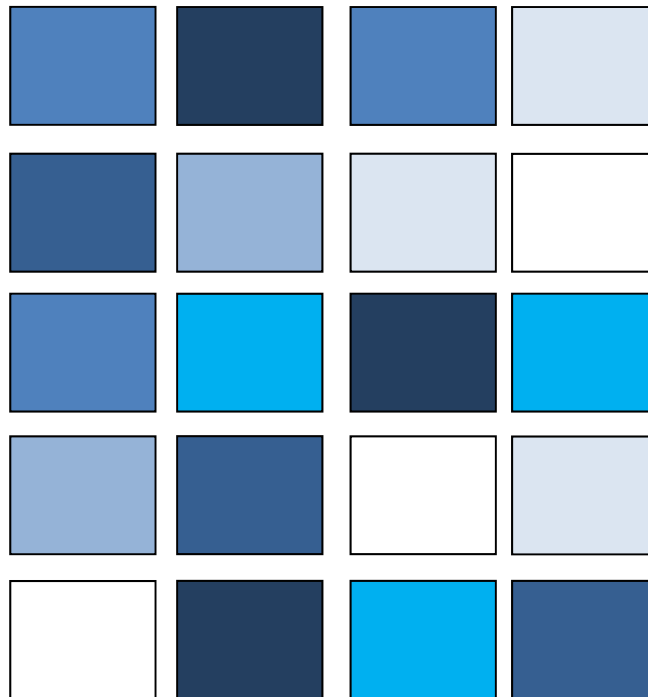


Μάρτυρας	
50 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαιοίτης	
Z-GR	
Z-GY	

9. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι για δόση 50 mg Cr Kg⁻¹

Εξασθενές Χρώμιο

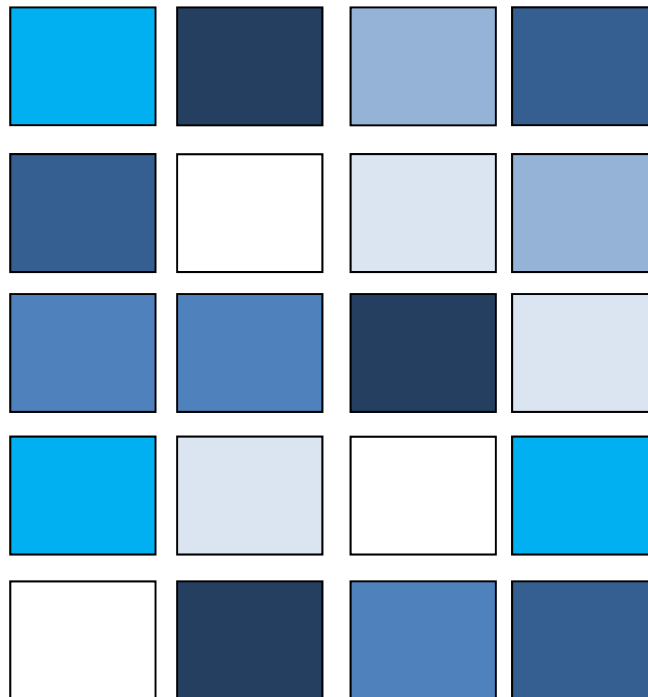
ΣΙΤΑΡΙ



Μάρτυρας	
1 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-GR	
Z-GY	

10. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον σιτάρι για δόση 1 mg Cr Kg⁻¹

ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ

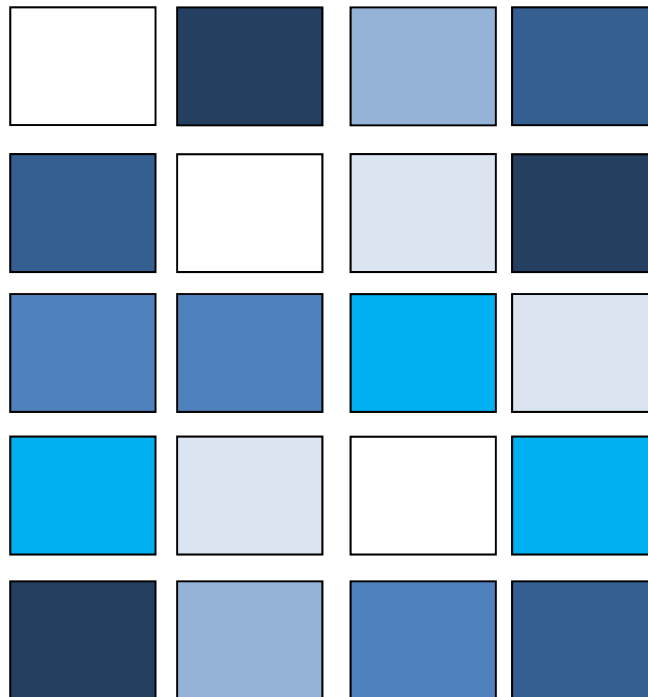


Μάρτυρας	
1 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαϊτίτης	
Z-GR	
Z-GY	

11. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για τον αραβόσιτο για δόση

1 mg Cr Kg⁻¹

ΣΠΑΝΑΚΙ



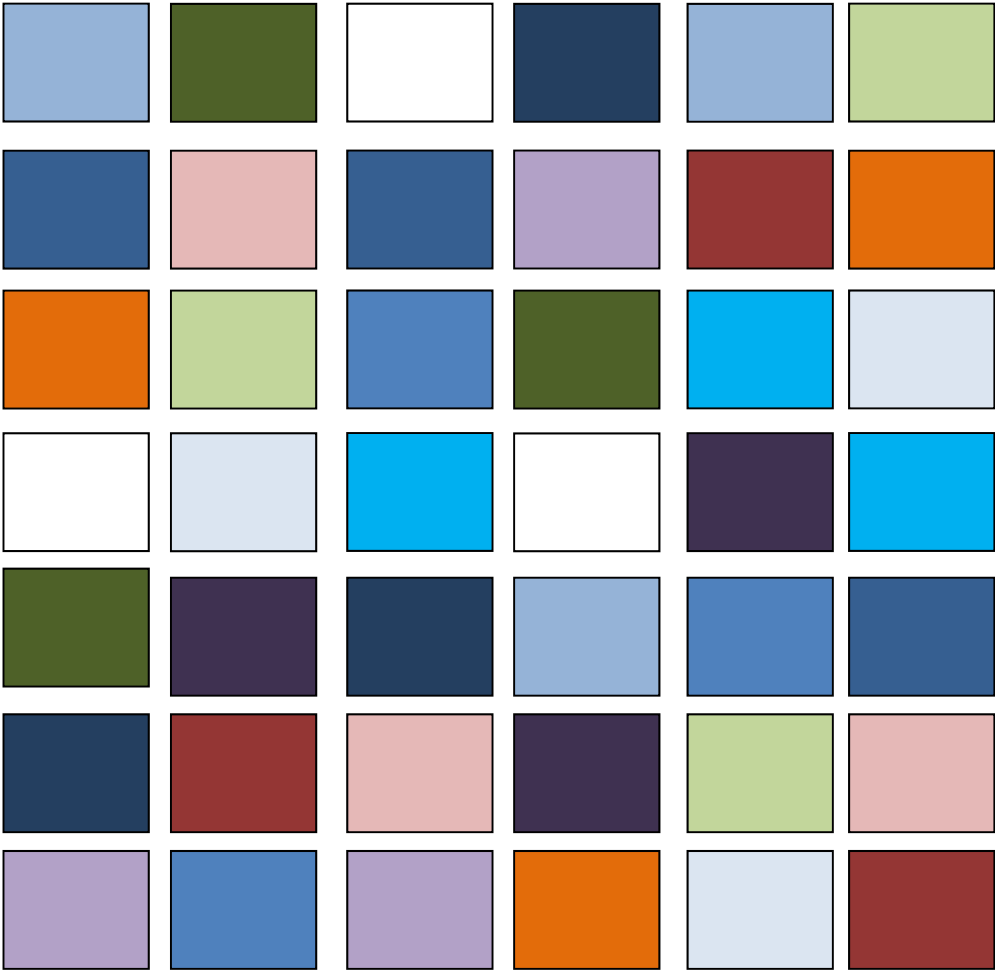
Μάρτυρας	
1 mg Cr Kg ⁻¹	
Ζεόλιθος	
Μπετονίτης	
Γκαιτίτης	
Z-GR	
Z-GY	

12. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι για δόση 1 mg Cr Kg⁻¹

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ

Τρισθενές Χρώμιο

ΣΠΑΝΑΚΙ



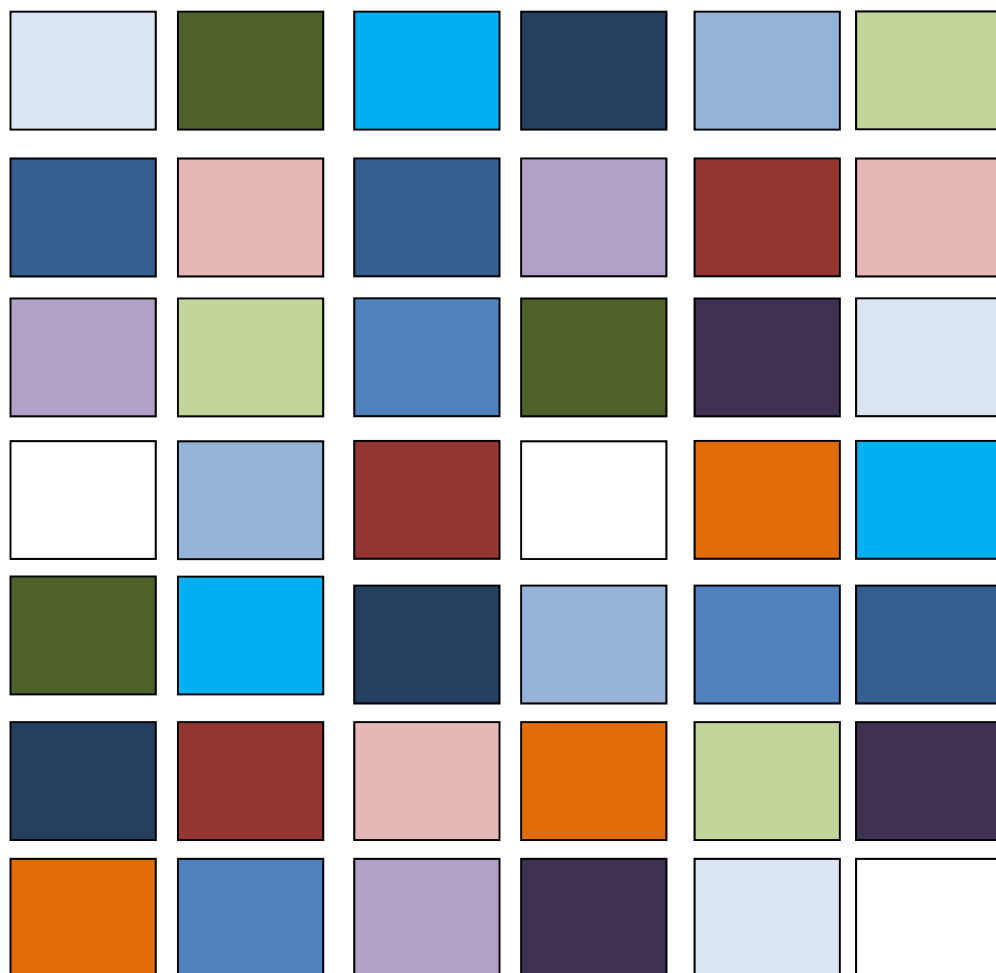
Μάρτυρας	
Μάρτυρας με κοπριά	
100 mg Cr Kg ⁻¹	
100 mg Cr Kg ⁻¹ με κοπριά	
Ζεόλιθος	
Ζεόλιθος με κοπριά	
Μπετονίτης	
Μπετονίτης με κοπριά	
Γκαιτίτης	
Γκαιτίτης με κοπριά	
Z-GR	
Z-GR με κοπριά	
Z-GY	
Z-GY με κοπριά	

13. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι για δόση

100 mg CrIII Kg⁻¹

Εξασθενές Χρώμιο

ΣΠΑΝΑΚΙ



Μάρτυρας	
Μάρτυρας με κοπριά	
50 mg Cr Kg ⁻¹	
50 mg Cr Kg ⁻¹ με κοπριά	
Ζεόλιθος	
Ζεόλιθος με κοπριά	
Μπετονίτης	
Μπετονίτης με κοπριά	
Γκαιτίτης	
Γκαιτίτης με κοπριά	
Z-GR	
Z-GR με κοπριά	
Z-GY	
Z-GY με κοπριά	

14. Πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο για το σπανάκι για δόση

50 mg CrVI Kg⁻¹

Παράρτημα ΙΙΙ

Φωτογραφικό υλικό





