

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



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Μελέτη της επίδρασης νέων υλικών φιλικών προς το περιβάλλον σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη ρυπασμένα με Cd»



**ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ
ΒΟΛΟΣ 2011**

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

«Μελέτη της επίδρασης νέων υλικών φιλικών προς το περιβάλλον σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη ρυπασμένα με Cd»

Η τριμελής επιτροπή αποτελείται από τους :

Δημήρκου Ανθούλα, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας,
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δαναλάτος Νικόλαος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Αντωνιάδης Βασίλειος, Λέκτορας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου Νικόλαο Δαναλάτο, Καθηγητής του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια με τη διδασκαλία και εκπαίδευση στην Γενική και Ειδική Γεωργία.

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά τον Λέκτορα Βασίλειο Αντωνιάδη, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και ο οποίος με τις χρήσιμες συμβουλές του, μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου και με τις χρήσιμες συμβουλές, μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Τέλος ευχαριστώ τους συμφοιτητές μου Κωνσταντίνο Παπαδήμα και Γεώργιο Σκαμαγκούλη για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά την πραγματοποίηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	6
Εισαγωγή.....	8
1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	9
1.1 Ζεόλιθος.....	9
1.1.1 Δομή.....	9
1.1.2 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες.....	10
1.1.3 Χημισμός.....	11
1.1.4 Ζεόλιθοι Ανά Τον Κόσμο.....	12
1.1.5 Ζεόλιθοι Ανά Την Ελλάδα.....	13
1.1.6 Χρήσεις Ζεολίθων.....	15
1.2 Γκαϊτίτης.....	19
1.3 Μπετονίτης.....	21
1.3.1 Χρήσεις.....	24
1.4 Κάδμιο.....	28
1.4.1 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη.....	28
1.4.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο έδαφος.....	30
1.4.3 Ισόθερμες του καδμίου.....	32
1.4.5 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος – φυτό.....	33
1.5 Προσδιορισμός του καδμίου με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	35
1.6 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.....	36
1.7 Σκοπός και στόχος της διατριβής.....	37
2.1Αγριαγκινάρα.....	38
2.1Ταξινόμηση και γεωγραφική εξάπλωση της αγριαγκινάρας.....	38
2.1.1 Βοτανική περιγραφή.....	39
2.1.2 Βιολογικός κύκλος.....	39
2.1.3Οικολογικές απαιτήσεις.....	40
2.1.4 Εχθροί και ασθένειες.....	42
2.1.5Ασθένειες.....	42
2.2 Καλλιέργεια.....	43
2.2.1 Προετοιμασία εδάφους-Σπορά.....	43
2.2.2Λίπανση.....	44
2.2.3 Έλεγχος ζιζανίων.....	44
2.2.4 Συγκομιδή.....	44
2.3 Πιθανές Χρήσεις.....	46
2.3.1 Καύσιμο.....	46
2.3.2 Λάδι από σπόρους.....	46
2.3.3 Χαρτοποιητός.....	47
2.3.4 Παραγωγή χλωρομάζας και ενσιρώματος.....	48
2.3.5 Ζωοτροφή.....	48
2.3.6 Φαρμακευτικές ιδιότητες.....	49
2.4 Μηδική.....	49

2.4.1 Γενικά.....	50
2.4.2 Βοτανικά γνωρίσματα.....	51
2.4.3 Οικολογικές απαιτήσεις.....	54
2.4.4 Καλλιέργεια.....	55
2.4.5 Αμειψισπορά.....	55
2.4.6 Λίπανση.....	55
2.4.7. Ζίζανιοκτονία.....	58
2.4.8. Άρδευση.....	59
2.5 Εχθροί και ασθένειες.....	60
2.5.1 Ιολογικές ασθένειες.....	60
2.5.2 Φυτικά παράσιτα.....	60
2.5.3 Ζωικά παράσιτα.....	61
2.6 Προϊόντα.....	61
2.7 Βελτίωση.....	62
2.7.1 Μέθοδοι.....	62
2.7.2 Γνωρίσματα για βελτίωση.....	65
2.8 <i>Lolium perenne</i>	67
2.8.1 Βοτανική περιγραφή.....	68
2.8.2 Βλαστητικά όργανα.....	68
2.8.3 Ριζικό σύστημα.....	68
2.8.4 Σκοπός καλλιέργειας.....	69
3. Υλικά και μέθοδοι.....	71
3.1 Περιγραφή πειράματος.....	71
3.2 Εφαρμογή πειραματικού.....	73
4. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	79
4.1 Γενικά Συμπεράσματα.....	137
4.2 Προτεινόμενες λύσεις.....	139
5. Βιβλιογραφία.....	140

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση νέων υλικών προς το περιβάλλον στα μορφολογικά χαρακτηριστικά και την προσρόφηση του Cd από τα φυτά Lolium, Αγριαγκινάρα και Μηδική. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε πειραματικός μετρία διαφορετικά εδάφη, τρία διαφορετικά φυτά, δύο συγκεντρώσεις Cd, τρία εδαφοβελτιωτικά σε τρεις επαναλήψεις. Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν τα κάτωθι:

1. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος ή ο μπετονίτης στις συγκεντρώσεις Cd 1000 μg και 2000 μg αντίστοιχα.
2. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού Lolium την ασκεί ο ζεόλιθος ενώ στο αργιλώδες και στο αμμώδες το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης.
3. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος.
4. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο μπετονίτης ή το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης στις συγκεντρώσεις Cd 1000 μg και 2000 μg αντίστοιχα.
5. Την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες, αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης στην συγκέντρωση Cd 1000 μg και ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση Cd 2000 μg αντίστοιχα.
6. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αργιλώδες έδαφος ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση Cd 1000 μg. Στην συγκέντρωση των 2000 μg Cd την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού μηδική την ασκεί ο ζεόλιθος.
7. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος.

8. Την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης στην συγκέντρωση 1000 $\mu\text{g Cd}$ ενώ ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση 2000 $\mu\text{g Cd}$. Στο αργιλώδες έδαφος την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης και στο πηλώδες ο ζεόλιθος.
9. Η σειρά προσρόφησης του Cd από το *Iolium* το οποίο καλλιεργείται σε πηλώδες και αργιλώδες έδαφος το οποίο περιείχε ζεόλιθο, μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιτίτης είναι η εξής: Ζεόλιθος > Μπετονίτης > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης ενώ σε αμμώδες έδαφος είναι : Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης> Μπετονίτης > Ζεόλιθος.
10. Η σειρά προσρόφησης του Cd από την αγριαγκινάρα η οποία καλλιεργείται σε πηλώδες και αργιλώδες έδαφος το οποίο περιείχε ζεόλιθο, μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιτίτης είναι η εξής: Ζεόλιθος > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης>Μπετονίτης ενώ σε αμμώδες έδαφος είναι : Μπετονίτης > Ζεόλιθος> Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης
11. Η σειρά προσρόφησης του Cd από την μηδική η οποία καλλιεργείται σε αμμώδες έδαφος είναι η εξής : Μπετονίτης > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης> Ζεόλιθος.
Σε πηλώδες είναι η εξής: Ζεόλιθος> Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης> Μπετονίτης και στο αργιλώδες είναι : Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιτίτης> Μπετονίτης> Ζεόλιθος

Εισαγωγή

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

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

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

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών ζεόλιθου, μπετονίτη και του συστήματος ζεόλιθου – γκαιίτη στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών (*Lolium perenne*, *Αγριαγκινάρα* *Μηδική*) όπως ύψος, χλωρό βάρος, φυλλική επιφάνεια, καθώς επίσης και η μελέτη της μεταφοράς του Cd από τα εδάφη τα οποία έχουν ρυπανθεί με Cd στα φυτά *Lolium perenne*, *Αγριαγκινάρα* και *Μηδική* που καλλιεργήθηκαν στα εδάφη αυτά.

Στόχος της διατριβής αυτής ήταν ο προσδιορισμός της ποσότητας των εδαφοβελτιωτικών επιβαρυμένα με Cd που πρέπει να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με το είδος του εδάφους και την καλλιέργεια.

1.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεολίθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

1.1.1 Δομή

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

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθενος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{+2} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεολίθων (Gottardi, G. 1985).

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

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

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν ο ευλανδίτης, ο σωλβίτης, ο brewsterite.

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

1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm⁻³ εκτός των πλούσιων σε Ba ζεολίθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm⁻³. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (<http>²).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεολίθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεολίθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεολίθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεολίθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελλατούται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K⁺ και το Na⁺ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca⁺² αφού είναι μονοθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

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

1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερο συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεολίθους είναι το K^{+} , το Na^{+} και το Ca^{+2} . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεολίθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεολίθων (Kuzvart, M. 1984).

Αν και το K περιέχεται σε πολλούς ζεολίθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

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

Αντικαταστάσεις των Al^{+3} από Si^{+4} στο πλέγμα του ζεολίθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/ Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο giomondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/ Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/ Al= 1 (Kuzvart, M. 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{+3} από Si^{+4} είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/ Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{+2} και Al^{+3} από K^{+} , Na^{+} και Si. Γίνεται αντικατάσταση επίσης Ca^{+2} από Na^{+} και K^{+} χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεολίθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

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

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεολίθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεολίθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

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

1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

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

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

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

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

1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

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

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

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

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

- i. Το όρος Όρθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, σιλβίτης και νατρόλιθος.
- ii. Η Δ. Θράκη(Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: σιλβίτη, λαβμονίτη
- iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη
- iv. Η Μυτιλήνη και
- v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

2. Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα οποία περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύσταση τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να

φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σμεκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρί- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- άστριου και σμεκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορντενίτης, σιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του σιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστιζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες(πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα οι βελόνες και οι σπόγγοι

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

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

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

1.1.6 Χρήσεις ζεολίθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας στόχο έχει την άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεολίθων (Dyer A., 1984).

1. Ως προσθετικά χαρτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεολίθων ήτοι 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

2. Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000- 6.000 t ζεολίθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεολίθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεολίθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεολίθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

3. Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεολίθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών, χρωστικών ουσιών καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων.

Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατρίουχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4. Στην κτηνοτροφία Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελατώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εναλλακτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

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

μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

6. Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολίθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του SO₂ από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στρόντιου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του SO₂ και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεολίθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερο από 200 mg SO₂ / gr ζεολίθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του SO₂. Η χρήση των ζεολίθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

7. Καθαρισμός υγρών. Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

8. Στα οικοδομικά υλικά. Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία,

στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

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

1.2 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης (εικόνα 1) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\text{FeO}(\text{OH})$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων 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 ([http¹](#)).



Εικόνα 1. Ορυκτό του γκαιτίτη

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. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του Strunz ([http²](#)) είναι τα παρακάτω:

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

4/F.06-90	Feitknechtite	$n \begin{matrix} 1 \\ + \end{matrix} \begin{matrix} 3 \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} O(O \\ H) \end{matrix}$
-----------	---------------	--

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

Ο φυσικός γκαιίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή (α -FeOOH) ενώ 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 γκαιίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

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

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου άρα και τον γκαιίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιίτης 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 γκαιίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

Ο γκαιίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί

από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαϊτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

1.3 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπεντονίτης (εικόνα 6.1) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την in situ μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας.

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

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



Εικόνα 6.1. Το ορυκτό μπεντονίτης

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

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,

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

(<http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>).

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite).

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από Al^{3+} ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

Πίνακας 6.1. Χημικές αναλύσεις μοντμοριλλονίτη.

	1	2	3	4	5	6
SiO₂	53.98	51.14	51.52	49.90	51.90	59.75
TiO₂	0.08	-	0.48	-	0.23	-
Al₂O₃	15.97	19.76	17.15	20.23	18.61	24.41
Fe₂O₃	0.95	0.83	5.65	1.23	2.81	3.73
FeO	0.19	-	0.32	0.21	0.95	-
MnO	0.06	-	-	-	0.03	-
MgO	4.47	3.22	2.80	2.20	3.29	3.10
CaO	2.30	1.62	1.72	2.41	3.52	3.36
Na₂O	0.13	0.11	0.15	0.25	0.64	-
K₂O	0.12	0.04	0.85	0.06	1.59	1.44
H₂O⁺	9.12	7.99	8.55	8.84	6.05	3.93
H₂O⁻	13.06	14.81	11.22	14.58	10.40	-
Total	100.43	99.52	100.41	99.91	100.02	99.82

Όπως φαίνεται από διάφορες χημικές αναλύσεις (πίνακας 6.1), ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al_2O_3 και το SiO_2 , περιέχει Fe_2O_3 και MgO , εξ' αιτίας των υποκαταστάσεων που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει επίσης και K_2O , Na_2O και CaO , δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα προκειμένου να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (Mitchell and Soga, 2005).

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

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H_2O οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H_2O .

Πίνακας 6.2. Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τρογαλάς)
SiO_2	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
Al_2O_3	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
$FeO+Fe_2O_3$	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
TiO_2	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
CaO	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
MgO	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
Na_2O	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
H_2O	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
P_2O_4	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO_3	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Στον πίνακα 6.2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτης «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπεντονίτης ($Na_2O=2.59\%$, $CaO=0.52\%$) ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπεντονίτες ($CaO: 0.96-2.64\%$, $Na_2O: 0.08-0.72\%$).

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

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π..

Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 gr ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100 ml H₂O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe²⁺). Επειδή η οξειδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα.

Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπεντονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α, στην Αγγλία, κ.λ.π..

Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπεντονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπεντονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπεντονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

1.3.1 Χρήσεις

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

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

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος ($2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

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

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

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

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).
3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις,
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά και
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0,5 % προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το

χρώμα του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφιση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
- Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας

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

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

1.4 Κάδμιο

Το κάδμιο ανήκει στην ομάδα ΙΒ του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή.

Οι οργανισμοί FAO & WHO υποδεικνύουν ότι η μέγιστη επιτρεπτή εισερχόμενη ποσότητα καδμίου είναι από 400 μέχρι 500 $\mu\text{g Cd}$ ανά εβδομάδα, δηλ. 70 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Fassett, 1980). Έχει υπολογιστεί ότι η ποσότητα του καδμίου που εισάγεται από την καθημερινή διαίτα κυμαίνεται από 25 μέχρι 75 $\mu\text{g Cd}$ ανά ημέρα (Page *et al*, 1981). Οι καπνιστές καθημερινά δέχονται επιπλέον από 20 μέχρι 35 $\mu\text{g Cd}$. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο άρχισε να αυξάνεται τις πρόσφατες δεκαετίες, λόγω της πρόσφατης χρησιμοποίησής του, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο υδράργυρος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αιώνες (Hutton, 1987).

1.4.1 Προέλευση του καδμίου στα εδάφη

α. Γεωχημική προέλευση του καδμίου: Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι γύρω στα 0,1 mg Cd kg (Heinrichs *et al.*, 1980; Bowen, 1979). Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες και οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται να έχουν ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Epstein, 1974). Οι Page και συνεργάτες το 1987, υποστήριξαν ότι εδάφη τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα έχουν 0,1-0,3 mg Cd kg^{-1} πετρώματος, εκείνα που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα 0,1-1 mg Cd kg^{-1} πετρώματος και εκείνα που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 0,3-11 mg Cd kg^{-1} πετρώματος.

β. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση: Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m^{-3} ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής (Jones, 1998). Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη είναι από 1 μέχρι 6 ng m^{-3} για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20 ng m^{-3} για τις αστικές περιοχές και 16,5 μέχρι 54 ng m^{-3} για τις βιομηχανικές περιοχές, φτάνοντας τα 11000 ng m^{-3} σε περιοχές κοντά σε βιομηχανίες επιμετάλλωσης (Bowen, 1979; Hutton, 1982; Tiller, 1989).

γ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από γεωργικά υλικά: Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα αγροτικά εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

Στον πίνακα 1.2. αναφέρονται οι συγκεντρώσεις καδμίου στα φωσφορικά λιπάσματα.

Πίνακας 1.2. Συγκεντρώσεις καδμίου σε φωσφορικά λιπάσματα

Προέλευση φωσφορίτη	του	Εύρος συγκέντρωσης mg Cd kg⁻¹ λιπάσματος	Βιβλιογραφική αναφορά
Ποικίλη		0,1-170	Kabata-Pendias, 1992.
Ποικίλη		3,3-40	Jones <i>et al.</i> , 1987
Νησιά του Ειρηνικού		18-91	Williams and David, 1973.
Δυτικές Η.Π.Α.		<200	Jones <i>et al.</i> , 1987
Φλώριδα		<20	Jones <i>et al.</i> , 1987
		Εύρος συγκέντρωσης (mg Cd kg⁻¹ P)	
Marocco		137	Hutton, 1982
Η.Π.Α.		80	Hutton, 1982
Togo		367	Hutton, 1982
Σενεγάλη		584	Hutton, 1982
Ρωσία		1,8	Hutton, 1982
Τυνησία/Αλγερία		137	Hutton, 1982
Ισραήλ/Ιορδανία		82	Hutton, 1982

δ. Προσθήκη καδμίου στο έδαφος από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Σχεδόν, ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 17 μέχρι 23 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας (Davis, 1983; Williams and David, 1973, 1976). Τα όρια για την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού που χρησιμοποιείται στη γεωργία

καθορίστηκαν στην Αγγλία από mg Cd kg^{-1} ξηρής ουσίας το 1980/81 σε $3,2 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ ξηρής ουσίας το 1990/91 (Department of the Environment, UK., 1993).

1.4.2 Χημική συμπεριφορά του καδμίου στο εδάφος

Κατά τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd^{2+} (Holm *et al*, 1996). Επίσης είναι δυνατό να βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$), αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata and Pendias, 1992). Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο κυμαίνεται από $0,06$ μέχρι $1,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους. Η υψηλότερη περιεκτικότητα εμφανίζεται στα Histosols και είναι $0,78$ και η χαμηλότερη στα podzols και είναι $0,37 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου : Cd^{2+} , CdSO_4 και CdCl_4^{2-} , ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 και CdHCO_3^+ (Sposito and Page, 1984).

Δύο είναι οι σπουδαιότερες διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος: Η απορρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και η καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller και συνεργάτες, το 1979 καθώς και Soon το 1981, υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με την καταβύθιση. Όταν η τιμή του pH του εδάφους ξεπεράσει την τιμή $7,5$ το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως CdCO_3 ή και ως $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Ο John το 1972, ανέφερε ότι το κάδμιο προσροφάται ευκολότερα από την οργανική ουσία του εδάφους και λιγότερο από την άργιλο. Οι Abd-Elfattah και Wada το 1981, υποστήριξαν ότι τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη τάση για προσρόφηση του καδμίου. Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα των Gadde και Laitinen, το 1974, των Forbes και συνεργατών, το 1976, των Street και συνεργατών, το 1977.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1982; Gerritse and Van Driel, 1984): από το pH του εδάφους, από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του

καδμίου, από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου, από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος και από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Οι Farrah και Pickering, το 1977, έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της τιμής του pH πάνω από την τιμή 8. Οι Garcia-Miragaya και Page, το 1976, οι Zachara και Smith, το 1994, καθώς και οι Cowan και συνεργάτες, το 1992, ανέφεραν ότι σε τιμές pH μεταξύ 6 και 7, εδάφη τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου, είναι δυνατό να προσροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου, σε σχέση με τα εδάφη εκείνα τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου του τύπου 2:1 και μεγάλες τιμές CEC. Με την αύξηση της τιμής του εδαφικού pH η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή πραγματοποιούνται οι εξής διεργασίες: αυξάνεται η υδρόλυση, αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους και αυξάνονται τα αρνητικά φορτία του εδάφους τα οποία εξαρτώνται από το pH. Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών. Οι Farrah και Pickering, το 1977, υποστήριξαν ότι η ένωση EDTA είναι δυνατό να συμπλοκοποιήσει σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των ιόντων του δισθενούς καδμίου σε εδάφη με τιμές pH από 3 μέχρι 11. Το κάδμιο σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Duffy *et al.*, 1988) αλλά τα σύμπλοκα αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell *et al.*, 1983; Livens, 1991). Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμπλοκοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, ελαττώνουν τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά και με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την εμφάνιση τοξικών συμπτωμάτων σε αυτά. Τα σύμπλοκα του καδμίου με οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ σταθερά, όπως άλλωστε και τα ανόργανα (Bolton *et al.*, 1996). Αντίθετα τα ελεύθερα ένυδρα οξείδια του καδμίου είναι πολύ πιο ευκίνητα και τοξικά στα φυτά.

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από την στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων, όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μόλυβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου. Ο Christensen, το 1984, υποστήριξε ότι όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 10 (π.χ. από 10^{-2} M γίνεται 10^{-3} M) τότε ελαττώνεται η ικανότητα προσρόφησης του καδμίου από ένα αμμοπηλώδες έδαφος κατά 67%. Οι ερευνητές Cowan και συνεργάτες, το 1991, παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφηση τους στα

οξείδια του σιδήρου. Ο Christensen το 1984, υποστήριξε ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου, λόγω του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir που επίσης παρουσιάζει η ισόθερμη προσρόφησης του. Ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων. Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφησης του από την στερεή φάση (Smolders and McLaughlin, 1996; Buchter *et al.*, 1996). Ελάττωση επομένως της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη εκείνα τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό. Παρατηρείται ελάττωση στην προσρόφηση των μετάλλων από το έδαφος, όταν υπάρχουν χλωριούχα, κατά την παρακάτω σειρά: Hg>Cd>Pb>Zn (Evans *et al.*, 1991). Η ελάττωση της προσρόφησης των μετάλλων αυτών από το έδαφος οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα χλωριόντα. Έτσι, τα μέταλλα γίνονται περισσότερο διαθέσιμα στα φυτά.

Οι ερευνητές Alloway και συνεργάτες, το 1988, οι Papadopoulos και Rowell, το 1988, καθώς και οι Temminghoff και συνεργάτες, το 1995, έδειξαν ότι σε εδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες CaCO₃, ελαττώνεται η διαθεσιμότητα του καδμίου γιατί προσροφάται από το CaCO₃. Οι παραπάνω ερευνητές έδειξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<1 μmol Cd g⁻¹ calcite). Η προσρόφηση του καδμίου από τον calcite είναι ουσιαστικά χημειορόφηση και πραγματοποιείται λόγω της αντικατάστασης του ασβεστίου από το κάδμιο στους επιφανειακούς κρυστάλλους του calcite (Papadopoulos. and Rowell, 1988).

1.4.3 Ισόθερμες του καδμίου.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα εδαφικά κolloειδή ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται γρήγορα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά (Christensen, 1984). Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθέμων προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου (Selim *et al.*, 1992; McLaren *et al.*, 1998). Το 1986, οι Neal και Sposito παρουσίασαν τα αποτελέσματα της επίδρασης της οργανικής ουσίας που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, στη προσρόφηση του καδμίου από τα εδάφη, στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλή. Το 1995, ο Shuman εξέτασε την επίδραση του νιτρίλο-τρι οξικού οξέος στις ισόθερμες προσρόφησης του καδμίου.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού. Οι ποσότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται είναι σε ποσοστό 10 μέχρι 50% ανταλλάξιμες, ενώ του μολύβδου σε πολύ μικρότερο ποσοστό (1 μέχρι 5 %).

1.4.5 Το κάδμιο στο σύστημα έδαφος-φυτό

α. Το κάδμιο στη θρέψη των φυτών: Το κάδμιο αποτελεί ένα αθροιστικό δηλητήριο για τα ζώα και τον άνθρωπο και για αυτό έχει μελετηθεί εκτεταμένα η περιεκτικότητά του σε φυτά και σε φυτικές τροφές. Σε περιοχές ρυπασμένες, το κάδμιο είναι διαθέσιμο στα φυτά, τόσο από το έδαφος, όσο και από τον αέρα, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις από το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση των καλλιεργειών (McRaughlin *et al.*, 1999). Το σημαντικότερο τοξικό σύμπτωμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσουν τα φυτά είναι η αναστολή της σύνθεσης της ανθοκυανίνης και της χλωροφύλλης (Cunningham *et al.*, 1975; Baszynski *et al.*, 1980). Η ποσότητα της χλωροφύλλης που σχηματίζεται βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του καδμίου που βρίσκεται στους φυτικούς ιστούς και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την υψηλότερη κριτική συγκέντρωση του καδμίου στα φυτά (Burton *et al.*, 1986). Οι Kloke και συνεργάτες το 1984, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην οποία παρουσιάζεται φυτοτοξικότητα, είναι από 5 μέχρι 10 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας σε ευαίσθητα φυτικά είδη, ενώ οι Machicol και Beckett, το 1985, ανέφεραν ότι η κριτική συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 10 μέχρι 20 mg Cd kg⁻¹ ξηρής ουσίας. Τα συμπτώματα εκείνα τα οποία παρουσιάζονται στα φυτά σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, είναι τα εξής: καθυστέρηση της ανάπτυξης, καταστροφή των ριζών, χλώρωση των φύλλων και δημιουργία κόκκινων-καφέ χρωματισμών στα άκρα των φύλλων.

β. Πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά: Ο βασικός παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά, είναι η τιμή του pH του εδάφους. Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι η πρόσληψη του καδμίου από σπόρους ρυζιού ήταν μεγαλύτερη σε pH από 4,5 μέχρι 5,5. Παρόλα αυτά υπάρχουν και αντικρουόμενα αποτελέσματα στα οποία παρουσιάζεται ότι το κάδμιο είναι ευκίνητο σε αλκαλικά εδάφη εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων (Chaney and Hornick, 1977; Babich and Stotzky, 1978). Οι Kitagishi και Yamane, το 1981, ανέφεραν ότι όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής των εδαφών ελαττώνεται κατά 0,14Volt, η αναλογία του υδατοδιαλυτού καδμίου ελαττώνεται, κυρίως εξαιτίας της αναγωγής των θεικών σε θειούχα ιόντα.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η πρόσληψη του καδμίου από τα φυτά. Τα διάφορα είδη φυτών προσλαμβάνουν διαφορετικές ποσότητες καδμίου. Η χαμηλότερη ποσότητα καδμίου έχει παρατηρηθεί στα φυτά ρυζιού και στο τριφύλλι και η υψηλότερη στο σπανάκι και στο γογγύλι. Το κάδμιο είναι εύκολο να μετακινηθεί και μέσα στο φυτό από τις ρίζες προς τα φύλλα, στις περιπτώσεις εκείνες όμως που η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή. Το πιο σημαντικό βιοχημικό χαρακτηριστικό του καδμίου είναι η έντονη τάση για σχηματισμό δεσμών με τις σουλφιδρυλο ομάδες αρκετών ενώσεων (Lande-Hesse *et al.*, 1994). Επίσης, το κάδμιο δημιουργεί δεσμούς με τις πλευρικές αλυσίδες των πρωτεϊνών καθώς και με φωσφορικές ομάδες. Ο Dabin και συνεργάτες το 1978 και ο Braude και συνεργάτες, το 1980, ανέφεραν ότι το κάδμιο συγκεντρώνεται στα πρωτεϊνικά κλάσματα των φυτών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην αναπαραγωγή. Η μεγάλη τοξική δράση του καδμίου στα φυτά συνδέεται με το γεγονός ότι εμποδίζει τη δράση πολλών ενζύμων. Το κάδμιο επίσης αναστέλλει τη μεταγραφή του DNA στους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τη συμβίωση μικροβίων και φυτών. Οι McKenny και Vrisacker, το 1985, απέδειξαν ότι το κάδμιο είναι ενεργός παρεμποδιστής της βιολογικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε μονοξείδιο του αζώτου.

1.5 Προσδιορισμός του Cd με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Cd έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

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



Εικόνα Λυχνία Κοίλης Καθόδου

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\min} = A_y + 3 S_y$$

Όπου A_{\min} η το όριο ανίχνευσης, A_y είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και S_y η τυπική απόκλιση των ενδείξεων αυτών.

Οι μετρήσεις γίνονταν με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονταν με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.

1.6 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

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

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

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

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

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

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

1.7 Σκοπός και στόχος της διατριβής

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών ζεόλιθου, μπετονίτη και του συστήματος ζεόλιθου – γκαιτίτη στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών (*Lolium perenne*, Αγριαγκινάρα Μηδική) όπως ύψος, χλωρό βάρος, φυλλική επιφάνεια, καθώς επίσης και η μελέτη της μεταφοράς του Cd από τα εδάφη τα οποία έχουν ρυπανθεί με Cd στα φυτά *Lolium perenne*, Αγριαγκινάρα και Μηδική που καλλιεργήθηκαν στα εδάφη αυτά.

Στόχος της διατριβής αυτής ήταν ο προσδιορισμός της ποσότητας των εδαφοβελτιωτικών επιβαρυμένα με Cd που πρέπει να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με το είδος του εδάφους και την καλλιέργεια.

2. Περιγραφή των φυτών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα

2.1 Αγριαγκινάρα

Ταξινόμηση και γεωγραφική εξάπλωση της αγριαγκινάρας

Η αγριαγκινάρα προέρχεται από την Μεσόγειο και ανήκει στην οικογένεια *Compositae* και συγκεκριμένα στο γένος *Cynara*, που περιλαμβάνει δυο καλλιεργούμενα είδη: την αγκινάρα (*Cynara scolymus*) και την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) (Αγγλ. *Cardoon* ή *wild artishoke*), καθώς και 8-10 άγρια είδη. Και τα δυο καλλιεργούμενα είδη που περιλαμβάνονται στο γένος *Cynara* χρησιμοποιούνται ως λαχανικά αλλά και καλλωπιστικά φυτά. Η αγριαγκινάρα καλλιεργείται στην Καλιφόρνια και την Αργεντινή ως λαχανικό. Στις Μεσογειακές κλιματικές συνθήκες (π.χ. Αυστραλία) η αγριαγκινάρα συναντάται στις άκρες του



δρόμου, σε χέρσες περιοχές και στα λιβάδια. Έχει βρεθεί ότι η αγριαγκινάρα είναι ο πρόγονος της καλλιεργούμενης αγκινάρας. Από διασταυρώσεις που έγιναν μεταξύ της *Cynara scolymus* και των άλλων ειδών του γένους, η μόνη πλήρως συμβατή και γόνιμη διασταύρωση ήταν αυτή με την *Cynara cardunculus* (Rottenberg & Zohary, 1996). Συνήθως η αγκινάρα και η αγριαγκινάρα πολλαπλασιάζονται με βλαστικά τμήματα (ριζώματα και παραφυάδες) και σπόρους αντίστοιχα (Foti *et al.*, 1999).

2.1.1 Βοτανική περιγραφή

Ο σπόρος της αγριαγκινάρας είναι καφετής ή μαύρος, ραβδωμένος κατά μήκος, 6 έως 8 χιλ. μακρύς, ομαλός, όπως διακρίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



Τα φύλλα της ροζέτας της βάσης είναι μαλακά, απαλά, έμισχα, πολύ μεγάλα, δερματώδη, με ζωηρό πράσινο-γκρι χρώμα (Kelly M. et.al., 1996). Είναι συνήθως βαθιά διαιρεμένα. Έχουν λίγες τρίχες στην επάνω επιφάνεια και άσπρες τρίχες στην κάτω επιφάνεια. Οι λοβοί του φύλλου είναι ωσειδείς, λογχοειδείς ή γραμμικοί, με άκαμπτα κίτρινα αγκάθια (15-35 mm) στην κορυφή. Το μέγεθος του αγκαθιού αλλάζει ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης, όπου συναντιούνται μεγαλύτερα αγκάθια σε μετέπειτα στάδια ανάπτυξης, αλλά και ανάλογα με την ποικιλία. Τα δε φύλλα του βλαστού είναι εναλλασσόμενα και άμισχα.

Ο βλαστός είναι το ανθικό στέλεχος με κορυμβοειδή ταξιανθία. Μπορεί να φτάσει πάνω από 2 m σε ύψος. Οι ανθοκεφαλές είναι συγκεντρωμένες σε μια μεγάλη σφαιρική ροζέτα (έως 8 cm σε διάμετρο). Τα βράκτια είναι ωσειδή έως ελλειπτικά και στενεύουν βαθμιαία ή απότομα σε ένα όρθιο αγκάθι (10-50 x 2-6 mm), το οποίο μπορεί να είναι κιτρινοπράσινο ή πορφυροειδές. Η στεφάνη μπορεί να είναι μπλε, μωβ (λιλά) η άσπρη. Τα αχάινια (6-8 x 3-4 mm) είναι γυαλιστερά με καφέ στίγματα. Οι πάπποι μπορεί να φτάσουν τα 25-40 mm σε μήκος.



Οι ρίζες της αγριαγκινάρας είναι εδώδιμες εάν προετοιμάζονται κατάλληλα. Έχει μια μεγάλη ρίζα, από την οποία αναπαράγεται κάθε έτος, εκτός αν υπάρχει πλήρης καταστροφή του ριζικού συστήματος. Στην παρακάτω εικόνα διακρίνεται όλο το φυτό μαζί με τη ρίζα του.



2.1.2 Βιολογικός κύκλος

Η αγριαγκινάρα είναι φυτό πολυετές. Αντέχει την υψηλή θερμοκρασία-ξηρασία του καλοκαιριού δίνοντας σχετικά μεγάλη παραγωγή βιομάζας. Το φυτό βλαστάνει μετά τις πρώτες φθινοπωρινές βροχές. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα σχηματίζει μια ροζέτα φύλλων. Είναι φυτά σκληραγωγημένα που αντέχουν σε θερμοκρασίες περί τους -10°C . Συγκεκριμένα η παραπάνω σκληραγώγηση παρατηρείται στο στάδιο της ροζέτας (Fernandez, 1998b). Το ανθικό στέλεχος αρχίζει να επιμηκύνεται την άνοιξη, και οι πρώτες ανθοκεφαλές εμφανίζονται τον Ιούνιο. Το υπέργειο μέρος του φυτού κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ξηραίνεται, ενώ το υπόγειο τμήμα του εισέρχεται σε λήθαργο. Αυτό συμβαίνει μέχρι τις πρώτες φθινοπωρινές βροχές, οπότε και αρχίζει ένας νέος κύκλος με την έκπτυξη των νέων φύλλων από τις ρίζες.

2.1.3 Οικολογικές απαιτήσεις

Κλίμα

Η αγριαγκινάρα είναι είδος που ευδοκμεί κάτω από μεσογειακές συνθήκες. Όπως ελέχθη, το φυτό είναι ανθεκτικό στις χαμηλές θερμοκρασίες (-10°C) του μεσογειακού χειμώνα, ιδίως μετά το σχηματισμό της ροζέτας. Οι παγετοί του χειμώνα προκαλούν σοβαρές ζημιές, κυρίως στα εξωτερικά φύλλα της ροζέτας. Το φυτό όμως

μένει ζωντανό και ανακάμπτει μόλις σταματήσει ο παγετός. Η βασική θερμοκρασία ανάπτυξης του φυτού είναι οι 7.5⁰ C. (Fernandez, 1998b)

Το καλοκαίρι η αγριαγκινάρα αναπτύσσεται αρκετά καλά κάτω από τις επικρατούσες ξηροθερμικές συνθήκες, χάρη στο βαθύ, παχύ και σαρκώδες ριζικό σύστημα με το οποίο το φυτό μπορεί να αποσπά νερό και θρεπτικά στοιχεία από σχετικά μεγάλο βάθος. Παρόλα αυτά, για ικανοποιητική ανάπτυξη του φυτού και απόδοση βιομάζας η βροχόπτωση πρέπει να υπερβαίνει τα 400 mm κατά τη διάρκεια του βιολογικού της κύκλου.

Έδαφος

Όπως προαναφέρθηκε, η αγριαγκινάρα είναι φυτό που μπορεί να αξιοποιήσει όλα τα εδάφη, από ελαφρά έως βαριά, ασβεστούχα (Tutin, 1976), ενώ μπορεί να δώσει ανεκτές αποδόσεις ακόμα και σε άγονα πετρώδη επικλινή εδάφη και ως εκ τούτου πέρα της προστασίας που θα προσφέρει στη διάβρωση των εδαφών αυτών, θα προσφέρει και θέσεις εργασίας σε άγονες και ορεινές περιοχές. Με την καλλιέργεια της αγριαγκινάρας, η οποία έχει βαθύ ριζικό σύστημα βάθους 4 μέτρων δημιουργείται όπως είναι αντιληπτό ο τέλειος κόσμος για διαβίωση του μικρόκοσμου που συμβάλει στην αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους.



2.1.4 Εχθροί και ασθένειες

Οι κύριοι εχθροί της αγριαγκινάρας είναι έντομα και ποντίκια. Τα ποντίκια τρέφονται κυρίως με τους σπόρους του φυτού αλλά και με τμήματα της ρίζας του. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα από τα επιβλαβή έντομα:

- Αφίδες (*Aphis* spp.)
- Βλαστορρύκτης (*Gortyna xantenes*)
- Φυλλορρύκτες (*Apion carduorum* και *Sphaeroderma rubidum*)
- Μύγες (*Agromyza* spp. και *Terellia* spp.)
- Λεπιδόπτερα (*Pyrameis cardui* και *Platyptilia carduidactyla* Riley)

Τα έντομα αυτά μπορούν να αντιμετωπιστούν με επιλεκτικά ή γενικής δράσης εντομοκτόνα. Παράλληλα πρέπει να γίνεται χρήση και άλλων, μη-χημικών, στρατηγικών ελέγχου. Φυσικά η χρήση των φαρμάκων δεν θα πρέπει να γίνεται αλόγιστα, λόγω περαιτέρω μόλυνσης του περιβάλλοντος και ανάπτυξης μηχανισμών ανθεκτικότητας των εντόμων στις νέες συνθήκες.

2.1.5 Ασθένειες

Πέρα όμως από τους διάφορους εχθρούς της αγριαγκινάρας αναφέρονται και διάφορες ασθένειες του φυτού, οι οποίες είναι κυρίως μυκητολογικές, όπως :

Περονόσποροι

Ωίδιο (*Leveillula taurica*)

Φαιά σήψη (*Botrytis cinerea*)

Εναντίον των περονόσπορων συνιστάται η εφαρμογή χαλκούχων σκευασμάτων (Maneb και Captan), ενώ για το ωίδιο και τη φαιά σήψη συνιστάται η εφαρμογή θειούχων σκευασμάτων (Benomyl). Τέλος οι ιώσεις δεν αποτελούν σοβαρό πρόβλημα, αφού η αγριαγκινάρα πολλαπλασιάζεται κυρίως με σπόρο.

2.2 Καλλιέργεια

2.2.1 Προετοιμασία εδάφους-Σπορά

Η προετοιμασία του εδάφους είναι παρόμοια με εκείνη της καλλιέργειας των σιτηρών. Αρχικά γίνεται όργωμα ώστε να υπάρξει ενσωμάτωση των υπολειμμάτων της προηγούμενης καλλιέργειας με το έδαφος. Ακολουθεί ψιλοχωμάτισμα του εδάφους, το οποίο είναι έτοιμο να δεχθεί το σπόρο. Η σπορά γίνεται σε αποστάσεις 1m μεταξύ των



γραμμών και 1m επί της γραμμής. Οι αποστάσεις όμως αυτές μπορούν να μεταβληθούν, ανάλογα με την επιθυμητή πυκνότητα. Βάθος σποράς είναι περί τα 2 cm, ενώ σπέρνονται 2 ή 3 σπόροι σε κάθε σημείο σποράς. Πυκνότητα πληθυσμού, μέχρι τώρα, είναι περί τα 1000 φυτά/στρέμμα, αλλά μπορεί να κυμανθεί από 750 έως 1500 φυτά/στρέμμα ανάλογα με το έδαφος και το διαθέσιμο νερό. Παρόλα αυτά αναγκαίο είναι να γίνει περισσότερη έρευνα ώστε να οδηγηθούμε σε μη αμφισβητούμενα αποτελέσματα. Για σπορά μεγάλων εκτάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν πνευματικές μηχανές σποράς. Η ποσότητα του σπόρου που απαιτείται είναι 3-4 kg/ha. Για καλύτερα αποτελέσματα, τα φυτά απαιτούν άφθονη υγρασία κατά την εποχή ανάπτυξης. (J. Fernandez 2005)

2.2.2 Λίπανση

Πριν τη σπορά συνιστάται βασική λίπανση. Η βασική λίπανση μπορεί να γίνει πριν από το όργωμα, οπότε θα υπάρξει βαθύτερη ενσωμάτωση του λιπάσματος, πράγμα ευνοϊκό για την αγριαγκινάρα που έχει βαθύ ριζικό σύστημα. Μπορεί επίσης να γίνει με καλλιεργητή. Τα επόμενα χρόνια θα πρέπει να γίνεται λίπανση αποκατάστασης των θρεπτικών στοιχείων που αφαιρούνται με την συγκομιδή. Δηλαδή οι λιπάνσεις θα πρέπει να γίνονται σύμφωνα με εδαφολογικές αναλύσεις και φυλλοδιαγνωστική. Παραγωγή 2 τόνων ξηρής ουσίας ανά στρέμμα οδηγεί σε αφαίρεση από το έδαφος 27.7 μονάδες N, 5.6 μονάδες P και 35.2 μονάδες K, με το υπέργειο τμήμα του φυτού (Fernandez, 1998b).

2.2.3 Έλεγχος ζιζανίων

Ο έλεγχος των ζιζανίων μπορεί να γίνει με πέρασμα καλλιεργητή ή με τοπικό σκάλισμα (όπου κρίνεται απαραίτητο). Μπορεί επίσης να γίνει με εφαρμογή ζιζανιοκτόνων (trifluralin, alachlor, linuron, κ.α.), μέχρις ότου τα φύλλα της ροζέτας καλύψουν το έδαφος. Αυτή η εργασία είναι πολύ σημαντική κυρίως κατά το πρώτο έτος της εγκατάστασης και ιδιαίτερα κατά την αρχική ανάπτυξη και βλάστηση των φυταρίων.

Όταν τα φύλλα της ροζέτας μεγαλώσουν, καλύπτουν το έδαφος και τα ζιζάνια είναι δύσκολο έως ακατόρθωτο να ξαναεμφανιστούν. Από το δεύτερο έτος καλλιέργειας και μετά, λόγω της γρήγορης αναβλάστησης και σχηματισμού της ροζέτας νωρίς το φθινόπωρο, τα ζιζάνια έχουν λιγότερες πιθανότητες να αναπτυχθούν, έτσι ώστε δεν φαίνεται να αποτελούν πλέον πρόβλημα στην καλλιέργεια.

2.2.4 Συγκομιδή

Η συγκομιδή της εναέριας βιομάζας γίνεται το καλοκαίρι (Ιούλιο – Σεπτέμβριο), μόλις αυτή ξεραθεί και πάντα πριν τη διάρκεια του σπόρου. Διακρίνονται δύο τρόποι συγκομιδής, ανάλογα με το αν συγκομίζεται ο σπόρος ξεχωριστά από την υπόλοιπη βιομάζα, ή αν συγκομίζεται όλο το φυτό μαζί. Τα βήματα που ακολουθούνται στην κάθε περίπτωση είναι τα εξής:

- Συγκομιδή του σπόρου ξεχωριστά.
 - Συγκομιδή με θεριζοαλωνιστική.
 - Διαχωρισμός.
 - Δεματοποίηση.
- Συγκομιδή όλου του φυτού μαζί.

Σ' αυτή την περίπτωση η εργασία μπορεί να εκτελεσθεί απευθείας αν είναι διαθέσιμος ένας αυτοκινούμενος δεματοποιητής. Διαφορετικά, πρώτα κόβεται η βιομάζα με θεριστική μηχανή και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της δεματοποίησης. Τέλος στην κατηγορία αυτή μπορεί να συμπεριληφθεί και η μέθοδος



της ενσίρωσης που έχει το πλεονέκτημα της συλλογής καθαρής πρώτης ύλης, αλλά παράλληλα έχει και το μειονέκτημα του αυξημένου κόστους μεταφοράς.

2.3 Πιθανές χρήσεις

2.3.1 Καύσιμο

Η αγριαγκινάρα είναι καλλιέργεια που έχει αποδείξει την καταλληλότητά της για υψηλών αποδόσεων παραγωγή βιομάζας στις νότιες περιοχές της Ευρώπης. Η ξηρή εναέρια βιομάζα της μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για θέρμανση, στην αρχική της μορφή ή μετά από πυρόλυση. Η πυρόλυση της αγριαγκινάρας οδηγεί σε τρεις φάσεις (στερεή, υγρή και αέρια) των οποίων οι αποδόσεις είναι στενά εξαρτημένες από τη θερμοκρασία. Τα χαρακτηριστικά της στερεής φάσης ποικίλουν. Έτσι μια αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της αναλογίας του άνθρακα, μικρή αύξηση της τέφρας και μείωση των πτητικών ουσιών. Η ξηρή εναέρια βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη χρήση καυσίμων στις εγκαταστάσεις καύσης μεγάλης κλίμακας [HCV (High Calorific Value)], είτε για ηλεκτρική παραγωγή είτε για θέρμανση. Πιστεύουμε ότι η χρήση της βιομάζας της αγριαγκινάρας ως καυσίμου εκτός της θετικής επίπτωσης στον κύκλο του CO₂ θα έχει ως αποτέλεσμα και τη μείωση της όξινης βροχής λόγω του χαμηλού επιπέδου του εκπεμπόμενου θείου που παράγεται κατά τη διαδικασία της καύσης (λιγότερο από 0,1% του βάρους). Η παραγωγή της στάχτης είναι 7% του ξηρού βάρους.

2.3.2 Λάδι από τους σπόρους

Οι σπόροι της αγριαγκινάρας περιέχουν κατά μέσο όρο 25% λάδι, ενώ έχουν καταμετρηθεί ποσοστά ως 33% (στην Ελλάδα). Το προφίλ λιπαρών οξέων του λαδιού αγριαγκινάρας είναι όμοιο με αυτό του ηλιελαίου: 11% παλμιτικό, 4% στεαρικό, 25% ολεϊκό, 60% λινολεϊκό. Το λάδι εύκολα εξάγεται με ψυχρή συμπίεση (20-25 °C). Κατ' αυτόν τον τρόπο η σύνθεση του ελαίου δεν αλλάζει και μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί και για διατροφικές εφαρμογές. Πολλοί είναι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με την παραγωγή βιοντίζελ (bio-diesel) από λάδι αγριαγκινάρας, μέσω μετεστεροποίησης είτε με αιθανόλη είτε με μεθανόλη, παρουσία καλύτη. Οι ιδιότητες του βιοντίζελ από αγριαγκινάρα τηρούν τις προδιαγραφές EN 14214. Το βιοντίζελ

που παράγεται από αιθανόλη έχει καταγραφεί ως πλεονεκτικότερο σε σχέση με το βιοντίζελ που παράγεται από μεθανόλη.

Μια που το τελικό προϊόν της αγριαγκινάρας αποτελείται από δύο ενεργειακές πρώτες ύλες: λιγνοκυτταρική βιομάζα και ελαιούχους σπόρους, μπορεί να σχεδιαστεί μια διπλή διοχέτευση, μία για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα και μία για την παραγωγή βιοντίζελ. Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορεί το κόστος του λαδιού να είναι χαμηλότερο σε σχέση με άλλες καλλιέργειες, οι οποίες είναι εξολοκλήρου ελαιοπαραγωγικές, όπως η ελαιοκράμβη και ο ηλίανθος.

2.3.3 Χαρτοπολτός

Η δυνατότητα παραγωγής χαρτοπολτού έχει μελετηθεί στα πλαίσια Ευρωπαϊκών προγραμμάτων σε διάφορα εργαστήρια. Αν και πολλές έρευνες διεξάγονται ακόμα για να βελτιστοποιήσουν τις διαφορετικές διαδικασίες, οι προοπτικές για την χρήση αυτή φαίνονται ελκυστικές. Η περιεκτικότητα των διάφορων φυτικών οργάνων (σύμφωνα με τη BioBase, εταιρία διεξαγωγής πειραμάτων), εκτός από τα φύλλα και τους σπόρους, σε κυτταρίνη (C), ημικυτταρίνη (H) και λιγνίνη (L), παρουσιάζεται κατωτέρω:

- Λεπτοί μίσχοι. - C: 46.4 %; H: 24.1 %; L: 7.5 %.
- Παχείς μίσχοι. - C: 49.3 %; H: 21.5 %; L: 13,2 %.
- Μέσοι μίσχοι. - C: 47.8 %; H: 22.8 %; L: 10,3 %.
- Κλάδοι. - C: 41.0 %; H: 21.3 %; L: 5,9 %

Οι βλαστοί της αγριαγκινάρας είναι μια δυνητική πηγή ινών για παραγωγή χαρτοπολτού. Οι ενεργειακές απαιτήσεις για το ραφινάρισμα ήταν χαμηλές. Οι βλαστοί από τους οποίους είχε αφαιρεθεί η εντεριώνη παρήγαγαν καλύτερους χαρτοπολτούς από τους ακέραιους βλαστούς, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία παρεγχύματος εντεριώνης. Η μηχανική αφαίρεση της εντεριώνης και ο διαχωρισμός των ινών διευκολύνεται από την κατασκευή του βλαστού.

2.3.4 Παραγωγή χλωρομάζας και ενσιρώματος

Στο βλαστικό στάδιο της ροζέτας (άνοιξη), τα φυτά έχουν υψηλή διατροφική αξία για την εκτροφή μηρυκαστικών ζώων. Αυτή η χρήση της αγριαγκινάρας είναι συμβατή με τη χρήση της τελικής βιομάζας για ενέργεια το καλοκαίρι. Τα αποθέματα των ριζών υποστηρίζουν την ανάπτυξη νέων φύλλων, που επιτρέπουν την ολοκλήρωση του κύκλου ανάπτυξης της καλλιέργειας μέσα στον ίδιο χρόνο. Παρόλα αυτά, με τη διπλή αυτή χρήση η τελική παραγωγή βιομάζας για ενέργεια μειώνεται.

Σε πειράματα που έγιναν στην Ελλάδα (Δαναλάτος), η χλωρή μάζα που παράγεται κατά τη διάρκεια της έκπτυξης της τρυφερής βλάστησης (Οκτώβριος – Φεβρουάριος) κυμαίνεται περί τους 4 τόνους ενσίρωμα ανά στρέμμα. Δεδομένων των μικρών απαιτήσεων σε φυτοπροστατευτικές παρεμβάσεις (ζιζάνια, έντομα, μύκητες), η χρήση του για βιολογική καλλιέργεια ενδείκνυται έντονα έναντι των σιτηρών, λόγω και της έλλειψης κόστους εγκατάστασης και καλλιέργειας κάθε χρόνο.

2.3.5 Ζωοτροφή

Τα πράσινα φύλλα που έχουν αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου είναι αρκετά μεγάλα να συγκομιστούν στην αρχή του χειμώνα για χορτάρι ως φρέσκια χορτονομή για το ζωικό κεφάλαιο (αίγες, πρόβατα κλπ.). Αναφέρεται ότι μπορούν να παραχθούν περί τους 40-50 t/ha φρέσκιας χορτονομής. Τα αποθέματα της ρίζας ευνοούν την ανάπτυξη νέων φύλλων κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης, η οποία επιτρέπει στα φυτά να ολοκληρώσουν τον κύκλο τους. Η συγκομιδή των φύλλων στο μέσον του χειμώνα μπορεί να μειώσει την τελική παραγωγή βιομάζας, αν και μερικές φορές θα μπορούσε να ισορροπηθεί με την απόκτηση νωπής ζωοτροφής στα μέσα του χειμώνα. (Bown, 1995)

2.3.6 Φαρμακευτικές ιδιότητες

Όλα τα μέρη των φυτών περιέχουν *sesquiterpone lactone cynaropicrin* (που είναι έντονα πικρή ουσία) και πολύ ινουλίνη. Τα φύλλα περιέχουν επίσης *cynarin* που παρέχει προστασία κατά της ηπατίτιδας. Αυτή η πικρόγευστη ένωση, που βρίσκεται στα φύλλα, βελτιώνει τη λειτουργία κύστεων συκωτιού, υποκινεί την έκκριση των χωνευτικών χυμών και χαμηλώνει τα επίπεδα χοληστερόλης αίματος. Τα φύλλα είναι χωνευτικά, διουρητικά, χαλαρωτικά.

Χρησιμοποιούνται εσωτερικά στη θεραπεία των χρόνιων παθήσεων κύστεων συκωτιού και αμυχής, του ικτέρου, της ηπατίτιδας και των πρώτων σταδίων του διαβήτη. Η συγκομιδή των φύλλων στο μέσον του χειμώνα μπορεί να μειώσει την τελική παραγωγή βιομάζας, αν και μερικές φορές θα μπορούσε να ισορροπηθεί με την απόκτηση νωπής ζωοτροφής στα μέσα του χειμώνα. (Chevallier, 1996)

2.4 Μηδική

2.4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η καταγωγή της μηδικής τοποθετείται στη ΝΔ Ασία αν και πιθανοί προγονικοί της τύποι βρίσκονται στην Κίνα και τη Σιβηρία. Πρώτο-καλλιεργήθηκε στην Περσία, από όπου διαδόθηκε στις αραβικές και μεσογειακές χώρες και αργότερα στην Αμερική.

Ίσως το όνομα μηδική να προήλθε λόγω της εισαγωγής της από την αρχαία Μηδία κατά τους περσικούς πολέμους. Στην Ευρώπη μεταφέρθηκε από τους Άραβες και ονομάζεται lucerne. Στη συνέχεια οι Ισπανοί τη μετέφεραν στις ΗΠΑ, όπου διαδόθηκε με το αραβικό όνομα alfalfa, που σημαίνει άριστη ζωοτροφή.

Η καλλιέργεια της μηδικής είναι δυνατή σε όλο σχεδόν το πλάτος της εύκρατης ζώνης και των δύο ημισφαιρίων, με καλύτερη προσαρμοστικότητα στις χώρες με κλίμα σαν αυτό του τόπου καταγωγής της. Η διάδοση της εβράδυνε κατά τα πρώτα έτη της εισαγωγής της, ιδίως στις ΗΠΑ, πιθανώς λόγω της άγνοιας των απαιτήσεων της σε ασβέστιο και της ανάγκης εμβολιασμού των εδαφών με αζωτοβακτήρια.

Η μηδική προσαρμόζεται θαυμάσια στο Ελληνικό περιβάλλον και με πότισμα αποτελεί πολύ προσοδοφόρα καλλιέργεια στα κατάλληλα εδάφη. Δίνει υψηλή ακαθάριστη πρόσοδο, η καλλιέργεια της είναι εκμηχανισμένη, το χόρτο της είναι πολύ θρεπτικό, έχει ικανοποιητική ανοχή στην αλατότητα του εδάφους, και όταν παρεμβάλλεται στο σύστημα αμειψισποράς βελτιώνει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους. Για τους λόγους αυτούς διαδόθηκε πολύ στην Ελλάδα όπου σήμερα αποτελεί το κυριότερο χορτοδοτικό φυτό, στο οποίο βασίζεται η ανάπτυξη εντατικής ενσταλισμένης κτηνοτροφίας. Η καλλιέργεια της από 130 χιλ. στρέμματα πριν τον πόλεμο ξεπέρασε σήμερα τα 2 εκατομμύρια στρέμματα και η παραγωγή της τα 2 εκατομμύρια τόνους σανού.

2.4.2 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΓΝΩΡΙΣΜΑΤΑ

Η μηδική ανήκει στο γένος *L.* με το οποίο συγγενεύουν τα γένη *Parochetus*, *Melilotus*, *Trigonella*, *Trifolium*, που όλα ανήκουν στην υποοικογένεια *Trifoliaceae* της οικογένειας των ψυχανθών. Συγγένεια φαίνεται να έχει και με το γένος *Ononis*, το οποίο έχει χαρακτηριστικά και της υποοικογένειας *Genisteae*.

Στο γένος *Medicago* L, αναφέρονται (ΒοΠοη 1962) 61 είδη ετήσια ή πολυετή, πλώδη, θαμνώδη και δενδρώδη. Από αυτά γεωργικό ενδιαφέρον έχει κυρίως η *M. sativa* (κοινή μηδική) και λιγότερο η *M. falcata* (μηδική η κίτρινανθής) η οποία περιορίζεται στις ψυχρότερες περιοχές, ενώ παράλληλα αποτελεί χρήσιμο βελτιωτικό υλικό. Η μηδική η



ποικιλόχρωμος πιστεύεται πως προήλθε από διασταύρωση των προηγούμενων δύο ειδών και μερικοί τη θεωρούν ξεχωριστό είδος με το όνομα *M. media* (ή *M. varia*). Αντίθετα άλλοι θεωρούν και τη *M. falcata* ως υποείδος της *M. sativa*. Η *M. sativa* είναι είδος αυτοτετραπλοειδές ($2n = 32$), με συγγενέστερο άγριο, διπλοειδές είδος την *M. coerulea* ($2n = 16$). Το είδος *M. glutinosa* ($2n = 32$) που είναι ενδημικό στον Καύκασο, διασταυρώνεται εύκολα με τη μηδική. Υπάρχει και το είδος *M. glomerata* ($2n = 16$ ή 32) που φαίνεται να έχει επηρεάσει και αυτό την εξέλιξη ορισμένων καλλιεργούμενων σειρών της μηδικής.

Πρωταρχικοί διπλοειδείς τύποι μηδικής καλλιεργούνται στην Περσία, στην Α. Μικρασία και σε ημιξηρικές περιοχές του Καυκάσου.

Οι καλλιεργούμενες ποικιλίες μηδικής μπορούν να ζήσουν 15-20 και πλέον έτη. Διάφοροι λόγοι (ασθένειες, ζιζάνια και κυρίως οικονομική απόδοση) μας αναγκάζουν να διατηρούμε το μηδικεώνα συνήθως μόνο για 3-5 έτη.

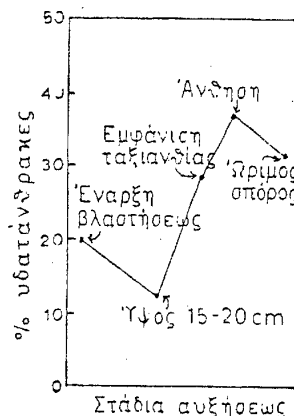
Η κοινή μηδική (*M. sativa*) φθάνει σε ύψος 0,60-1 m. Από τη στεφάνη, κοντά στο έδαφος, αναπτύσσονται 5-20 και πλέον βλαστοί διαδοχικά μετά την ωρίμανση και κοπή των παλαιότερων. Από κάθε βλαστό βγαίνουν επίσης βραχύτεροι κλάδοι. Τα φύλλα έχουν διάταξη κατ' εναλλαγή και σχήμα πτεροειδές με τρία επιμήκη παράφυλλα, τα οποία έχουν οδοντωτή περιφέρεια. Περίπου το 48% του βάρους του φυτού αποτελείται από τα φύλλα.



Το ριζικό σύστημα της μηδικής αποτελείται από την κεντρική πασσαλώδη ρίζα, που με ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να φθάσει σε βάθος μέχρι 7-10 cm. Από την κύρια ρίζα αναπτύσσονται βραχύτεροι πλάγιοι κλάδοι, που επικρατούν στα συνεκτικά εδάφη, ενώ στα ελαφρά δεσπόζει η κύρια ρίζα. Το πλείστο των ριζών της μηδικής βρίσκεται μέχρι τα 60 ως 90cm.

Η μηδική αποθηκεύει θρεπτικές ουσίες (υδατάνθρακες) στο ριζικό της σύστημα, οι οποίες τη βοηθούν να αντέχει στο ψύχος κατά το χειμώνα, ενώ χρησιμοποιούνται κατά την εαρινή αναβλάστηση. Η πορεία της μεταβολής του ποσοστού υδατανθράκων της ρίζας της μηδικής φαίνεται στην Εικ. 2.1.

Τα άνθη της κοινής μηδικής εκφύονται σε επάκριους βότρες και έχουν χρώμα πορφυρό (ή ποικιλόχρωμο). Ο καρπός είναι λοβός σε σχήμα σπειροειδές και περιέχει 1-8 μικρά νεφροειδή σπέρματα χρώματος λαδοπράσινου.



Εικ. 2. 1 Συγκέντρωση υδατανθράκων στις ρίζες της μηδικής (Graber et al 1927 από Heath et al 1973).

Η μηδική πολλαπλασιάζεται με το σπόρο της. Για βελτιωτικές και πειραματικές εργασίες μπορεί να πολλαπλασιασθεί και με παραφυάδες ή μοσχεύματα, οπότε δημιουργούνται κλώνοι, δηλ. άτομα με πανομοιότυπη γενετική σύσταση.



Η *M.falcata* διακρίνεται από

την κοινή μηδική από τα κίτρινα άνθη της και τους δρεπανόμορφους λοβούς της. Επίσης εκπτώσει από τη στεφάνη λιγότερους βλαστούς, οι οποίοι έχουν την τάση να έρπουν.

Οι καλλιεργούμενες βελτιωμένες ποικιλίες της μηδικής είναι πληθυσμοί ή συνθετικές ποικιλίες με φυτά σχεδόν αυτόστειρα που αλληλοδιασταυρώνονται ελεύθερα και εκδηλώνουν ετέρωση. Επίσης η κατασκευή του άνθους δυσκολεύει την αυτογονιμοποίηση. Η φυσική διασταύρωση γίνεται με τα έντομα, ιδίως τις μέλισσες. Με καιρό υγρό και δροσερό περιορίζεται η δραστηριότητα των εντόμων πράγμα που μπορεί να έχει ως συνέπεια τη μειωμένη απόδοση σποροπαραγωγικών καλλιεργειών.

Οι ποικιλίες της μηδικής διακρίνονται σε 4 ομάδες με βάση την προέλευση, το χρώμα του άνθους, την αντοχή τους στο ψύχος και τις ασθένειες κ.ά. Αυτές είναι: οι κοινές μηδικές, η ομάδα Τουρκεστών, οι ενδιάμεσες με παραλλάσον άνθος που είναι ανθεκτικές στο ψύχος και οι μη ανθεκτικές στο ψύχος.

Με κριτήριο την πρωιμότητα διακρίνονται σε α) πρώιμες (π.χ. African, Hairy Peruvian, Moara), που έχουν γρήγορη αναβλάστηση αλλά ευπάθεια στο-ψύχος β) μεσοπρώιμες (Talent, Altfrankische, και διάφορες Ιταλικές), που είναι ενδιάμεσες και γ) όψιμες με βραδεία αναβλάστηση. Είναι πιο καλές για βοσκή ενώ δυσκολεύεται ο θερισμός τους επειδή έχουν την τάση να έρπουν.

Το ΙΚΦ κατατάσσει ως εξής τις περιοχές της χώρας μας από πλευράς καταλληλότητας των ποικιλιών της μηδικής.

Περιοχή νησιών. Ποικιλίες πρώιμες με ταχεία εαρινή αναβλάστηση και παρατεταμένη φθινοπωρινή βλάστηση (π.χ. African).

Ηπειρωτική Ελλάδα: α) Περιοχές με λίγους ή χωρίς παγετούς :ποικιλίες πρώιμες ή μέσης πρωιμότητας (π.χ.Talent). β) Περιοχές με μέτριους ή ισχυρούς παγετούς: ποικιλίες μεσοπρώιμες (Ουγγρική Altfrankische)

2.4.3 ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

Κλίμα

Η μηδική έχει μεγάλη προσαρμοστικότητα ως προς τη θερμοκρασία με αντίστοιχες ποικιλίες. Μπορεί να καλλιεργηθεί σε κατάλληλο έδαφος και υγρασία, σε όλο το πλάτος της Β. και Ν. εύκρατης ζώνης. Φυτρώνει στους 5-6 °C και η εαρινή αναβλάστηση αρχίζει με θερμοκρασία 7-9 °C Αντέχει στις χαμηλές θερμοκρασίες του χειμώνα και τις υψηλές θερμοκρασίες του θέρους. Αναπτύσσεται καλύτερα με ήπιο χειμώνα και θέρους θερμό, ξηρό και με μεγάλη ηλιοφάνεια.

Έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό. Ωστόσο στα πολύ υγρά κλίματα γίνεται έκπλυση του Ca και με την υψηλή ατμοσφαιρική υγρασία ευνοούνται οι προσβολές από μύκητες. Βροχές και ατμοσφαιρική υγρασία μαζί με υψηλές θερμοκρασίες είναι συνθήκες άκρως δυσμενείς για τη μηδική. Γι αυτό προτιμά τα ξηροθερμικά κλίματα όπου με άρδευση δίνει 5-7 κοπές το έτος, ενώ χωρίς άρδευση μόνο 2-3 κοπές. Το βαθύ ριζικό σύστημα βοηθά τη μηδική στην περίοδο της ξηρασίας, παρόλο που το φυτό έχει υψηλό συντελεστή διαπνοής.

Έδαφος

Η μηδική προσαρμόζεται σε ποικιλία εδαφών. Προτιμά τα βαθιά, διαπερατά, στραγγερά, με μέση ή ελαφρά σύσταση, πλούσια σε Ca και με ουδέτερη αντίδραση εδάφη. Με το βαθύ ριζικό της σύστημα μπορεί να εκμεταλλεύεται τυχόν υπόγειο νερό σε βάθος 60-90 cm, αρκεί η στάθμη του να μένει σταθερή ώστε να μη καταστρέφεται από κατάκλυση μέρος του ριζικού της συστήματος. Αντέχει αρκετά στα άλατα και τα αλκάλια, ενώ με pH μικρότερο από 6 δεν αναπτύσσεται.

2.4.4 ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

2.4.5 Αμειψισπορά

Η μηδική είναι από τα σπουδαιότερα φυτά στο σύστημα αμειψισποράς αρδευόμενων εδαφών. Κατέχει το χωράφι για 3-5 έτη και το αποδίδει με βελτιωμένα σημαντικά τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του για να ακολουθήσουν απαιτητικές σκαλιστικές καλλιέργειες, όπως είναι ο αραβόσιτος, οι πατάτες κ.ά.

Μπορεί να ακολουθήσει οποιαδήποτε καλλιέργεια, αρκεί ο αγρός να προσφέρεται για την εγκατάσταση του μηδικεώνα. Κατά προτίμηση ακολουθεί σκαλιστικά φυτά ή σιτηρά.

Προετοιμασία του αγρού. Η μηδική είναι απαιτητική σε προετοιμασία για να βλαστήσει ο σπόρος, που είναι λεπτός και δύσκολος στο φύτευμα, αλλά και για τις άλλες εργασίες όπως είναι η άρδευση με παράλληλα καλή στράγγιση, η συγκομιδή κλπ. Άλλωστε η μηδική θα παραμείνει στο χωράφι επί 4-5 έτη και αξίζει κάθε φροντίδα για την εγκατάσταση της.

2.4.6 Λίπανση

Οι 2.5 τόννοι ξηρού σανού μηδικής, οι οποίοι θα μπορούσαν να παραχθούν σ' ένα έτος από ένα στρέμμα εκλεκτού μηδικεώνα περιέχουν περίπου N 56, P 6. K 46, Ca 39, Mg 67, S 37 κα και μικροποσότητες Mn, B, Cu, Zn, Fe και Mo. Με τα δεδομένα αυτά μπορεί να υπολογίζονται οι ανάγκες για λίπανση σε μακροχρόνια βάση. Οι άμεσες ανάγκες συνδέονται με την ικανότητα του εδάφους να παρέχει τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία και εκτιμώνται πειραματικώς σε συνδυασμό με αναλύσεις εδάφους και φυτού.

Η μείωση των αποδόσεων της μηδικής από ελεεινή παροχή θρεπτικών στοιχείων προκαλείται πολύ πριν παρουσιασθούν εμφανή συμπτώματα τροφοπενίας. Γι αυτό επιβάλλεται να γίνεται επαρκής και έγκαιρη λίπανση. Για τις Ελληνικές συνθήκες συνιστώνται τα ακόλουθα.

Στα όξινα εδάφη να σκορπίζονται πριν τη σπορά περί τα 500 kg (ή περισσότερα) λεπτοτριμμένης άσβεστου και να αναμιγνύονται στο έδαφος μέχρι 10cm

Οι ανάγκες σε N περιορίζονται στη νεαρή ηλικία ώσπου να αναπτυχθούν τα φυμάτια στο ριζικό σύστημα. Γι αυτό κατά την εγκατάσταση του μηδικώνα σε πτωχό έδαφος μπορεί να προστεθεί ποσότητα ως 2,5 kg N το στρέμμα. Τροφopenία N μπορεί να παρουσιαστεί αν απουσιάζουν τα αζωτοβακτήρια ή δυσχεραίνεται η δράση τους. Αυτή εκδηλώνεται με χλώρωση στα φύλλα, απουσία φυματίων στις ρίζες και μικρή περιεκτικότητα σε N (κανονικά περιέχεται 2,5-4% N επί του ξηρού βάρους της μηδικής).

3) Η μηδική είναι πολύ απαιτητική σε φωσφόρο και λιπαίνεται με ποσότητα 4-5 kg. P/στρέμμα. Το φωσφορικό λίπασμα τοποθετείται πριν τη σπορά σε βάθος 10 cm περίπου. Κάθε έτος πριν την εαρινή αναβλάστηση (φθινόπωρο ως Φεβρουάριο) πρέπει να διασκορπίζεται ποσότητα P ίση προς την απομακρυνόμενη με το χόρτο (για 1500kg, σανού είναι όση η αρχικά προστιθεμένη, δηλ. 4 kg P).

Οι ανάγκες σε P είναι μεγαλύτερες στα πτωχά όξινα εδάφη βροχερών περιοχών (ξεπερνούν τα 6 kg. P) και μικρότερες στα ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη των ξηρών ή ημίξηρων περιοχών.

Η αντίδραση στη λίπανση με P είναι έντονη κατά τη νεαρή ηλικία των φυτών που έχουν περιορισμένη ανάπτυξη ριζών, καθώς και όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές, οπότε ανάπτυξη ριζών και ανοργανοποίηση P περιορίζονται.

Τροφopenία P δύσκολα διαπιστώνεται. Πτωχή βλάστηση, κυανό-πράσινα ή πορφυρόχροα φύλλα και όψιμη άνθιση και καρποφορία είναι τα ορατά συμπτώματα. Ενδείξεις ελλείψεως είναι η πτωχότητα του εδάφους σε P, η περιεκτικότητα του φυτού σε P κάτω του 0,21 % του ξηρού βάρους και το χαμηλό pH του εδάφους.

4) Ως προς το K τα πειραματικά δεδομένα του ΙΚΦ δεν συνηγορούν για χρήση υπό τις Ελληνικές συνθήκες. Εντούτοις τα 1500 kg, σανού περιέχουν περί τα 30 kg K. Μέρος αυτού προέρχεται από το υπέδαφος, και δεδομένου ότι τα ελληνικά εδάφη είναι γενικώς πλούσια σε K, η λίπανση της μηδικής με το στοιχείο αυτό περιορίζεται σε ελαφρά εδάφη, όπου μπορούν να προστεθούν 8-16 kg K κατά τη σπορά.

Τροφopenία καλίου μπορεί να παρουσιαστεί σε αμμώδη εδάφη υγρών κλιμάτων. Τα φυτά εμφανίζουν λευκές ή κιτρινωπές κηλίδες στο περιφερειακό τμήμα του ελάσματος των φύλλων, οι οποίες μπορεί να εξελιχθούν σε νεκρωτικές κηλίδες. Το

έδαφος θα έχει τότε εναλλακτικό K κάτω των 20 kg/στρ. και το φυτό στις κορυφές του λιγότερο από 1,5-2% K.

5) Η μηδική έχει ανάγκη και από διάφορα άλλα στοιχεία. Αυτά είναι κυρίως τα ακόλουθα:

α) Θείο. Έλλειψη παρουσιάζεται σπάνια. Τα συμπτώματα τροφопενίας μοιάζουν με αυτά του N, με τη διαφορά ότι παρουσιάζονται στα νέα φύλλα

β) Μαγνήσιο. Έλλειψη μπορεί να παρουσιασθεί σπάνια, και κυρίως στα αμμώδη και όξινα εδάφη υγρών περιοχών, με συμπτώματα τη μεσονεύριο χλώρωση των παλαιών φύλλων.

γ) Βόριο. Τα όρια ελλείψεως και τοξικότητας είναι στενά και σε χαμηλό επίπεδο περιεκτικότητας. Έλλειψη εμφανίζεται στη νέα βλάστηση σε περίοδο ξηρασίας με συμπτώματα ζημιές στον ακραίο οφθαλμό και χλώρωση όπως όταν λείπει K ή Ca. Ένδειξη ελλείψεως αποτελεί η περιεκτικότητα στο φυτό κάτω των 20 ppm και στο έδαφος κάτω των 0,35 ppm υδατοδιαλυτού B, οπότε συνιστάται λίπανση με 1,7-3,4 kg/στρ. βόρακος ανά 2-3 έτη.

δ) Μολυβδαινιο. Τροφопενία παρουσιάζεται στα όξινα και πλούσια σε Fe εδάφη, Ο ρόλος του Mo είναι καταλυτικός στη δέσμευση του N από τα αζωτοβακτήρια. Η έλλειψη εκδηλώνεται με χλώρωση και καχεκτική ανάπτυξη όπως στην έλλειψη αζώτου. Με έντονη έλλειψη παρουσιάζεται λεύκανση στα μεσονεύρια και την άκρη των φύλλων, μάρανση και περιορισμένη ανθοφορία. Η περιεκτικότητα του υπέργειου τμήματος σε Mo κατέρχεται κάτω του 0,3 ppm. Η έλλειψη Mo στα όξινα εδάφη θεραπεύεται με προσθήκη άσβεστου. Περίσσεια Mo είναι τοξική για τη μηδική. Επίσης αν ο σανός περιέχει άνω των 10 ppm Mo προκαλεί τοξικά φαινόμενα στα ζώα.

ε) Μαγγάνιο. Τροφопенία μπορεί να παρουσιασθεί στα αλκαλικά εδάφη, όπου το Mn καθίσταται αδιάλυτο καθώς και σε οργανικά εδάφη υγρών περιοχών. Προκαλείται χλώρωση στο έλασμα των νέων φύλλων, ενώ οι νευρώσεις μένουν πράσινες πράγμα που δεν παρουσιάζεται στην έλλειψη Fe και Mg. Συνιστάται λίπανση με 5-6 kg/στρ. θειικό μαγγάνιο ή ψεκασμός με διάλυμα 2% της ίδιας ουσίας.

στ) Σίδηρος. Σπάνια έχουμε τροφопенία. Αν παρουσιασθεί γίνεται ψεκασμός των φυτών με διάλυμα 1% FeSO₄, οπότε τα συμπτώματα εξαφανίζονται σε 5-7 μέρες.

ζ) Χαλκός. Τροφопенία παρουσιάζεται σπάνια και μόνο στα τυρφώδη εδάφη, καθώς και σε εδάφη με περίσσεια Ca που ακινητοποιούν τον Cu (λόγω υψηλού pH). Τα συμπτώματα ελλείψεως μοιάζουν με αυτά της ξηρασίας. Περίσσεια Cu μπορεί να

δράσει τοξικά, γι αυτό χρειάζεται προσοχή στο ποσό που θα προστεθεί για την θεραπεία τροφοπενίας.

η) Ψευδάργυρος. Έλλειψη είναι πολύ σπάνια. Παρουσιάζεται σε αλκαλικά και πλούσια σε Ca εδάφη ή μετά από ισοπέδωση στα σημεία που απομακρύνθηκε το επιφανειακό έδαφος. Ένδειξη τροφοπενίας παρέχει η αναλογία του φυτού σε ZN κάτω των 15 ppm, οπότε συνιστάται ψεκασμός με διάλυμα 1% ZnSO₄.

θ) Αργίλιο. Μόνο τοξικότητα από περίσσεια μπορεί να παρουσιαστεί σε όξινα εδάφη (pH < 5). Συνιστάται προσθήκη Ca και φωσφορική λίπανση.

Σπορά. Συνιστάται η κατά το δυνατόν πρώιμη εαρινή σπορά για να υπάρχει αρκετή υγρασία στο έδαφος, μια που η μηδική φυτρώνει στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Φθινοπωρινή σπορά μηδικής μπορεί να γίνει αν εξασφαλισθούν ευνοϊκές συνθήκες φυτρώματος. Πρέπει να γίνει αρκετά νωρίς, ώστε τα νεαρά φυτά να εγκατασταθούν έγκαιρα στο έδαφος και να αποφύγουν ζημιές από χειμερινούς παγετούς. Το κυριότερο μειονέκτημα της φθινοπωρινής σποράς είναι ο ανταγωνισμός που μπορεί να προκαλέσουν τα ζιζάνια στα νεαρά φυτά της μηδικής.

Η σπορά γίνεται με σπαρτικές μηχανές σε γραμμές που απέχουν 20cm στις σανοδοτικές φυτείες ή 40-60 cm για σποροπαραγωγή, με αντίστοιχες ποσότητες σπόρου 1-2,5 kg ή 1 kg/στρέμμα. Στις σανοδοτικές καλλιέργειες πρέπει να εξασφαλισθεί πυκνότητα περίπου 500 φυτών/m².

Ο σπόρος τοποθετείται σε βάθος ως 2cm, καλύπτεται με χώμα και συμπιέζεται με κύλινδρο, ιδίως στα ελαφρά εδάφη, ώστε να εξασφαλιστεί επαφή με το έδαφος και καλύτερο φύτρωμα.

2.4.7. Ζιζανιοκτονία

Η καλλιέργεια της μηδικής, ενώ περιορίζει την ανάπτυξη πολλών ζιζανίων, ταυτόχρονα υποφέρει από ορισμένα από αυτά, τα οποία εκτός του ανταγωνισμού, αλλοιώνουν και την σύνθεση του χόρτου. Γι αυτό, και για τον πρόσθετο λόγο ότι η μηδική παραμένει στο χωράφι για πολλά έτη απαιτούνται μέτρα, ιδίως προφυλακτικά, όπως είναι ο καθαρός σπόρος (από ζιζάνια και ιδίως κουσκούτα) και η καλή προπαρασκευή του αγρού για σπορά. Ζιζανιοκτόνα (Aretit, Downpron, Embutone, Gasoron), μπορούν επίσης να εφαρμοστούν σε νέες ή παλιές φυτείες. .

2.4.8. Άρδευση

Η μηδική αναπτύσσει το ριζικό της σύστημα σε σημαντικό βάθος, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους και τις συνθήκες καλλιέργειας. Συνήθως φθάνει στα 3-5 m και κάποτε ως 9-12 m. Η αρδευόμενη καλλιέργεια μηδικής έχει το 1/3 των ριζών της στα πρώτα 15 cm, το 70% μέχρι βάθος 60cm με προοδευτική μείωση στο ελάχιστο ως το 1,80 m περίπου.

Στο διαπερατό και καλώς αεριζόμενο έδαφος οι ρίζες εισχωρούν βαθύτερα όταν υπάρχει έλλειψη νερού. Έτσι η μηδική προμηθεύεται το 65% του νερού μέχρι βάθος 1,5m το δε υπόλοιπο από βαθύτερα στρώματα. Σ' αυτά τα εδάφη, και ιδίως στα πεδινά που αποθηκεύουν νερό από τις χειμερινές βροχές ή σε εδάφη με υπόγεια στάθμη σε σταθερό βάθος, η μηδική μπορεί να αποδώσει και χωρίς πότισμα 700-1500 kg/στρ. (2-4 θερισμούς), αν χρησιμοποιηθούν οι κατάλληλες ποικιλίες.

Με άρδευση η μηδική δίνει το μέγιστο των αποδόσεων (5-7 κοπές και 1500-2500 kg σανό το στρέμμα). Συνήθως αρδεύεται με κατάκλυση. Σε χωράφια με κλίση 1-5% η κατάκλυση γίνεται με ελεύθερη ροή του νερού από αυλάκια ανοιγμένα κατά τις ισοϋψείς και σε αποστάσεις ανάλογα με την κλίση. Στα σχετικά επίπεδα εδάφη η κατάκλυση ελέγχεται με αναχώματα, που χωρίζουν το χωράφι σε λωρίδες, μεγέθους και σχήματος ανάλογα με την κλίση και τη μηχανική σύσταση του εδάφους. Πρέπει να αποφεύγεται η παραμονή του νερού πέραν του 24ώρου για να αποφευχθούν ζημιές. Επίσης στα βαριά εδάφη η άρδευση πρέπει να είναι συχνότερη και σε μικρότερες ποσότητες νερού, επειδή η διήθηση είναι βραδεία. Απαιτούνται περίπου 100-120 m³ νερό το στρέμμα για τα μέσης συστάσεως εδάφη, αρκούν 100 m³ στα ελαφρά, ενώ στα βαριά εδάφη η κατανάλωση φθάνει τα 180 m³.

Η συχνότητα των αρδεύσεων ποικίλλει με τις καιρικές συνθήκες και το έδαφος. Συνήθως ποτίζουμε 1-3 φορές στο διάστημα μεταξύ θερισμών. Άρδευση 4-6 ημέρες πριν την άνθηση της μηδικής φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική.

Συγκομιδή: Η μηδική θερίζεται στο στάδιο που τα μισά φυτά περίπου έχουν ανθίσει. Έτσι εξασφαλίζεται μεγαλύτερη απόδοση και ταυτόχρονα ικανοποιητική ποιότητα χόρτου. Πρωιμότερος θερισμός δίνει ανώτερη ποιότητα, αλλά είναι ασύμφορος, γιατί υπολείπεται σε απόδοση.

Η τελευταία κοπή πρέπει να γίνει ένα μήνα περίπου από την περίοδο παγετού ώστε τα φυτά να αποθηκεύσουν θρεπτικές ουσίες στη ρίζα, που θα τα

βοηθήσουν στο ξεχειμώνισμα και την εαρινή αναβλάστηση. Στα θερμότερα κλίματα δεν έχει τόση σημασία ο χρόνος της τελευταίας κοπής.

Ξήρανση: Η ξήρανση της μηδικής απαιτεί προσοχή. Γίνεται στο χωράφι στις λωρίδες, όπως τις αφήνει η θεριστική, ή καλύτερα με τοποθέτηση σε αμφίπλευρα στηρίγματα. Η ξήρανση πρέπει να γίνει γρήγορα ώστε να διατηρηθεί το πράσινο χρώμα. Έκθεση στον ήλιο για πολύ, βροχή κλπ. υποβαθμίζουν την ποιότητα του σανού (βλ. προϊόντα).

2.5 ΕΧΘΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ

Φυσιολογικές ασθένειες. Ζημιές προκαλούν οι παγετοί του χειμώνα στις βλαστικές καταβολές και οι όψιμοι της ανοίξεως στους νέους βλαστούς. Η ανάπτυξη των φυτών, που βλάφτηκαν από παγετό, είναι καχεκτική και οι ζημιωθέντες ιστοί μπορούν να παρουσιάσουν μικροβιακή μόλυνση. Συνιστώνται ανθεκτικές ποικιλίες, όχι πολύ όψιμη τελευταία κοπή για αποθήκευση υδατανθράκων (βοηθούν στην αντοχή), και καθυστέρηση της πρώτης κοπής ή βοσκήσεως εφόσον συμβεί παγετός.

Λευκές κηλίδες στα φύλλα όμοιες με αυτές που οφείλονται στην έλλειψη Κ, μπορεί να προκαλέσει η διαταραχή της υδατικής ισορροπίας από κακή τεχνική αρδεύσεως.

2.5.1 Ιολογικές ασθένειες

Ο νανισμός των φυτών, η σκούπα της μάγισσας και η μωσαϊκή είναι οι τρεις συνηθισμένες ιώσεις της μηδικής. Συνιστάται η χρήση ανθεκτικών ποικιλιών και η καταπολέμηση των φορέων εντόμων.

2.5.2 Φυτικά παράσιτα

Μάρανση των φυτών μπορεί να προκληθεί από βακτήρια και το *Fusarium*. Βλαστός και φύλλα προσβάλλονται από τον περονόσπορο, το οίδιο, τη σκωρίαση, την ασκοχύτωση, την κερκοσπορίαση κ.ά. ασθένειες. Στεφάνη και

ριζικό σύστημα υποφέρουν από διάφορους μύκητες, ιδίως τη *Rhizoctonia*, για τους οποίους συνιστώνται αμειψισπορά και ανθεκτικές ποικιλίες.

Η κουσκούτα και η οροβάγχη αποτελούν επίσης συνηθισμένα ανώτερα φυτικά παράσιτα της μηδικής.

2.5.3 Ζωικά παράσιτα

Στις σανοδοτικές καλλιέργειες, και εμμέσως "στις καρποδοτικές ζημιά προκαλεί η *Hypera postica*. Στον καρπό παρασιτούν τα έντομα *Lygus* sp. και *Contarinia medicaginis*.

Διάφοροι νηματώδεις προκαλούν επίσης ζημιές στη μηδική. Για τον *Ditylenchus* βρέθηκε αντοχή σε ποικιλίες Τουρκεστών.

2.6 ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Η μηδική είναι το σπουδαιότερο χορτοδοτικό. Χρησιμοποιείται για ενσίρωση, βόσκηση, γλωρά νομή, ξηρό σανό, μηδικάλευρο κλπ, Έχει υψηλή θρεπτική αξία.

Αποτελεί εξαιρετικό φυτό μόνιμης φυτοκαλύψεως για προστασία του εδάφους και σπουδαίο εδαφοβελτιωτικό στο σύστημα της αμειψισποράς.

Ο ξηρός σανός συλλέγεται και δεματοποιείται με ειδικές μηχανές. Η εργασία αυτή γίνεται τις πρωινές ώρες που ο σανός είναι μαλακός, ώστε να αποφευχθούν απώλειες κατά το χειρισμό του προϊόντος. Οι μπάλες μεταφέρονται στην αποθήκη και για καλή διατήρηση πρέπει η υγρασία τους να μη ξεπερνά το 15%. Ο σανός καλής ποιότητας διατηρεί το πράσινο χρώμα, που σχετίζεται με την περιεκτικότητα σε βιταμίνη Α. Επίσης περιέχει μεγάλη αναλογία φύλλων, στα οποία το ποσοστό της πρωτεΐνης είναι αυξημένο. Τα φύλλα περιέχουν το 70% της ολικής πρωτεΐνης του φυτού.

Για καλύτερη διατήρηση της ποιότητας γίνεται ταχεία αφυδάτωση της μηδικής, ύστερα από σχετικό τεμαχισμό και δίοδο μέσα από περιστρεφόμενο τύμπανο, που θερμαίνεται με καύση πετρελαίου ή αερίου. Το προϊόν που ξηραίνεται αλέθεται και δίνει το μηδικάλευρο. Μέρος του αλεύρου γίνεται πελέττες, οι οποίες περιέχουν σε αναλογία 17% πρωτεΐνες και 250.000 διεθνείς μονάδες καροτίνης στο χιλιόγραμμο.

Μπορεί να γίνει επίσης ταυτόχρονη συγκομιδή και κυβοποίηση του χλωρού σανού με ειδικά προς τούτο μηχανήματα. Οι κύβοι είτε διατίθενται αμέσως στη διατροφή των ζώων είτε μπορούν να ενσιρωθούν ή τέλος να αφυδατωθούν και να χρησιμοποιηθούν ως μηδικάλευρο ή πελέττες. Ο χυμός που βγαίνει από τη διεργασία της κυβοποίησης μπορεί να δοθεί στη διατροφή των βοοειδών σε ανάμιξη με ουρία. Επίσης είναι δυνατός ο αποχωρισμός των φύλλων από τα στελέχη, οπότε επιτυγχάνεται η παραγωγή υψηλής βιολογικής αξίας ζωοτροφή για την πτηνοτροφία. .

2.7 ΒΕΛΤΙΩΣΗ

Από κυτογενετική μελέτη 40 περίπου ειδών συμπεραίνεται ότι ο βασικός χρωμοσωμικός αριθμός του γένους *Medicago* είναι 8. Ανευπλοειδία παρατηρήθηκε σε δύο είδη με $2n = 14$ και τέσσερα είδη με $2n = 18$. Ανευπλοειδή φυτά με $2n = 31, 33$ και 35 βρέθηκαν στην *M. sativa*. Διασταυρώσεις μεταξύ ειδών του αυτού επιπέδου πλοειδίας είναι επιτυχείς, ενώ σπάνια δίνουν γόνιμους απογόνους εάν οι γονείς διαφέρουν σε αριθμό χρωμοσωμάτων. Η διασταύρωση της *M. sativa* ($2n = 32$) με την *M. falcata* ($2n = 16$) πετυχαίνει, αφού προηγηθεί διπλασιασμός των χρωμοσωμάτων της δεύτερης.

2.7.1 ΜΕΘΟΔΟΙ

Η μηδική ανήκει στα σταυρογονιμοποιούμενα φυτά και παρουσιάζει αυτοστεριότητα σε σημαντικό βαθμό καθώς και ετερωτικά φαινόμενα. Γι αυτό η βελτίωση της βασίζεται κυρίως στη δημιουργία συνθετικών ποικιλιών επειδή έχει διγενή άνθη που δυσκολεύουν τη δημιουργία υβριδίων (βλ. Γενική" περιγραφή, Βελτίωση χορτοδοτικών φυτών). Η απόκτηση γενετικού υλικού για τη δημιουργία των συνθετικών ποικιλιών γίνεται με μαζική ή ατομική επιλογή, όπως περιγράφεται παρακάτω.

I. Μαζική επιλογή. Ως συνέπεια της πολυετούς φυσικής επιλογής έχουν δημιουργηθεί διάφορες εντόπιες ποικιλίες - πληθυσμοί. Οι πληθυσμοί αυτοί αποτελούν πολύτιμο γενετικό υλικό από το οποίο η

εφαρμογή της μαζικής επιλογής έδωσε τις πρώτες βελτιωμένες ποικιλίες μηδικής.

Κατά τη μέθοδο αυτή γίνεται, από ένα πληθυσμό, επιλογή 50-100 και πλέον φυτών, τα οποία πολλαπλασιάζονται σε μεμονωμένο αγρό. Εκεί γίνεται ελεύθερη διασταύρωση των επιλεγέντων γενοτύπων. Μπορεί να επαναληφθεί η ίδια επιλογή στο υλικό αυτό επί περισσότερα έτη, το τελικό προϊόν της οποίας θα είναι η νέα ποικιλία.

Η μαζική επιλογή είναι μέθοδος εύκολη και γρήγορη. Επειδή βασίζεται σε μεγάλο αριθμό φυτών, διατηρείται σε ικανοποιητικό βαθμό η ετεροζυγωτία καθώς και υψηλός βαθμός προσαρμογής στο περιβάλλον.

Η μαζική επιλογή πετυχαίνει κυρίως σε γνωρίσματα που φαίνονται, εκτιμούνται εύκολα και έχουν υψηλή κληρονομική ικανότητα. Για γνωρίσματα όπως η απόδοση σε σπόρο ή σανό, η εκτίμηση στα μεμονωμένα φυτά είναι δύσκολη.

II. Συνθετικές ποικιλίες.

Ατομική επιλογή. Η αξιολόγηση φυτών με βάση τη συμπεριφορά των απογόνων, εισήχθηκε μεταγενέστερα στη μηδική. Η μέθοδος αυτή εξουδετερώνει πολλά από τα μειονεκτήματα της μαζικής επιλογής, εφαρμόζεται δε με διάφορες παραλλαγές όπως οι ακόλουθες:

α) Δημιουργία καθαρών σειρών. Με την αυτογονιμοποίηση επί ορισμένες γενεές παρέχεται η ευκαιρία για την εκκαθάριση του υλικού από ανεπιθύμητα υποτελή γονίδια, ενώ αποκαλύπτονται επιθυμητά υποτελή με την ομοζυγωτία. Επίσης εμφανίζεται ομοζυγωτία κυριάρχων ή ημικυριάρχων γονιδίων κλπ. και τελικά δημιουργούνται καθαρές σειρές για παραπέρα χρήση. Βεβαίως απαιτείται περισσότερη εργασία και πολλές φορές η αυτοστεριότητα δημιουργεί δυσκολίες και αποκλεισμό τυχόν χρησίμου υλικού. Με την ανάμιξη των καθαρών σειρών εξασφαλίζονται μερικά από τα πλεονεκτήματα της μαζικής επιλογής.

β) Απόγονοι διασταυρούμενοι ελεύθερα. Με τη μέθοδο αυτή εκτιμάται η γενική συνδυαστική ικανότητα του πατρογονικού φυτού. Για να εξασφαλισθεί περισσότερος σπόρος από ένα φυτό, το πολλαπλασιάζουμε αγενώς και τους πανομοιότυπους απογόνους του αφήνουμε στην ελεύθερη διασταύρωση με πληθυσμό. Στη συνέχεια αξιολογείται το προϊόν της διασταυρώσεως.

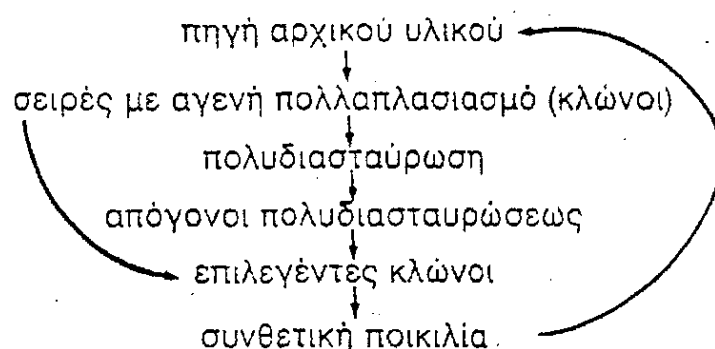
γ) Διασταύρωση με κοινό γονέα (top cross). Διαλέγουμε μια ποικιλία (κοινό γονέα), που στην ουσία είναι πληθυσμός, και διασταυρώνουμε τα επιλεγέντα φυτά για να διαπιστώσουμε τη γενική συνδυαστική τους ικανότητα. Για την ταυτόχρονη εκτίμηση και της ειδικής συνδυαστικής ικανότητας διαλέγουμε ένα ή περισσότερα φυτά μιας ποικιλίας και τα διασταυρώνουμε με αυτά που θέλουμε να αξιολογήσουμε με βάση τη συμπεριφορά των απογόνων τους.

δ) Πολυδιασταύρωση. Αντί για την ποικιλία της προηγούμενης περιπτώσεως, η πηγή της γύρης περιορίζεται σε μερικά (περί τα 100) φυτά που επιλέγονται. Τα μητρικά φυτά που θα αξιολογηθούν πολλαπλασιάζονται πρώτα αγενώς και στη συνέχεια διασταυρώνονται ελεύθερα με τα επιλεγέντα φυτά της ποικιλίας. Στη συνέχεια γίνεται και εκτίμηση της ειδικής συνδυαστικής ικανότητας των μητρικών φυτών και τελικά ο σπόρος από τα καλύτερα αποτελεί τη νέα ποικιλία.

ε) Διαλληλικές σειρές. Γίνεται διασταύρωση των μητρικών φυτών σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Έτσι εκτιμάται η ειδική συνδυαστική ικανότητα τους κατά τον πιο αξιόπιστο τρόπο για την περίπτωση της δημιουργίας υβριδίων, Για τον περιορισμό των προς δοκιμή φυτών προηγείται επιλογή με άλλη μέθοδο (π.χ. πολυδιασταύρωση) επειδή η διαλληλική διασταύρωση είναι δύσκολη για μεγάλους αριθμούς φυτών.

Με την ανάμιξη των επιλεγέντων φυτών ή των σειρών, που προκύπτουν από την ατομική επιλογή με μια από τις προηγούμενες μεθόδους, δημιουργείται η συνθετική ποικιλία της μηδικής. Έτσι π.χ. η ποικιλία Ranger προέρχεται κατά 45% από την Cossack, 45% από τρεις σειρές Τουρκεστάν και 10% από τη σειρά Ladak.

Διαγραμματικώς η συνθετική ποικιλία δημιουργείται ως εξής:



Η συνθετική ποικιλία μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ως αρχική πηγή νέου κύκλου επιλογής.

III. Υβρίδια. Υβρίδια της μορφής του αραβοσίτου δύσκολα παράγονται στη μηδική επειδή τα άνθη της είναι διγενή. Η ανακάλυψη αρρενοστεριότητας καθιστά δυνατή κατ' αρχήν την παραγωγή υβριδίων. Ωστόσο υπάρχει το πρόβλημα ότι τα έντομα δεν επισκέπτονται τα αρρενόστειρα φυτά με αποτέλεσμα να μη γίνεται ικανοποιητική γονιμοποίηση για παραγωγή αρκετού σπόρου.

2.7.2 ΓΝΩΡΙΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ

Τα κυριότερα γνωρίσματα που ενδιαφέρουν τον βελτιωτή της μηδικής είναι η ποσοτική και ποιοτική απόδοση και η ικανότητα επιβίωσης των φυτών.

Απόδοση σε σανό. Εκτός από την παραγωγικότητα της ποικιλίας, η προσαρμογή της στο περιβάλλον και η αντοχή της στα έντομα, ασθένειες και καιρικές αντιξοότητες επηρεάζουν την απόδοση. Η παραγωγικότητα γενικώς οφείλεται στη συνεργασία πολλών γονιδίων με έκδηλα φαινόμενα ετερώσεως.

Απόδοση σε καρπό. Επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες από τους οποίους μεγάλη σημασία έχουν ο βαθμός αυτοστεριότητας και οι συνθήκες ετεροεπικονιάσεως (θερμοκρασία, υγρασία, προσέλκυση εντόμων κλπ.).

Προσαρμοστικότητα. Η αντοχή στις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με την παραγωγή σανού, γονιμοποίηση προκειμένου για σποροπαραγωγή, και προσβολές από ασθένειες και έντομα κλπ. υπό διάφορες συνθήκες υγρασίας, η αντοχή στους παγετούς, την υγρασία, το pH κ.ά. συνιστούν τα σχετιζόμενα με την προσαρμοστικότητα των ποικιλιών προβλήματα.

Αντοχή στις ασθένειες και έντομα. Σηψιρριζίες, ασκοχυτώσεις, ωίδιο, σκωριάσεις, ιώσεις, νηματώδεις κ.ά. παρασιτικοί οργανισμοί προκαλούν ζημιές στη μηδική και είναι επιθυμητή η απόκτηση αντίστοιχης αντοχής.

Ποιότητα. Περιλαμβάνει τη χημική σύσταση του σανού (πρωτεΐνες, βιταμίνες), πεπτικότητα, γευστικότητα, αναλογία φύλλων προς στελέχη κλπ. (βλ. προϊόντα).

Άλλα γνωρίσματα. Ειδικές περιπτώσεις όπως π.χ. η μορφή βλαστήσεως (όρθια ή έρπουσα), που σχετίζεται με την καταλληλότητα για κοπή ή βόσκηση κλπ., μπορούν να απασχολήσουν το βελτιωτή της μηδικής.

2.8 *Lolium perenne*, L. (Ήρα – Λόλιο το πολυετές)

Το γένος *Lolium* περιλαμβάνει 7 είδη αυτοφυή της Ευρώπης και ανήκει στη φυλή *Festuceae*, της υποοικογένειας *Festucoideae* των *Graminae* (Γρηγοράκης και Ποδηματάς 1985). Τα είδη του γένους *Lolium* διακρίνονται από τα είδη των άλλων γενών της φυλής *Festuceae*, από το γεγονός ότι η ταξιανθία τους είναι στάχυς, έναντι των άλλων που είναι φόβη (Καραμάνος 1992). Αποτελούν φυτά



των ευκράτων κλιμάτων, με περισσότερο διαδεδομένα στη χώρα μας τα είδη *Lolium multiflorum*, *Lolium perenne* και *Lolium hybridum*, που αποτελεί τη φυσική διασταύρωση του *Lolium perenne* με το *Lolium multiflorum* (Βαϊτσης 1987).

Το *Lolium perenne* είναι σταυρογονιμοποιούμενο είδος, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξημένη παραλλακτικότητα στις συλλογές του. Υπάρχει όμως η δυνατότητα αναγνώρισης της παραλλακτικότητας σε γενετικό υλικό, με τη χρησιμοποίηση ισοενζύμων, μια τεχνική ευρύτατα διαδεδομένη (Καλτσίκης 1989).

Ως προς την καταγωγή του το *Lolium perenne* αυτοφύεται στις παραμεσόγειες περιοχές (Παπαναστάσης 1976), συνηγορώντας με την καταγωγή των σιτηρών των εύκρατων κλιμάτων από ημίξηρες περιοχές στις λοφώδεις

εκτάσεις της Ν. Ασίας και της Μέσης Ανατολής (Καραμάνος 1992), ενώ υπάρχουν και αναφορές για την ύπαρξη αυτοφυούς μορφής του στην Ασία και την Αφρική.

2.8.1 Βοτανική περιγραφή

Συνήθως τριετές ή τετραετές. Η διάρκεια του βιολογικού του κύκλου επηρεάζεται από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες με κυριότερο παράγοντα την υγρασία του εδάφους και της ατμόσφαιρας καθώς και τη διαχείριση που εφαρμόζεται (Βαΐτσης 1987, Παπαναστάσης 1976).

2.8.2 Βλαστητικά όργανα

Βλαστός:

Αναπτύσσει πολλούς και λεπτούς βλαστούς που σχηματίζουν θυσσάνους όπως και στη φεστούκα (*Festuca arudinacea*), με όγκο όμως μικρότερο από της φεστούκας και της δακτυλίδας (*Dactylis glomerata*). Οι βλαστοί είναι επίπεδοι και νευρώδεις, με ύψος από 20-90 cm και στη βλαση τους φέρουν χαρακτηριστικό κόκκινο χρωματισμό (Βαΐτσης 1987).



2.8.3 Ριζικό σύστημα

Πλούσιο, θυσσανώδες χωρίς να αναπτύσσει ριζώματα, λιγότερο βαθύ όμως από αυτό της δακτυλίδας και της φεστούκας (Βαΐτσης 1987, Παπαναστάσης 1976).

2.8.4 Σκοπός καλλιέργειας

Το *Lolium perenne* θεωρείται πολύτιμο λειμώνιο φυτό, χαμηλής ως μέτριας παραγωγικότητας, γρήγορο στην εγκατάσταση του, ενώ ως ζωοτροφή αποτελεί πολύ εύγευστη τροφή με υψηλή θρεπτική αξία, γι'αυτό και χρησιμοποιείται στη βόσκηση στην οποία αντιδρά καλά, λόγω της γρήγορης αναβλάστησης και της αντοχής του στην υπερβόσκηση (Γρηγοράκης και Ποδηματάς 1985).

Επίσης, είναι κατάλληλο για παραγωγή σανού, ενσιρώματος, για προστασία του εδάφους από διάβρωση (εδαφοκάλυψη) και για χλοοτάπητες



(Παπαναστάσης 1976). Αποτελεί δε, όπως και το *Trifolium repens* κατάλληλη επιλογή για την διατροφή μικρών ζώων, όταν καλλιεργούνται σε μίγματα τεχνητών λειμώνων, σε αντίθεση με τα είδη *Dactylis glomerata*, *Trifolium pratense* και *Festuca arudinacea* που είναι περισσότερο κατάλληλα για την διατροφή μεγάλων ζώων (Βαΐσης 1987).

Η πολυετής Ήρα αποτελεί ένα από τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα είδη για την εγκατάσταση χλοοταπίτων και στη χώρα μας, γιατί συνδυάζει καλή εμφάνιση εξαιτίας του στενού και λαμπρού του φυλλώματος καθώς και αντοχή στις συνεχείς κοπές και το πάτημα (Βαΐσης 1987). Το *Lolium perenne* αποτελεί

στη χώρα μας βασικό είδος για καλλιέργεια σε ποτιστικούς τεχνητούς λειμώνες, μαζί με τα είδη *Dactylis glomerata*, *Festuca arudinacea*, *Trifolium pratense*, *Trifolium repens*, σε μίγματα με όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των ειδών αυτών. Αν και προσαρμόζεται καλά σε ξηρικούς λειμώνες σε δροσερές περιοχές της χώρας μας, δεν αντέχει καθόλου υπό ξηροθερμικό κλίμα, γι' αυτό και είναι εντελώς ακατάλληλο για ξηρικούς λειμώνες σε ξηρές και θερμές περιοχές της χώρας (Βαϊτσης 1987). Πάντως, σε αντίθεση με τη Δυτική Ευρώπη, στη χώρα μας δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη η καλλιέργεια του, κυρίως λόγω της χρήσης ποικιλιών που προέρχονται από δροσερές περιοχές και δεν έχουν μεγάλη διάρκεια στις κλιματικές συνθήκες της χώρας μας. Θα πρέπει όμως να αναθεωρηθούν οι απόψεις μας για το είδος αυτό και να αξιολογηθεί πιο συστηματικά το γενετικό του υλικό που προέρχεται από διάφορες περιοχές της χώρας (Βαϊτσης 1987).

Στις εύκρατες περιοχές της Ευρώπης το *Lolium perenne* αποτελεί το πιο διαδεδομένο χορτοδοτικό φυτό, λόγω κυρίως του υψηλού βαθμού ευπεψίας που παρουσιάζει κατά την βόσκηση και της ανθεκτικότητας στους εντατικούς ρυθμούς βόσκησης (Barthram 1994). Σε μικρής διάρκειας τεχνητούς λειμώνες στην Ευρώπη, τη βάση αποτελούν τα είδη *Lolium multiflorum*, *Lolium hybridum* και *Lolium perenne*. Για μέσης ή μακράς διάρκειας τεχνητούς λειμώνες το *Lolium perenne* αποτελεί το βασικό είδος σε μίγματα ειδών (μαζί με τα *Dactylis glomerata* και *Trifolium repens*), ενώ για τεχνητούς λειμώνες διάρκειας 2 – 3 χρόνων η ύπαρξη του είναι πολύ σημαντική, ιδίως όταν οι λειμώνες αυτοί διαχειρίζονται εντατικά (Frame 1992).

(<http://dspace.aua.gr/xmlui/bitstream/handle/10329/103/%CE%98%CE%B5%CE%B%F%CE%B4%CF%8E%CF%81%CE%BF%CF%85%20%CE%95%CE%BB%CE%AD%CE%BD%CE%B7.pdf?sequence=1>)

3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σε θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας εγκαταστάθηκε πειραματικός στον οποίο χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες εδαφών (Αργιλώδες, Πηλώδες, Αμμώδες), τέσσερα εδαφοβελτιωτικά (Μπετονίτης, Ζεόλιθος, Ζεόλιθος - Γκαιτίτης), έδαφος χωρίς εδαφοβελτιωτικό, τρία φυτά (Lolium,

Πειραματική διάταξη αρσενικού										Πειραματική διάταξη καδμίου													
M1	M2	Z1	Z2	ZF1	ZF2	X	X	M1	M2	Z1	Z2	ZF1	ZF2	X	X	M1	M2	Z1	Z2	ZF1	ZF2	X	X
Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)	Cd(C1)	Cd(C2)
M	-	-	-	M	-	L	C	576	L	261	C	M	L	M	M	L	-	M	288	M	288	-	-
L	C	L	L	C	L	M	-	561	M	260	L	-	M	-	L	L	-	L	273	-	-	-	-
C	-	C	C	C	C	C	M	580	C	265	-	L	C	L	C	L	-	C	272	-	-	-	-
M	L	M	M	L	M	-	-	545	-	264	M	C	-	C	L	M	-	C	257	-	-	-	-
M	-	-	-	M	-	L	C	544	-	249	M	-	M	C	L	C	-	M	256	-	-	-	-
L	C	L	L	L	L	L	L	529	L	248	-	L	-	L	M	L	-	C	241	-	-	-	-
M	-	C	C	C	C	C	M	528	C	233	L	C	-	C	-	C	-	C	240	-	-	-	-
L	L	M	M	M	M	M	M	513	M	232	C	M	C	M	-	M	-	M	225	-	-	-	-
L	M	L	-	-	M	C	C	512	C	217	-	M	C	L	M	L	-	L	224	-	-	-	-
M	-	M	L	L	-	-	-	497	L	216	L	C	-	M	C	L	-	L	209	-	-	-	-
C	L	C	C	C	L	M	-	496	-	201	C	-	M	C	-	C	L	208	-	-	-	-	
L	C	-	M	M	C	L	M	481	M	200	M	L	L	-	L	M	-	M	193	-	-	-	-
M	L	-	L	C	M	-	-	480	-	185	L	L	C	M	L	C	-	M	192	-	-	-	-
C	-	M	M	M	L	C	C	485	M	184	M	C	M	C	C	L	-	C	177	-	-	-	-
L	C	L	C	M	L	C	M	454	L	169	C	-	L	L	M	C	-	C	176	-	-	-	-
L	M	C	-	L	C	M	-	449	C	168	-	M	-	-	-	-	-	L	181	-	-	-	-
C	C	-	-	L	L	M	-	448	L	153	M	L	L	-	-	C	-	L	160	-	-	-	-
M	M	M	M	C	C	C	M	433	C	152	C	-	-	L	M	-	-	C	145	-	-	-	-
L	L	L	L	M	-	L	L	432	-	137	-	C	C	C	L	M	-	M	144	-	-	-	-
L	-	C	C	-	M	-	-	417	M	136	L	M	M	M	C	L	-	M	129	-	-	-	-
C	-	L	L	-	L	M	M	416	M	121	L	C	M	M	M	L	-	-	128	-	-	-	-
M	M	C	C	M	C	C	-	401	-	120	M	M	C	-	-	-	-	M	113	-	-	-	-
L	L	M	-	L	-	-	-	400	C	105	C	L	L	C	C	C	-	C	112	-	-	-	-
C	C	-	M	C	M	L	-	385	L	104	-	-	L	L	M	-	-	C	97	-	-	-	-
C	M	M	C	L	-	M	M	384	L	89	C	L	M	C	-	M	-	L	96	-	-	-	-
L	C	C	C	C	M	M	C	389	C	88	M	C	M	L	L	-	-	C	81	-	-	-	-
L	L	L	M	M	L	L	M	388	C	73	L	M	-	L	C	-	-	M	80	-	-	-	-
M	-	-	L	-	C	C	-	353	M	72	-	-	C	-	M	C	-	C	85	-	-	-	-
L	-	L	M	M	L	C	M	352	M	57	L	-	L	-	L	-	-	L	84	-	-	-	-
C	M	C	C	C	M	M	-	337	C	56	-	M	C	M	-	C	-	C	49	-	-	-	-
M	L	M	L	C	C	L	-	336	L	41	M	-	M	L	M	-	-	M	48	-	-	-	-
L	C	-	-	L	-	-	-	321	-	40	C	C	-	C	C	M	-	M	33	-	-	-	-
M	L	L	-	L	C	C	-	320	-	25	M	M	C	M	L	-	-	C	32	-	-	-	-
L	-	C	M	C	M	-	-	305	M	24	L	-	L	-	C	C	-	M	17	-	-	-	-
M	M	L	M	L	M	L	M	304	L	9	-	-	L	L	M	L	-	L	16	-	-	-	-
C	C	M	C	-	-	L	-	299	C	8	C	C	-	M	-	-	-	M	1	-	-	-	-

Πειραματική διάταξη χωρίς βαρυ μέταλλο															
L	800	M	599	L	595	-	597	M	596	-	595	M	594	T	593
-	589	M	586	-	587	M	598	T	589	T	590	T	591	L	592
C	584	-	583	L	582	L	581	T	580	M	579	L	578	-	577

Αγριαγκινάρα, Μηδική), δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών (5 gr και 25 gr μπετονίτης και ζεόλιθος και 1gr και 5gr Ζεόλιθου - Γκαιτίτη). Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 288 φυτοδοχεία. Ο αριθμός αυτών των φυτοδοχείων προέκυψε ως εξής : 3 κατηγορίες εδαφών * 4 εδαφοβελτιωτικά * 4 φυτά * 2 συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών * 3 επαναλήψεις = 288

Το πειραματικό μας σχέδιο περιελάμβανε την διάταξη του καδμίου που ήταν τοποθετημένες 288 γλάστρες στις οποίες είχε προστεθεί Cd και την διάταξη του μάρτυρα όπου ήταν τοποθετημένες 24 γλάστρες που δεν περιείχαν Cd.



Στο σχέδιό διακρίνονται 3 διαφορετικά χρώματα τα οποία συμβολίζουν τους τύπους του εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν.

Το σκούρο πράσινο συμβολίζει το αμμώδες έδαφος, το ανοιχτό πράσινο το πηλώδες έδαφος και το κίτρινο το αργιλώδες έδαφος.

Τα γράμματα M , C και L συμβολίζουν το φυτό που τοποθετήθηκε στο αντίστοιχο φυτοδοχείο ενώ η – δηλώνει ότι στο αντίστοιχο φυτοδοχείο δεν τοποθετήθηκε φυτό.

Τα σύμβολα M1, M2 συμβολίζουν τον μπετονίτη στις δύο δόσεις που τον χρησιμοποιήθηκε όπου M1 αντιστοιχεί στα 5gr και M2 στα 25gr. Τα Z1 και Z2 συμβολίζουν τον ζεόλιθο επίσης στις δύο δόσεις που χρησιμοποιήθηκε όπου το Z1 αντιστοιχεί στα 5gr και Z2 στα 25gr.

Τα ΖΓ1 και ΖΓ2 συμβολίζουν τον ζεόλιθο-γκαιίτη στις δύο δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν όπου το ΖΓ1 αντιστοιχεί στο 1gr και το ΖΓ2 αντιστοιχεί στα 5gr. Με Χ συμβολίζεται ο μάρτυρας.

Το σύμβολο Cd συμβολίζει το μέταλλο Cd που χρησιμοποιήθηκε. Δίπλα από τα στοιχεία του πειραματικού σχεδίου υπάρχουν τα σύμβολα C1 και C2 τα οποία δηλώνουν την συγκέντρωση του Cd που χρησιμοποιήθηκε. Στο κάδμιο το C1 αντιστοιχούν 1000 μg Cd ενώ το C2 αντιστοιχούν 2000 μg Cd.

3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ

Αρχικά έγινε η απαραίτητη κατεργασία του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε. Στη συνέχεια σε φυτοδοχεία τοποθετήθηκε 1 kg εδάφους και οι ποσότητες των αντίστοιχων εδαφοβελτιωτικών (Ζεόλιθος, Μπετονίτης, Ζεόλιθος - Γκαιτίτης). Ακολούθησε η μεταφορά των γλαστρών στο αγρόκτημα του Βελεστίνου όπου εκπονήθηκε το πείραμα. Η διαδικασία της κατεργασίας, του ζυγίσματος και της μεταφοράς διήρκησαν 10 μέρες.

Οι γλάστρες τοποθετήθηκαν στην διάταξη του καδμίου, του αρσενικού και του μάρτυρα με βάση το πειραματικό μας σχέδιο.



Ακολούθησε η σπορά της μηδικής, του *lolium* και της αγριαγκινάρας. Η σπορά του κάθε φυτού έγινε με μία μέρα διαφορά η μια απ' την άλλη. Στην μηδική και το *lolium* χρησιμοποιήθηκαν οκτώ με δέκα σπόρους ενώ στην αγριαγκινάρα δύο με τρεις. Εφαρμόστηκαν αμέσως τα απαραίτητα ποτίσματα.

Ακολούθησε καθημερινή παρακολούθηση των σπαρθέντων φυτών για την επιτυχή ανάπτυξή τους. Οι ενέργειες αφορούσαν την προσθήκη νερού για την διατήρηση του εδάφους στην κατάσταση υδατοικανότητας. Ένα μήνα μετά την σπορά τους περίπου τα φυτά είχαν φυτρώσει με απόλυτη επιτυχία.



Οι καλλιεργητικές φροντίδες συνεχίστηκαν επί καθημερινής βάσης. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε αραίωμα των φυτών στα φυτοδοχεία έτσι ώστε να μείνουν τα εξής : μια αγριαγκινάρα, κάτω από δέκα φυτά μηδικής και κάτω από δέκα φυτά *lolium*.



Ταυτόχρονα έγιναν μετρήσεις του ύψους και της φυλλικής επιφάνειας των φυτών. Όταν λοιπόν τα φυτά αναπτύχθηκαν πλήρως έγιναν οι απαραίτητες προετοιμασίες για την εφαρμογή του καδμίου. Προστέθηκε νερό στα φυτά ώστε να διατηρούν την



επιφάνεια τους υγρή και μετά από δύο μέρες προστέθηκαν τα 1000 μg Cd καδμίου στα φυτοδοχεία με τον συμβολισμό C1 και 2000 μg Cd στα φυτοδοχεία με τον συμβολισμό C2.



Αφού τα φυτά συγκομίστηκαν μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκαν οι εργαστηριακές αναλύσεις. Αρχικά προσδιορίστηκε το νωπό βάρος των φυτών. Ακολούθησε η φυλλοδιαγνωστική των φυτών.

Η υγρασία των φυτικών δειγμάτων απομακρύνθηκε με την παραμονή τους σε πυριαντήριο για 24h στους 65 °C. Στην συνέχεια 1 g ξηρού δείγματος τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και παρέμεινε σε φούρνο στους 520 °C για 24 ώρες και στην συνέχεια στην κάψα αφού προστέθηκαν 10 ml διαλύματος 2N



HCl, ακολούθησε παραμονή της κάψας για 10 λεπτά σε συσκευή βρασμού. Ακολούθησε διήθηση του περιεχομένου της κάψας και συλλογή του διηθήματος σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml.

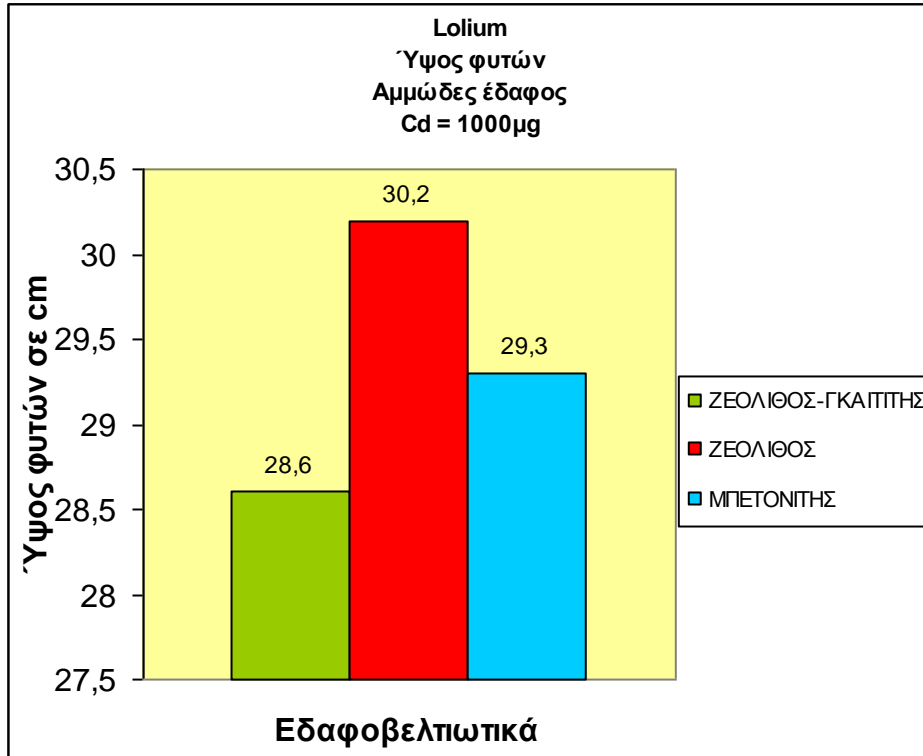
Ο ηθμός επαναπροστέθηκε στην κάψα και ακολούθησε η ίδια διαδικασία. Μετά την συλλογή του δεύτερου διηθήματος η φιάλη συμπληρώθηκε ως την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

Η συγκέντρωση του Cd στο διάλυμα προσδιορίστηκε με την χρήση της ατομικής απορόφησης.



4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

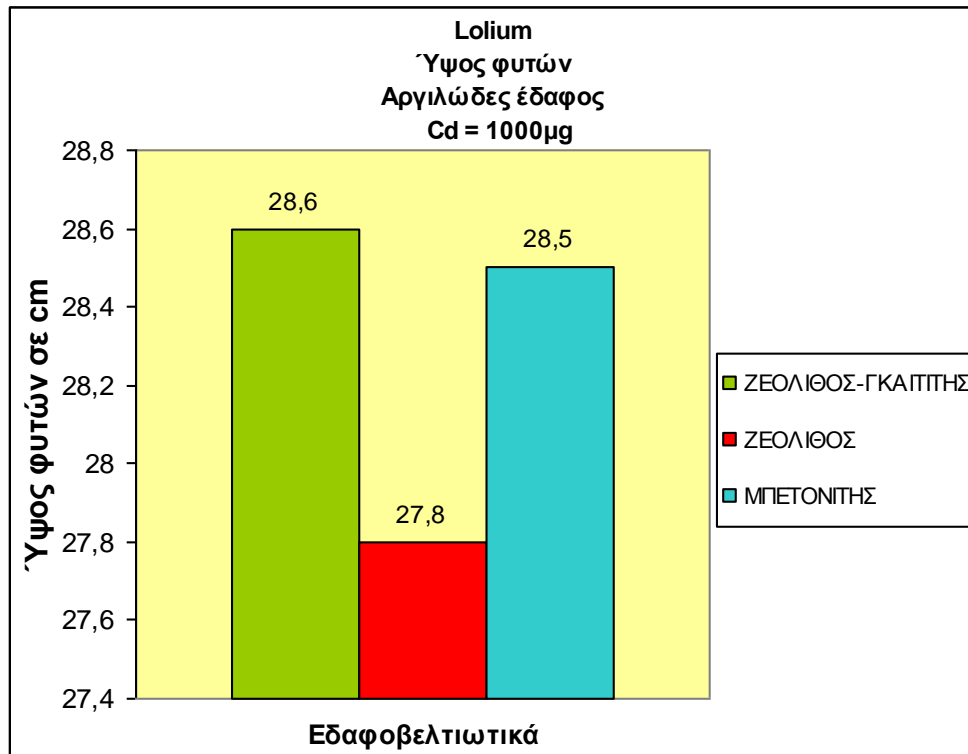
Φυτό Lolium με προσθήκη Cd 1000μg



Διάγραμμα 1

Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

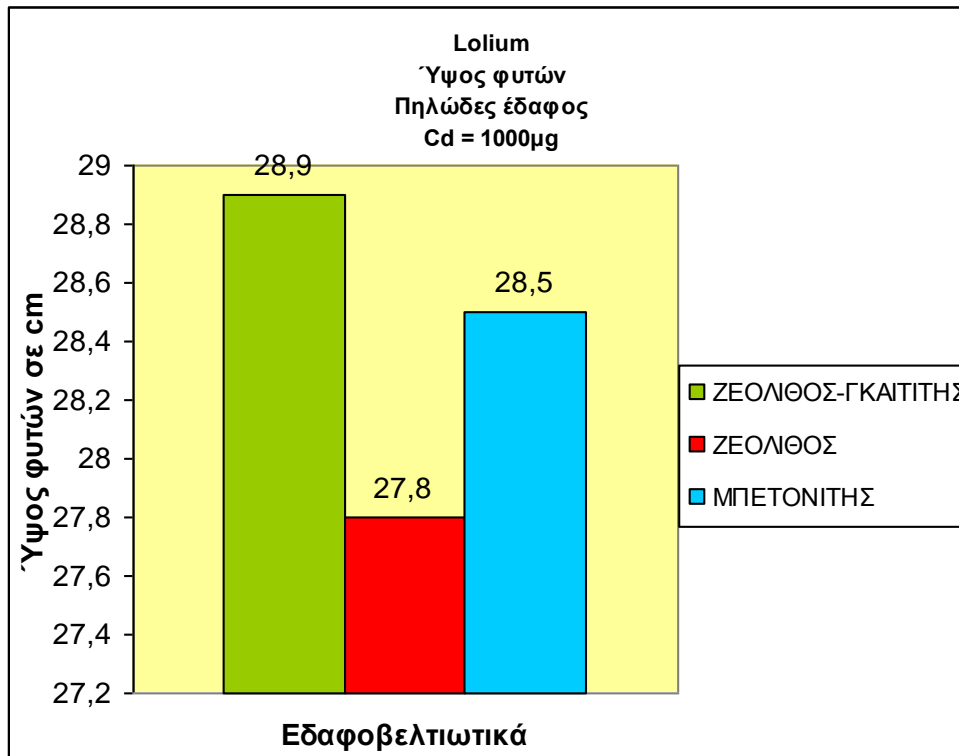
Από το διάγραμμα 1 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 2

Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

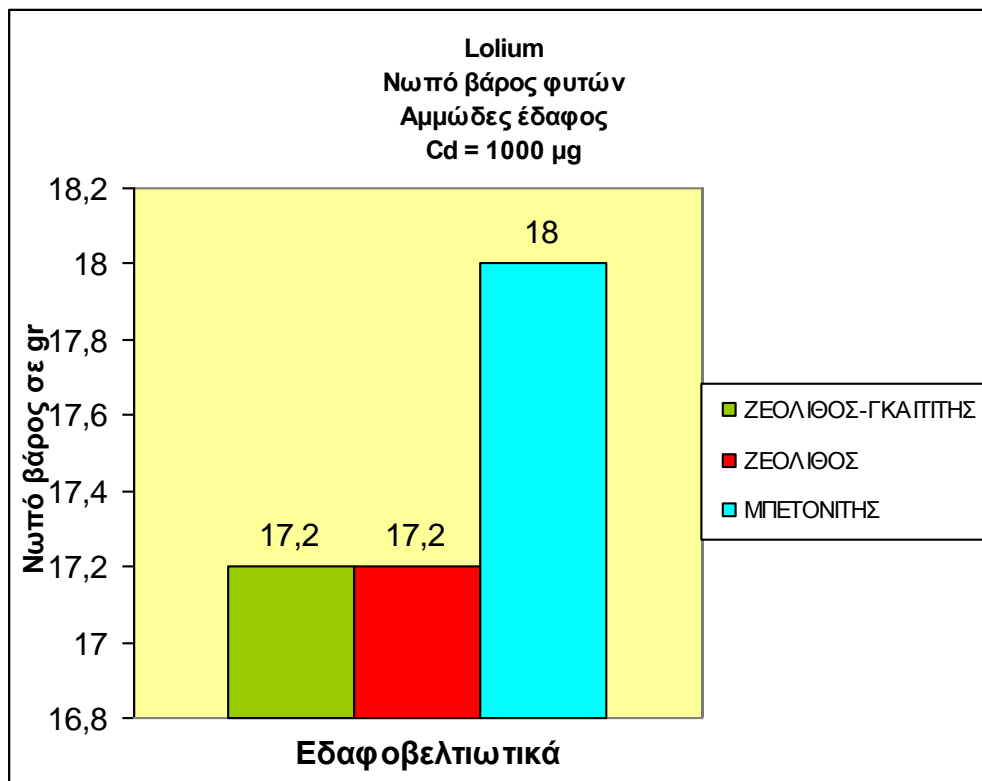
Από το διάγραμμα 2 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 3

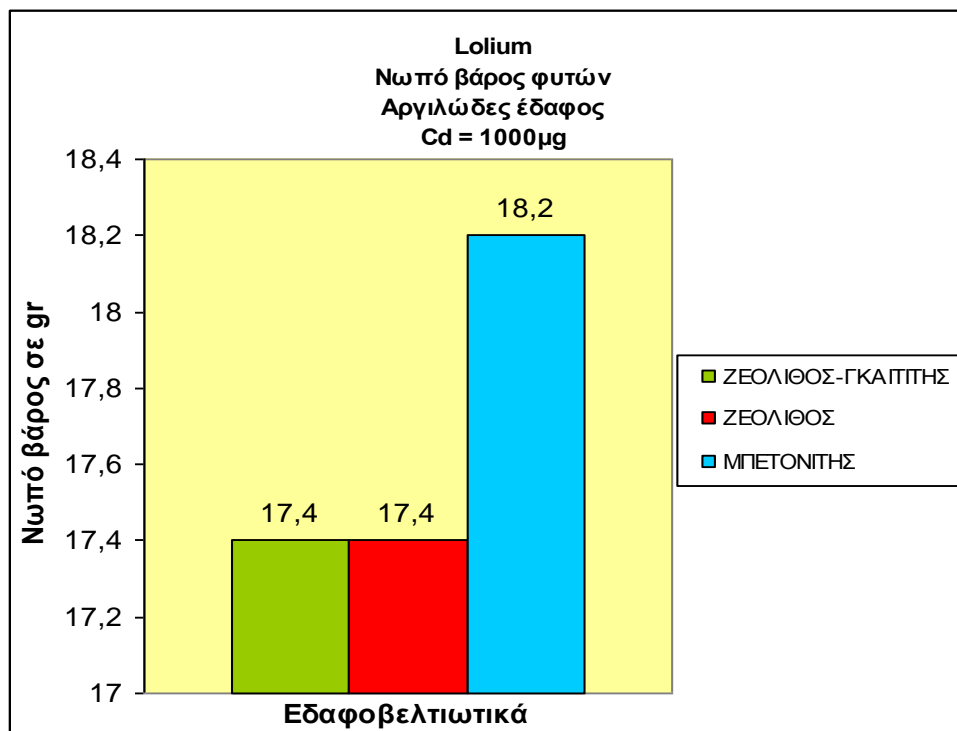
Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 3 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 4
Νωπό βάρος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

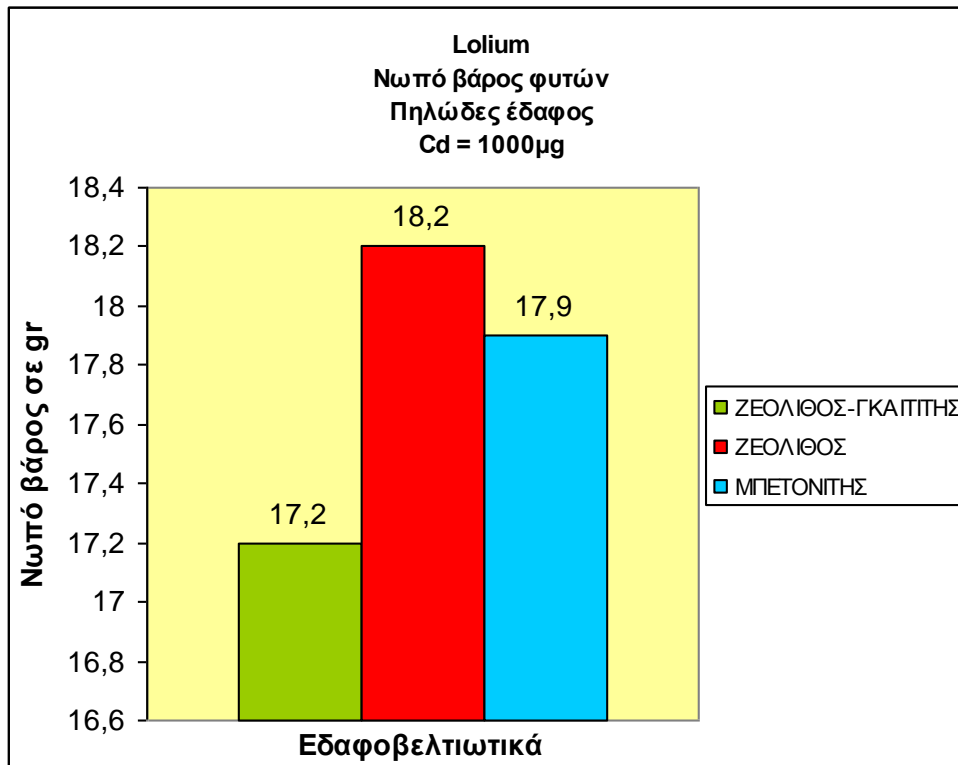
Από το διάγραμμα 4 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης και ακολουθούν ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης όπου έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 5

Νωπό βάρος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά στο αργιλώδες έδαφος

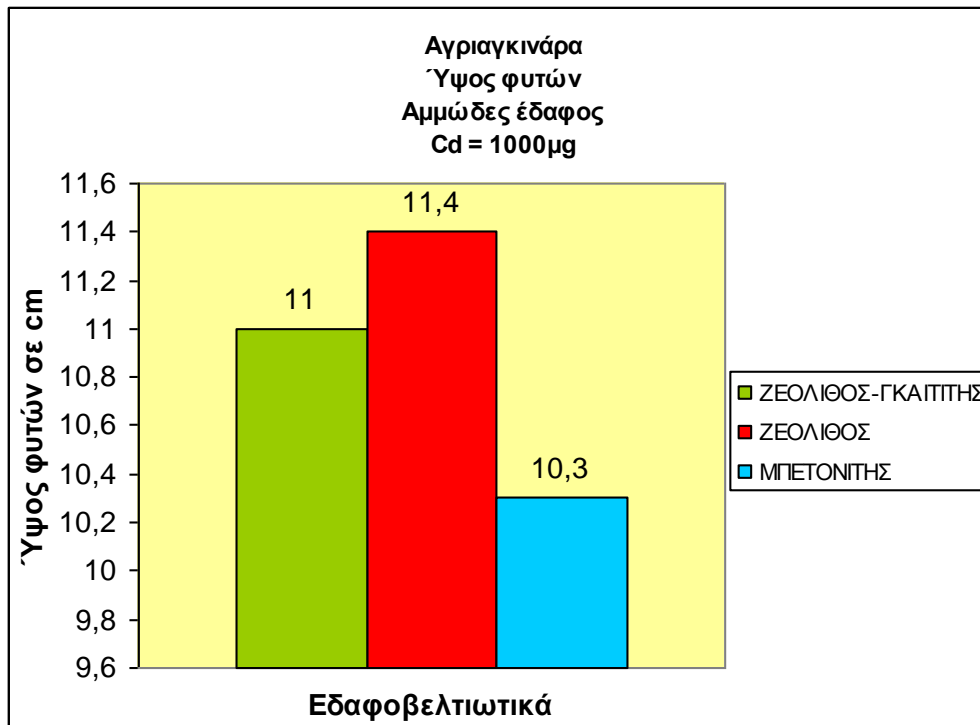
Από το διάγραμμα 5 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης και ακολουθούν ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης όπου έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 6

Νωπό βάρος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

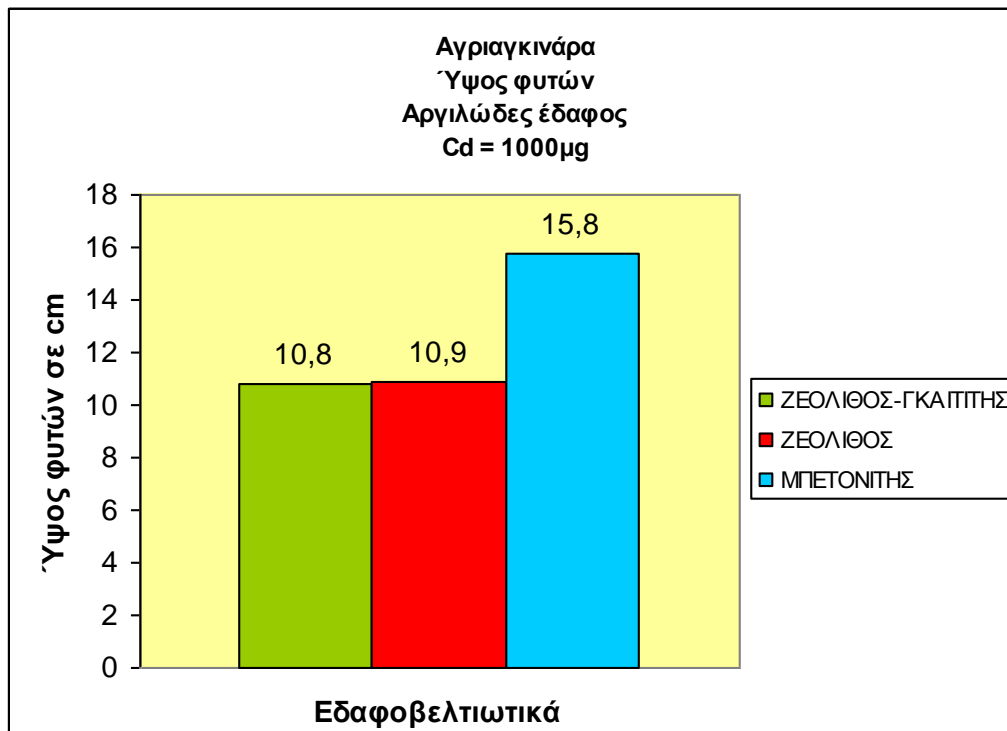
Από το διάγραμμα 6 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 7

Ύψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

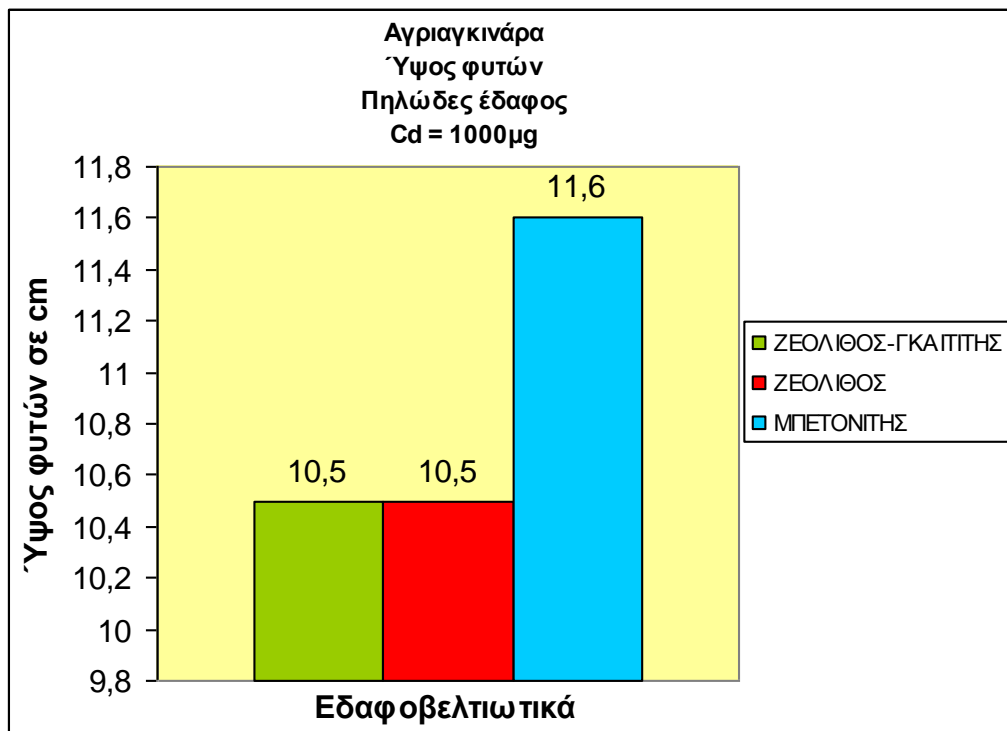
Από το διάγραμμα 7 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 8

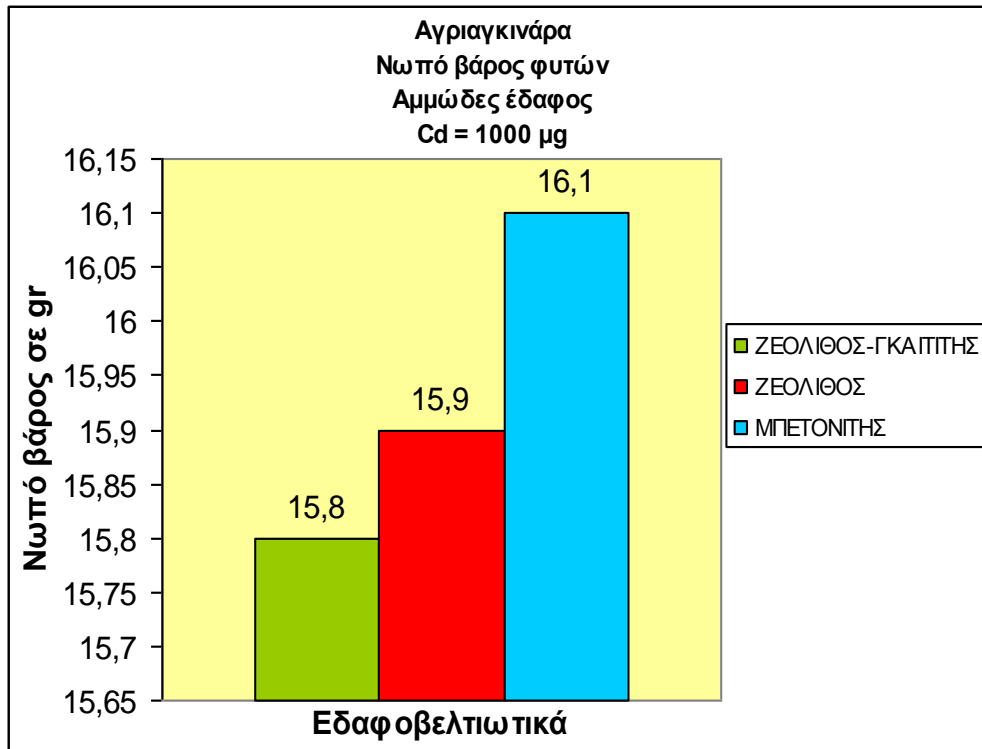
Ύψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 8 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 9
Υψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 9 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την ίδια επίδραση.

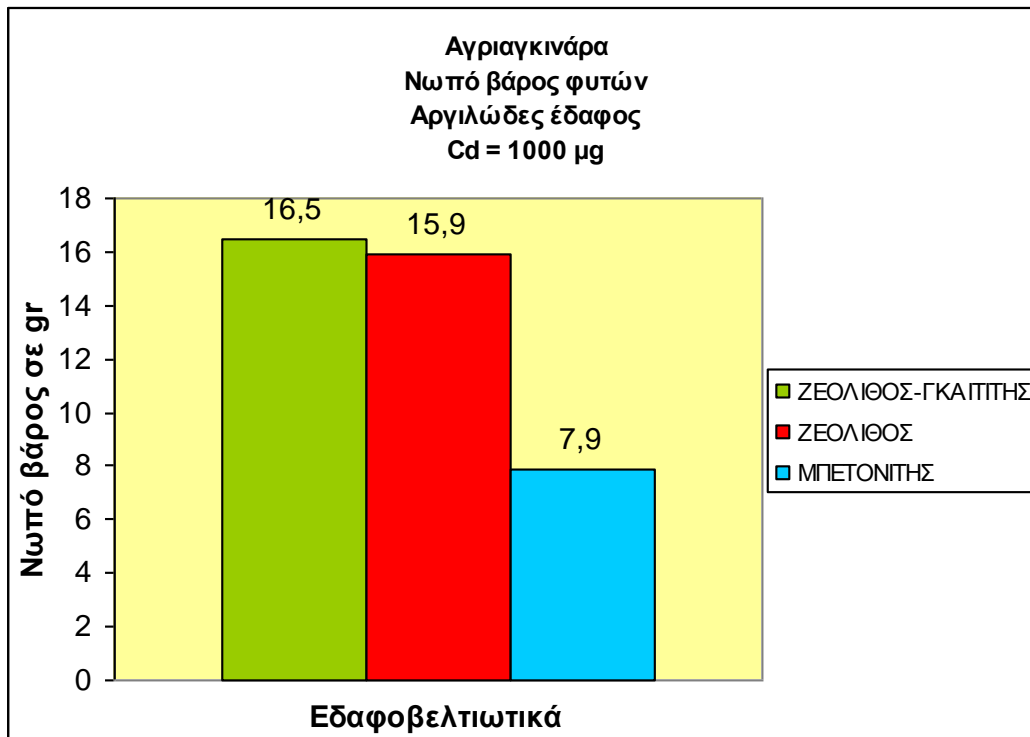


Διάγραμμα 10

Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 10 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.

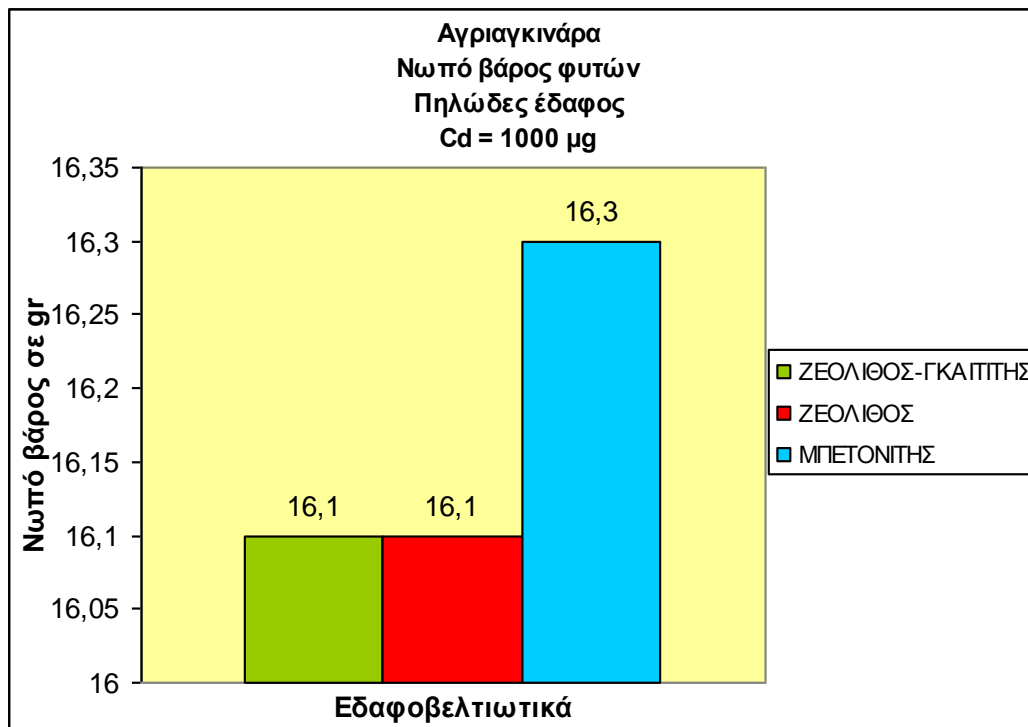
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 11
Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 11 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**

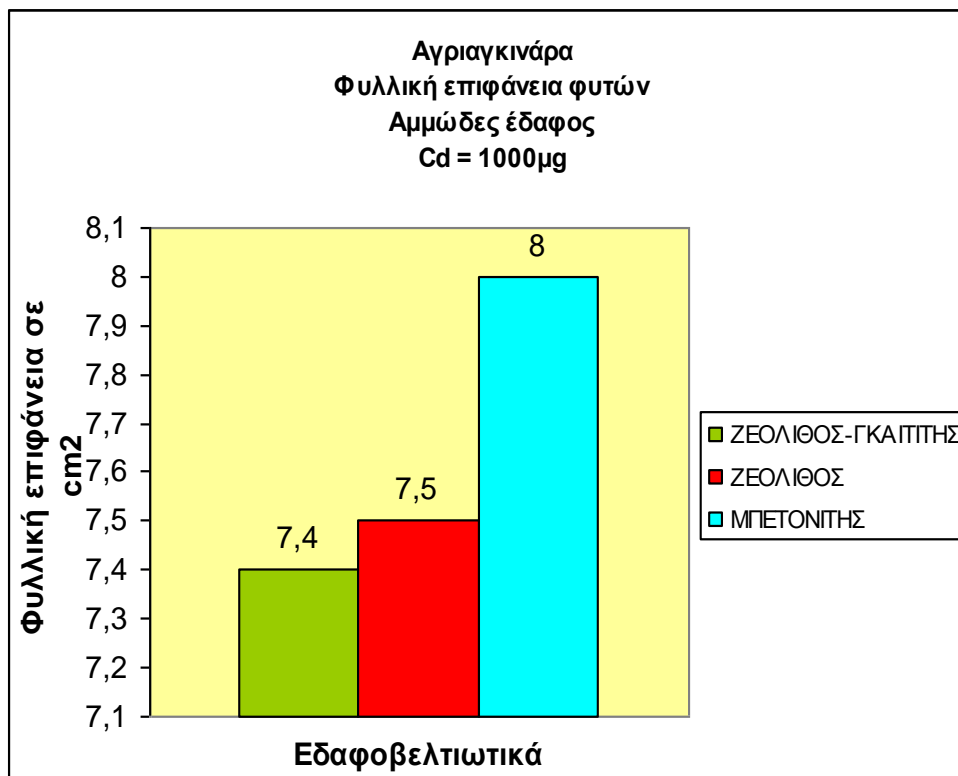


Διάγραμμα 12

Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 12 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και ο μπετονίτης με την ίδια επίδραση.

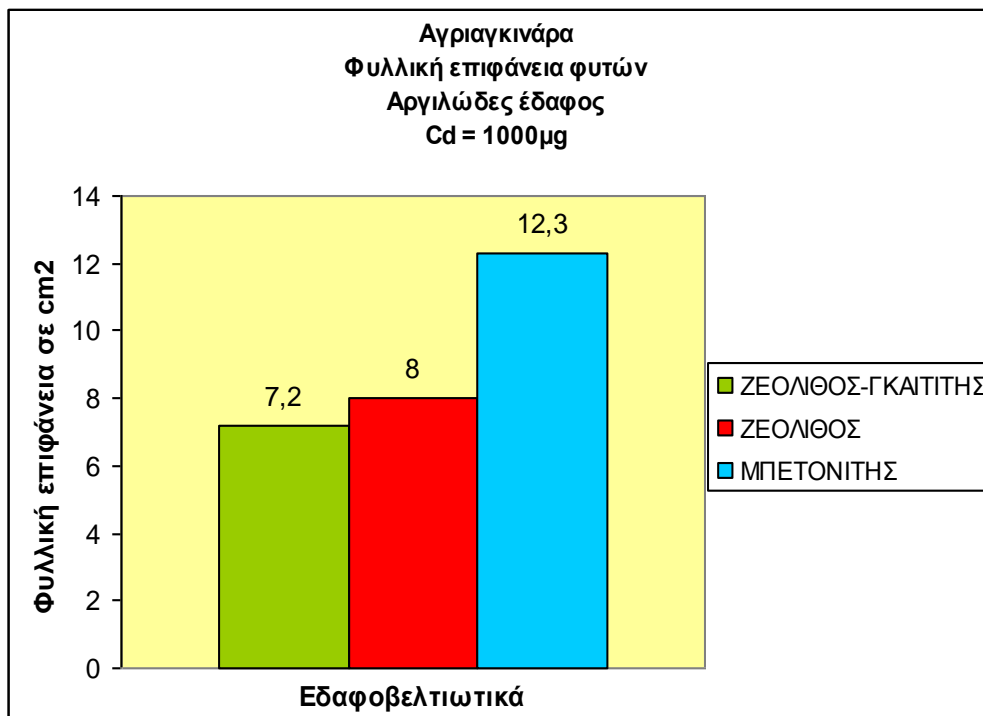
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 13

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

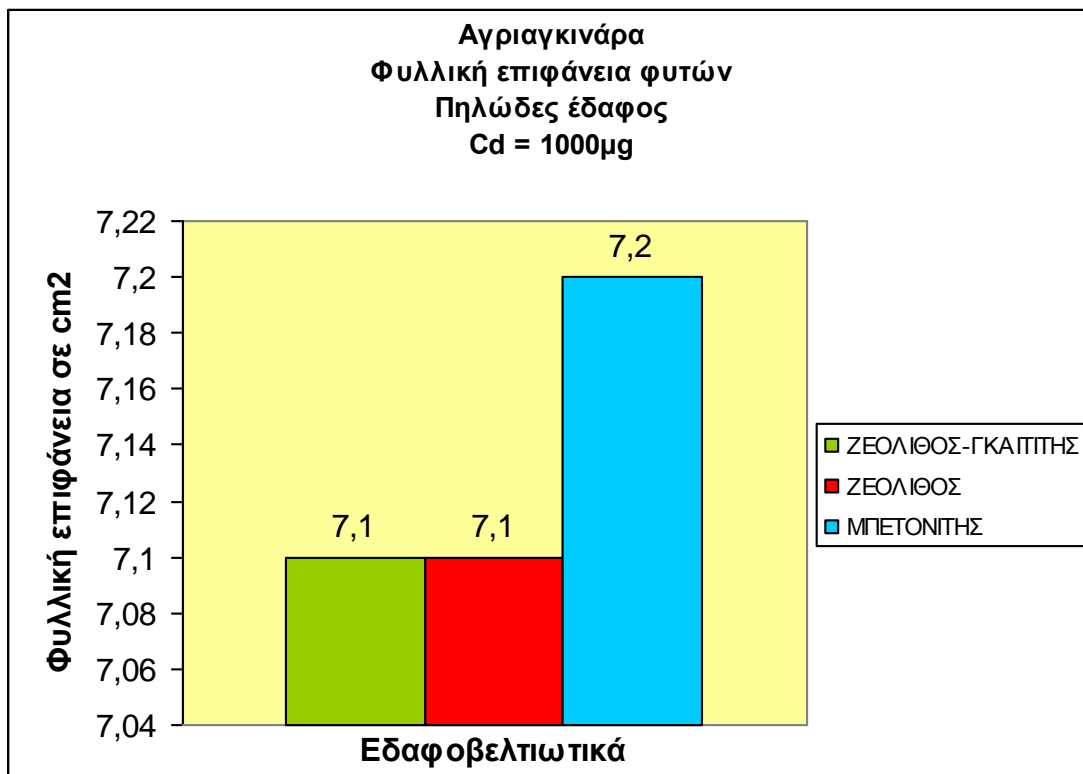
Από το διάγραμμα 13 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 14

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

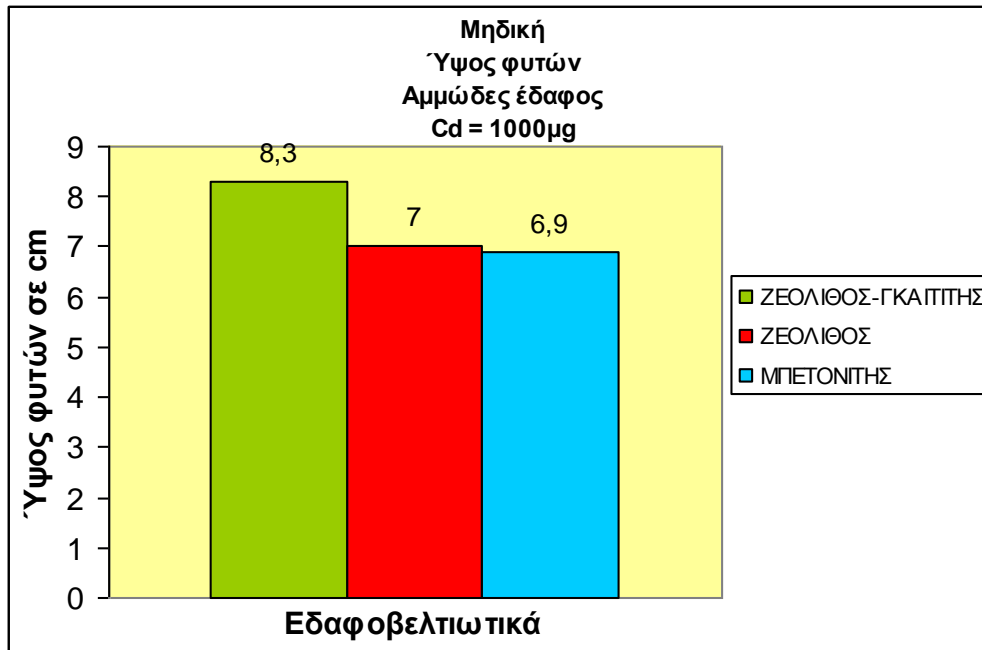
Από το διάγραμμα 14 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 15

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

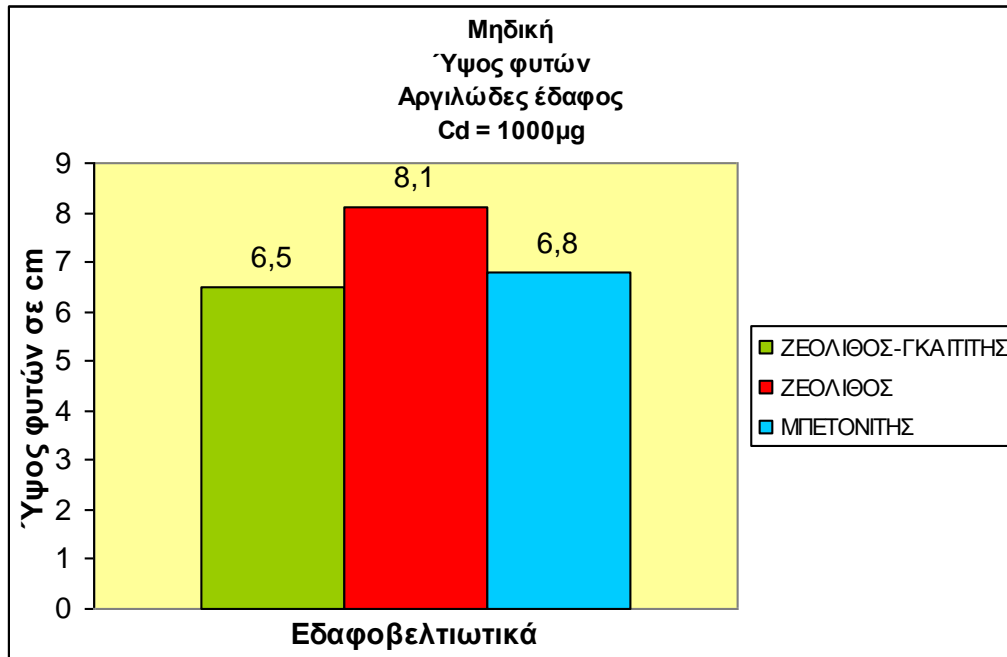
Από το διάγραμμα 15 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης ακολουθεί ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την ίδια επίδραση.



Διάγραμμα 16

Υψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

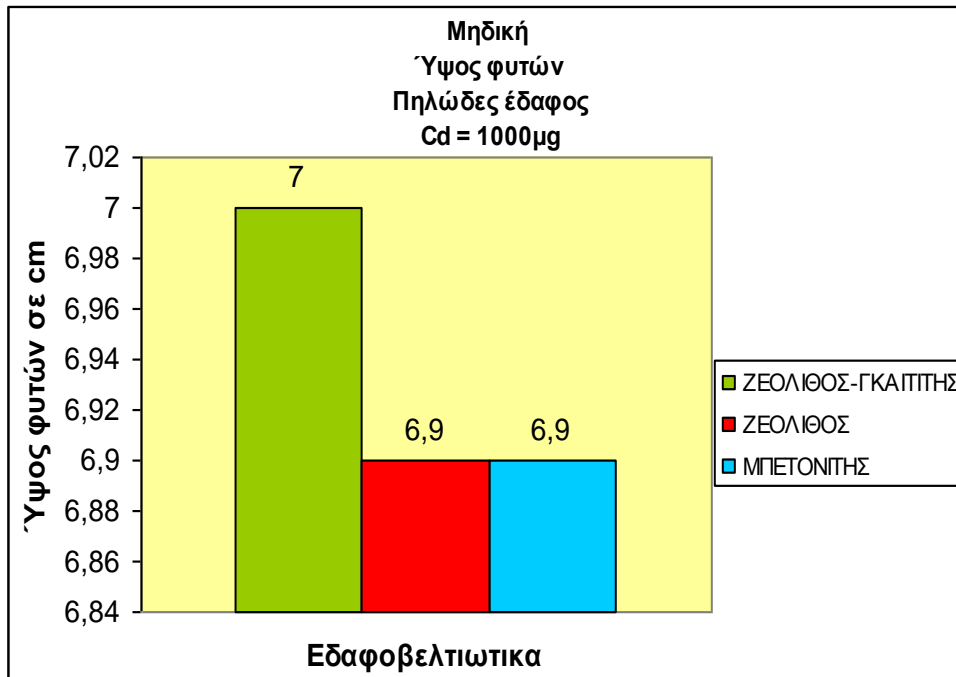
Από το διάγραμμα 16 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος ο μπετονίτης βρίσκεται με την μικρότερη επίδραση



Διάγραμμα 17

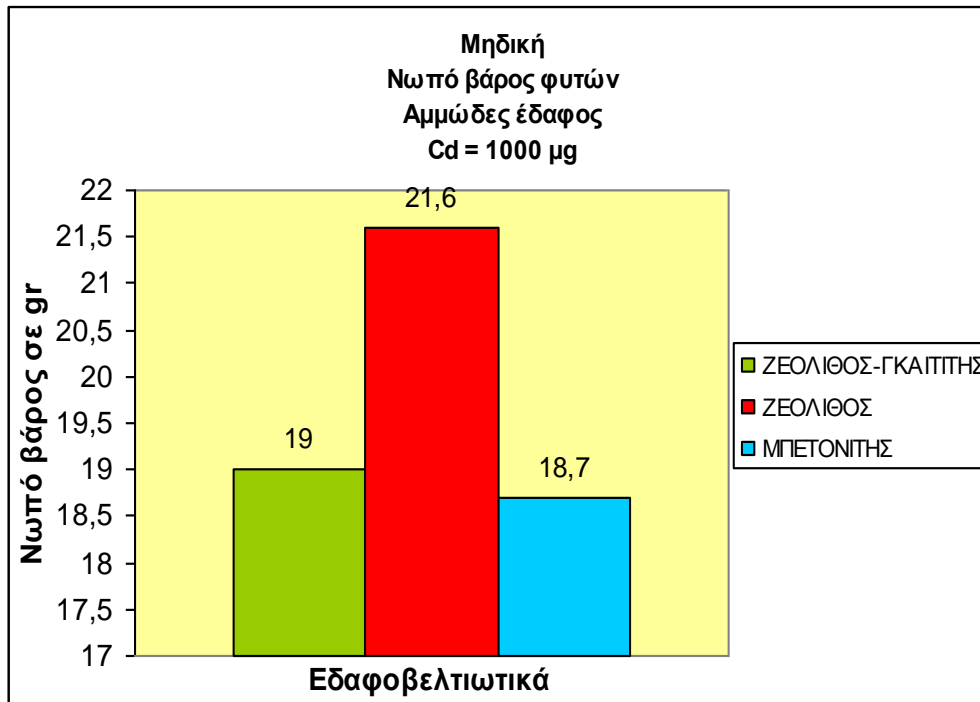
Υψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 17 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



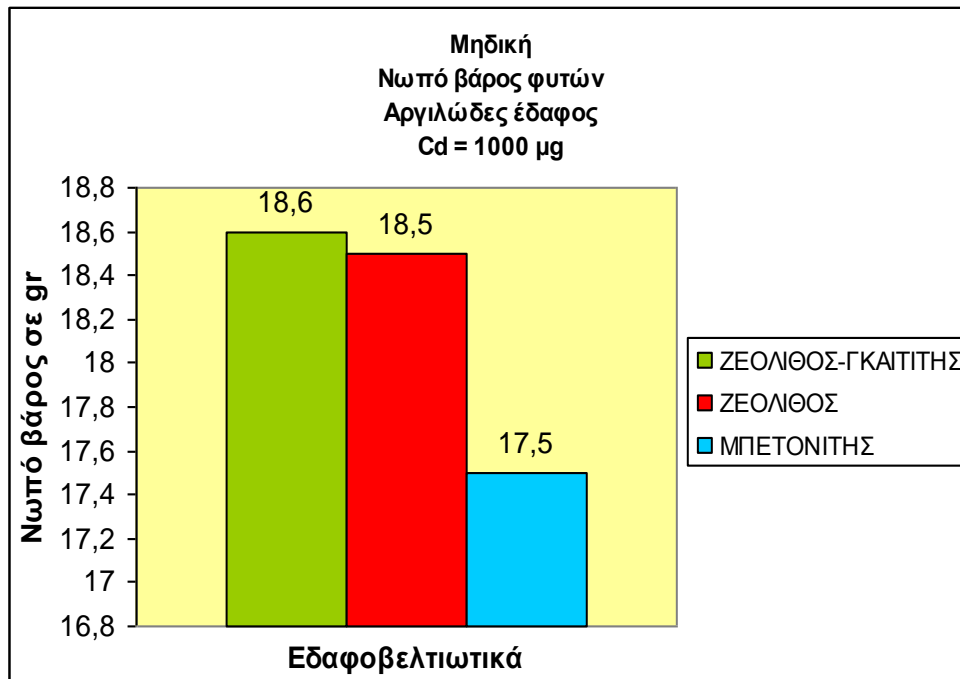
Διάγραμμα 18
Ύψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 18 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και ακολουθούν ο ζεόλιθος και ο μπετονίτης με την ίδια επίδραση.



Διάγραμμα 19
Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

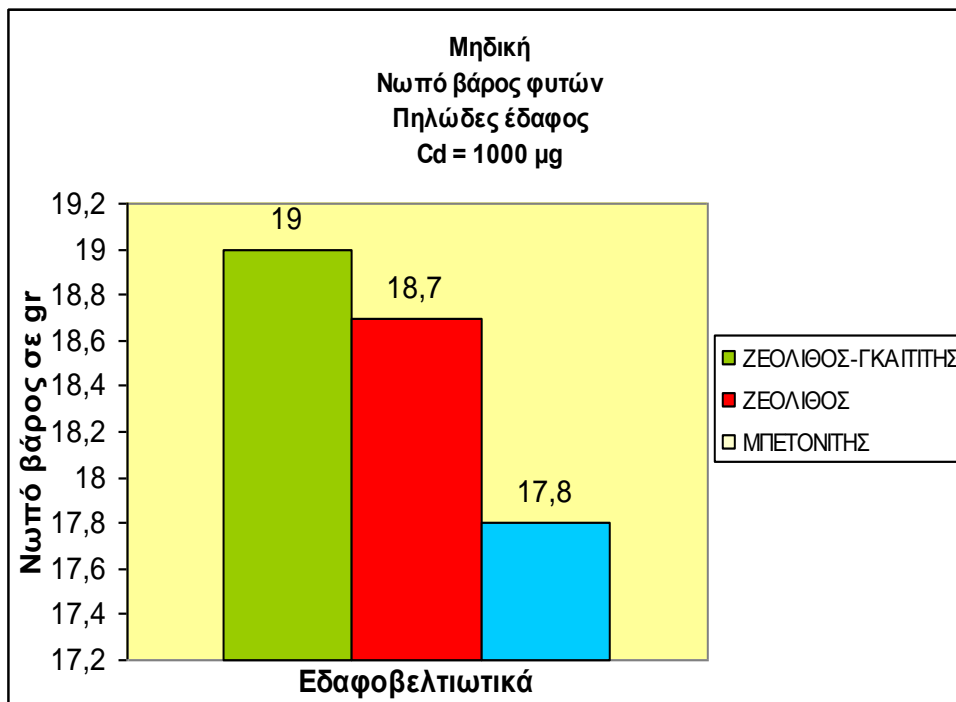
Από το διάγραμμα 19 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης, και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 20
Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 20 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

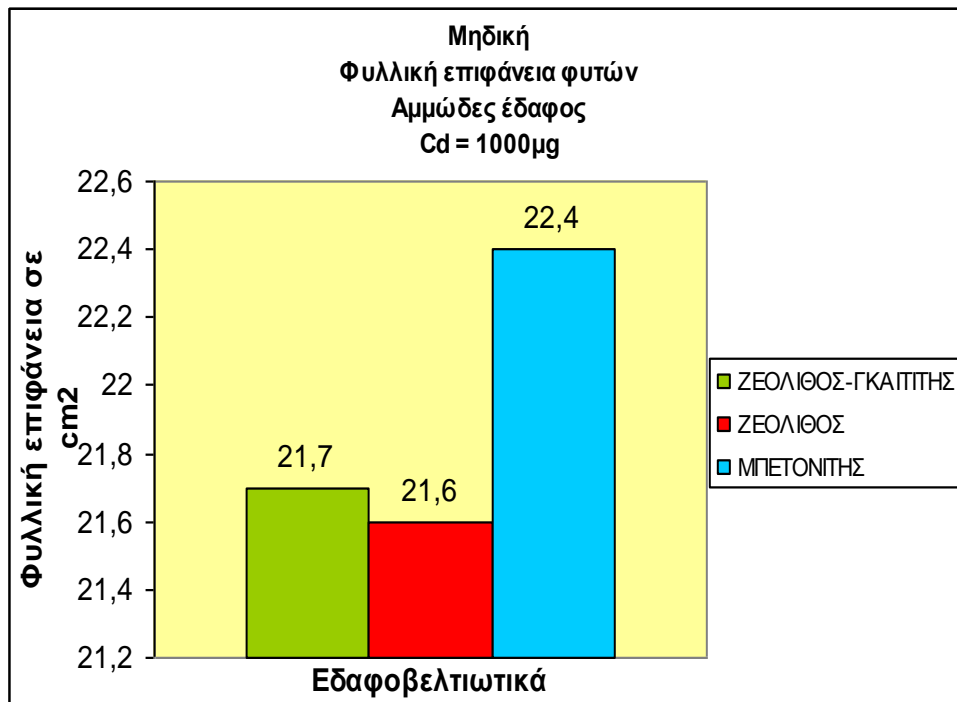
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 21
Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 21 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

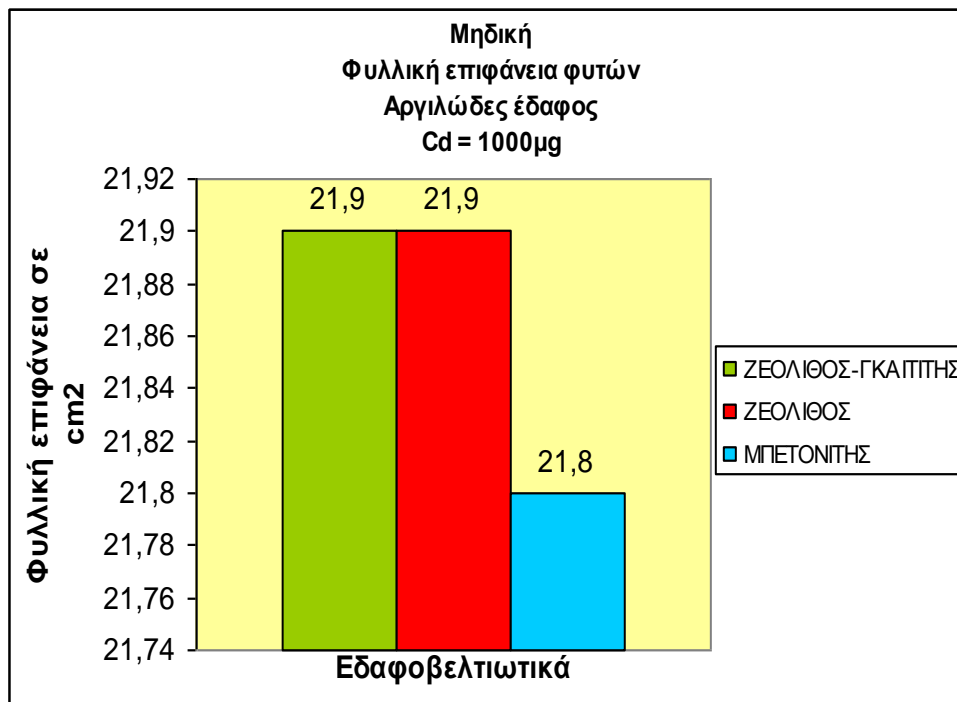
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 22

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

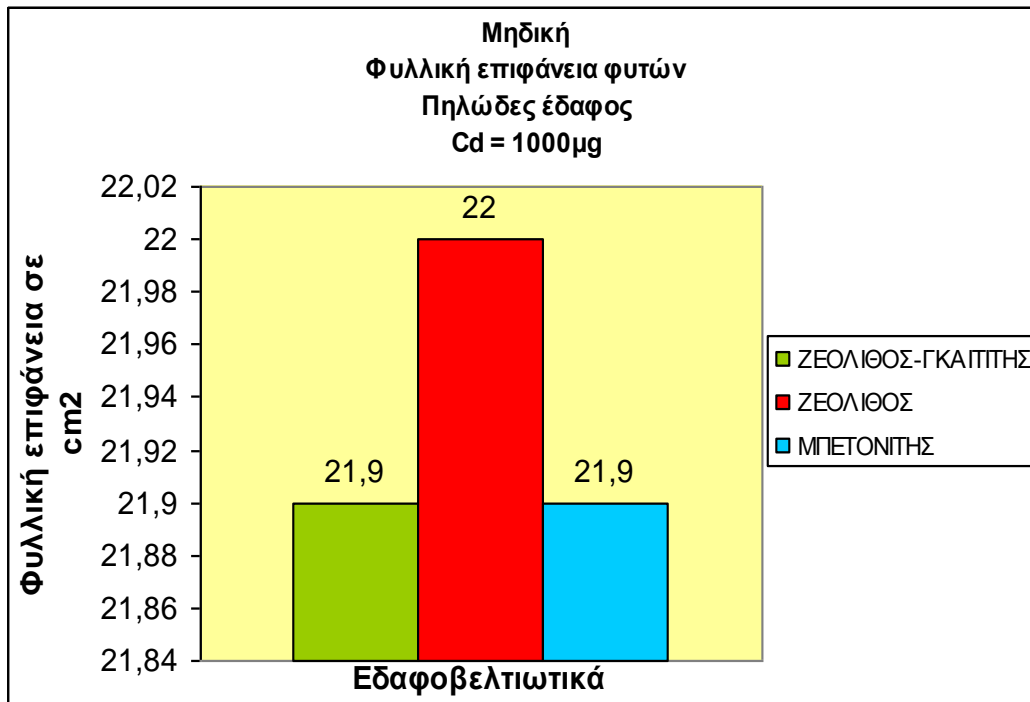
Από το διάγραμμα 22 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 23

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

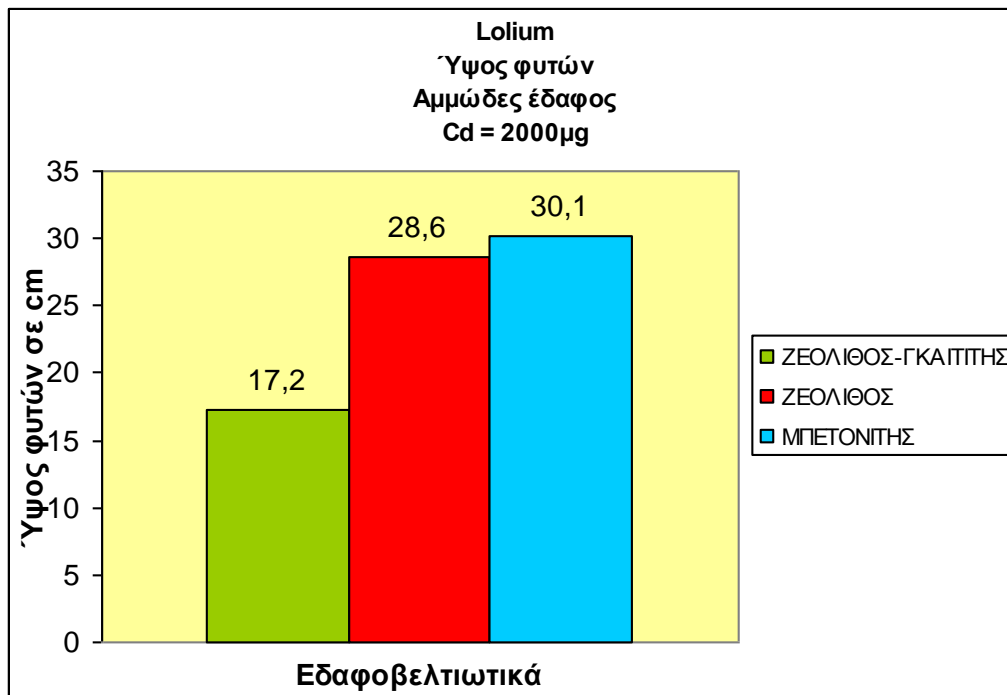
Από το διάγραμμα 23 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης μαζί με τον ζεόλιθο και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 24

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

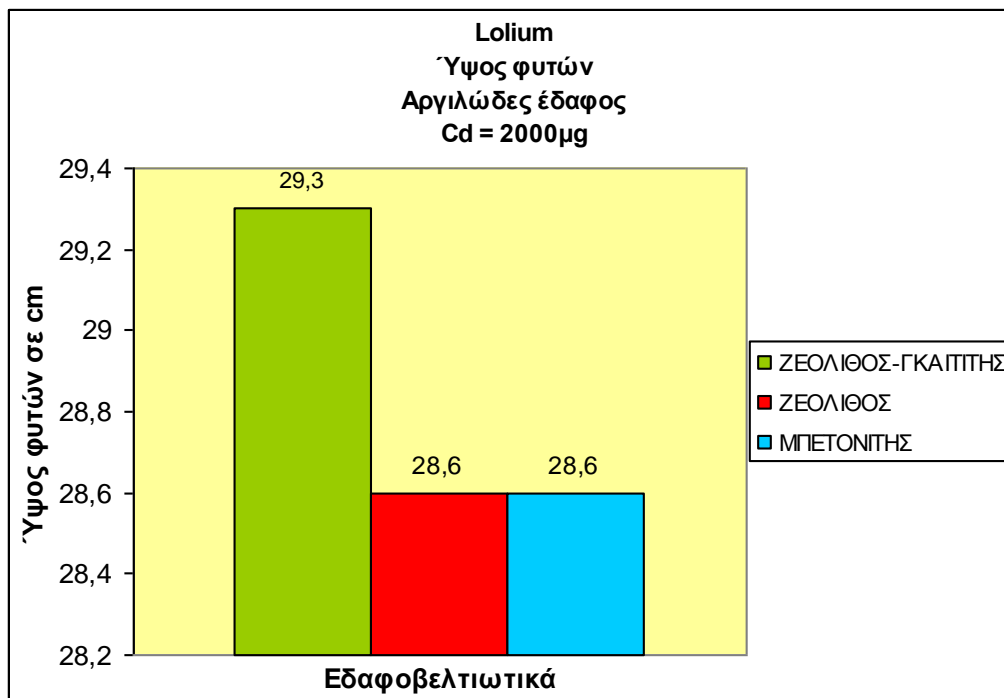
Από το διάγραμμα 24 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης ενώ ακολουθούν ο ζεόλιθος και ο μπετονίτης με την ίδια επίδραση.



Διάγραμμα 25

Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

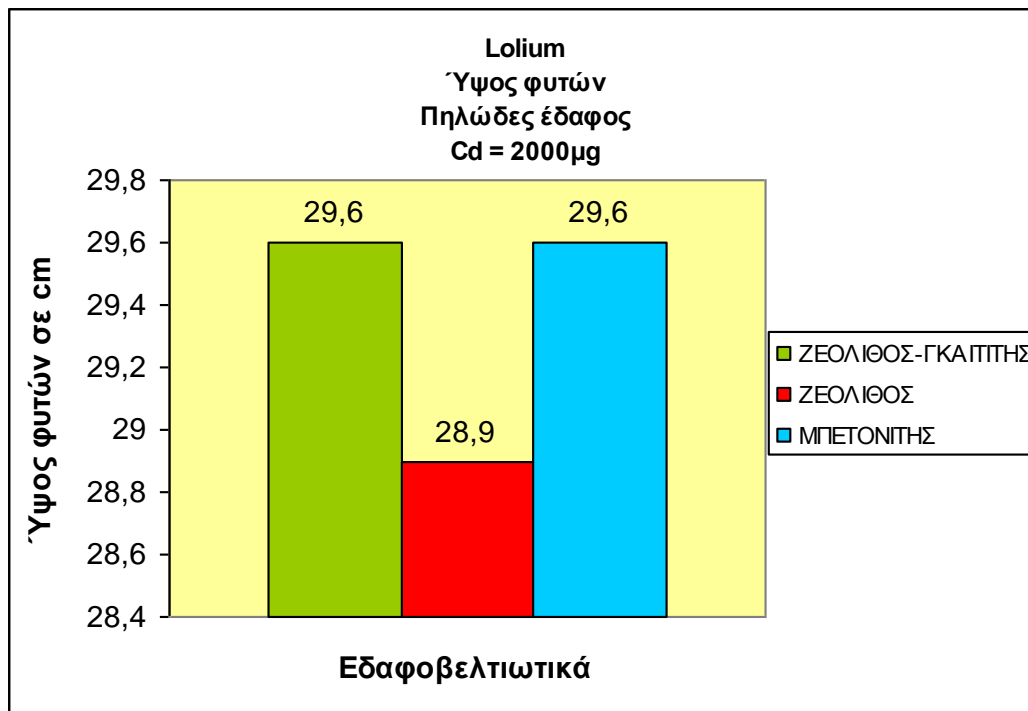
Από το διάγραμμα 25 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο μπετονίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 26

Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

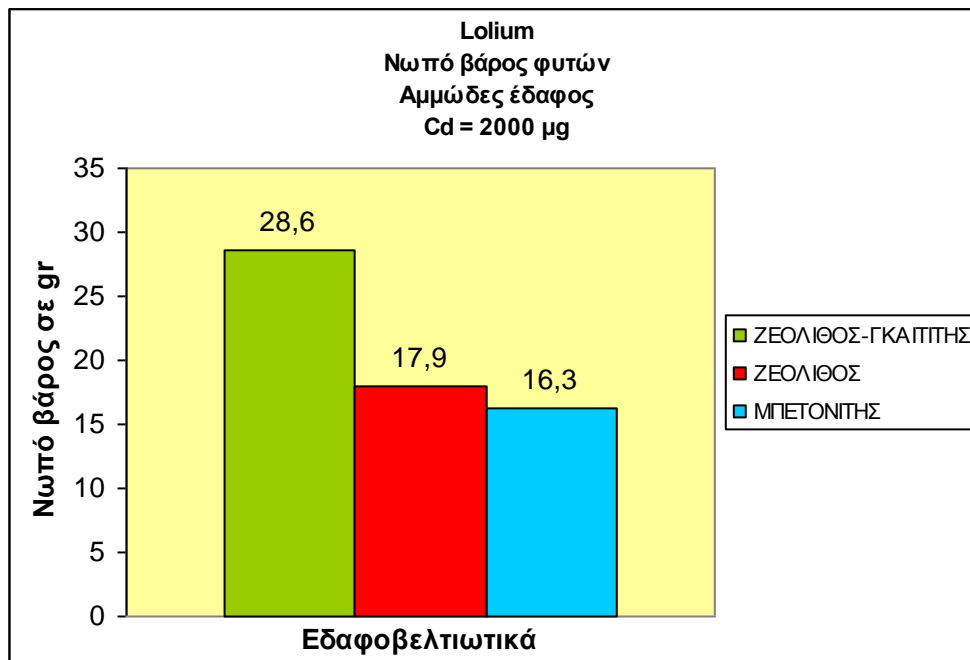
Από το διάγραμμα 26 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και ακολουθούν ο ζεόλιθος και ο μπετονίτης με την ίδια επίδραση.



Διάγραμμα 27

Ύψος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 27 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης μαζί με τον μπετονίτη και ακολουθεί ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.

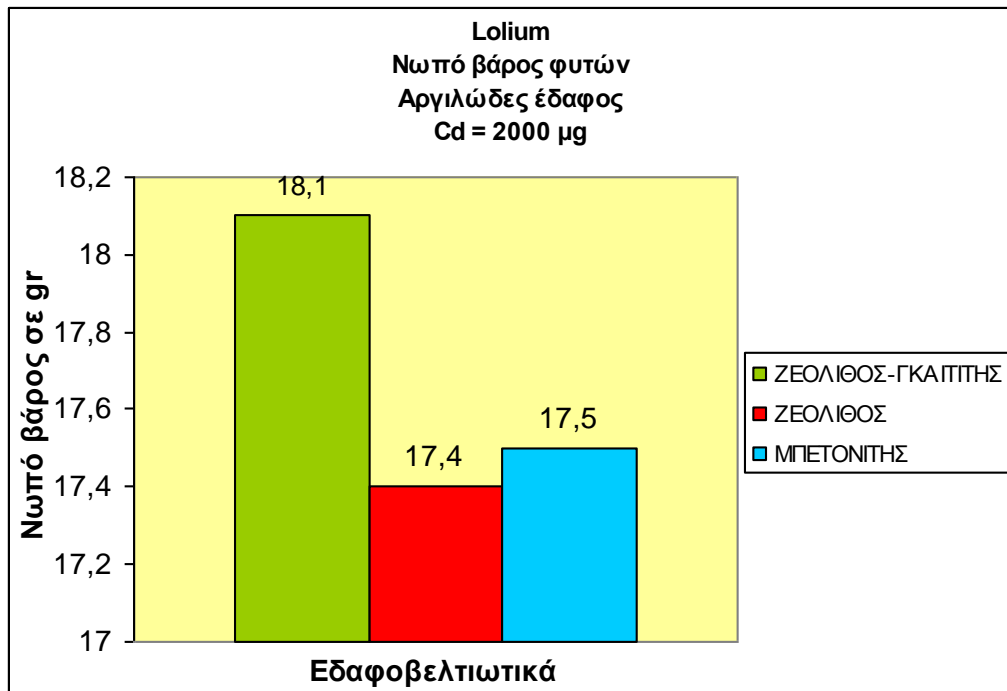


Διάγραμμα 28

Νωπό βάρος φυτού *Lolium* σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 28 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού *Lolium* το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**

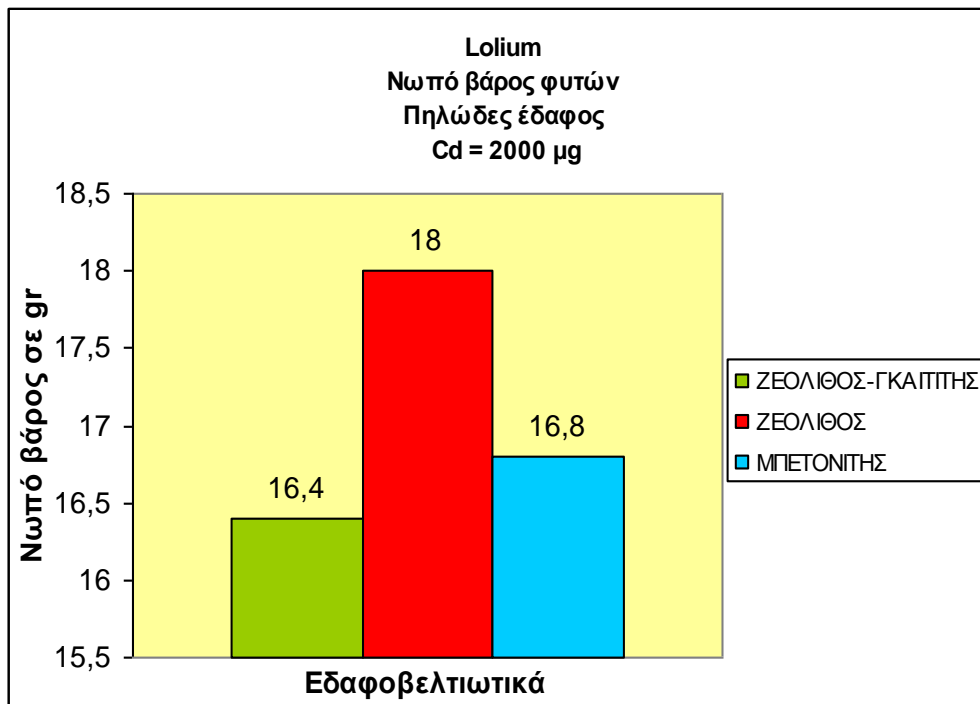


Διάγραμμα 29

Νωπό βάρος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 29 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.

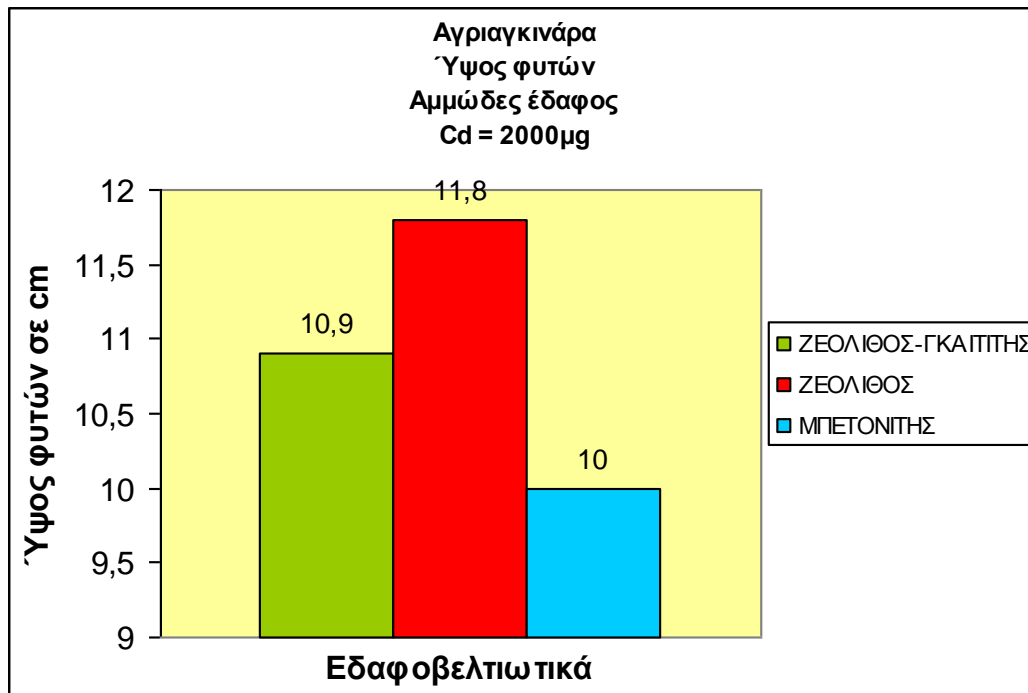
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 30

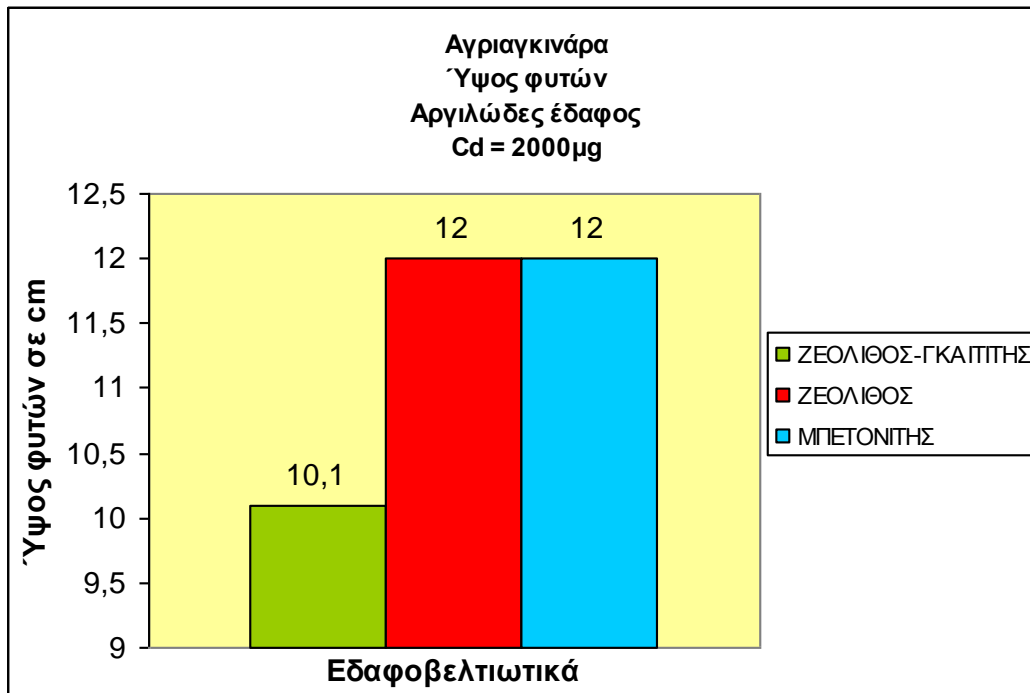
Νωπό βάρος φυτού Lolium σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 30 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος του φυτού Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 31
Ύψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

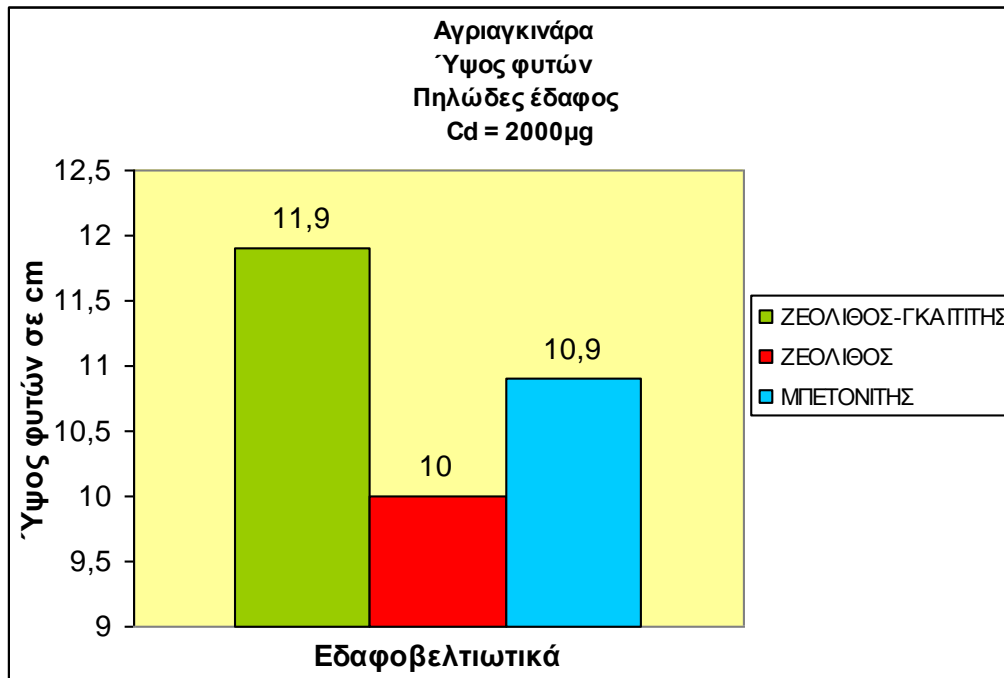
Από το διάγραμμα 31 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μετετονίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 32

Ύψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

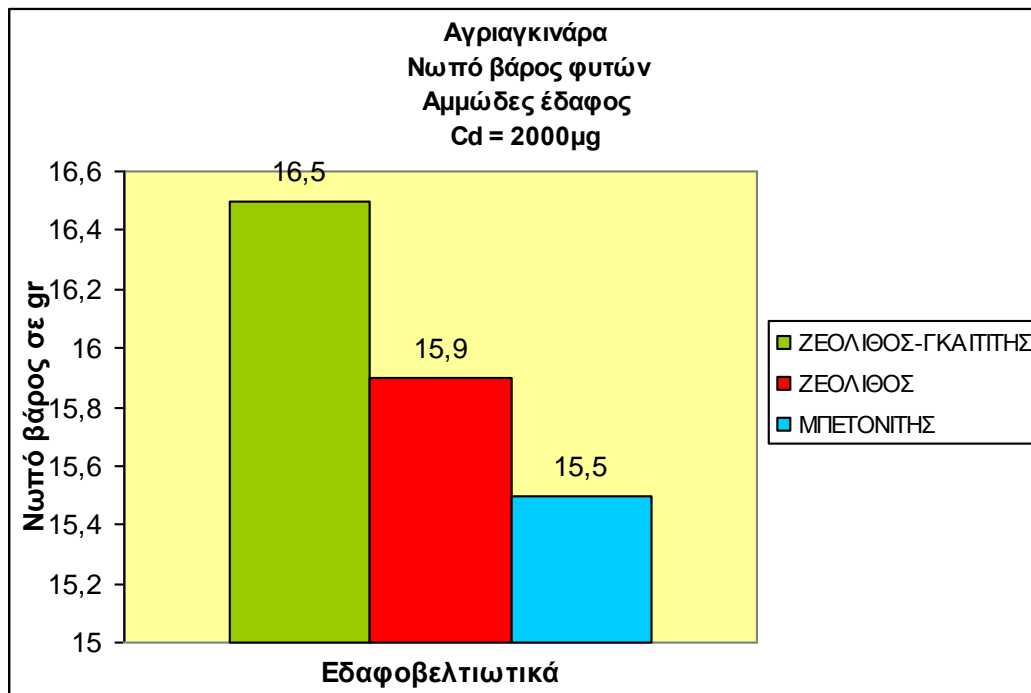
Από το διάγραμμα 32 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος μαζί με το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 33

Ύψος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 33 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.

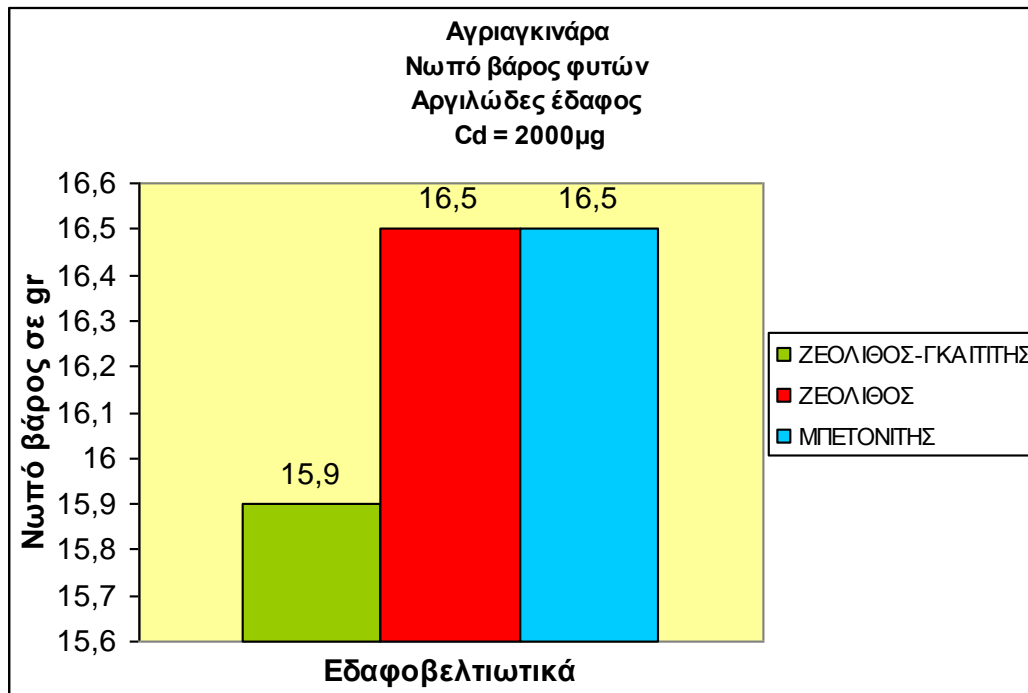


Διάγραμμα 34

Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 34 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**

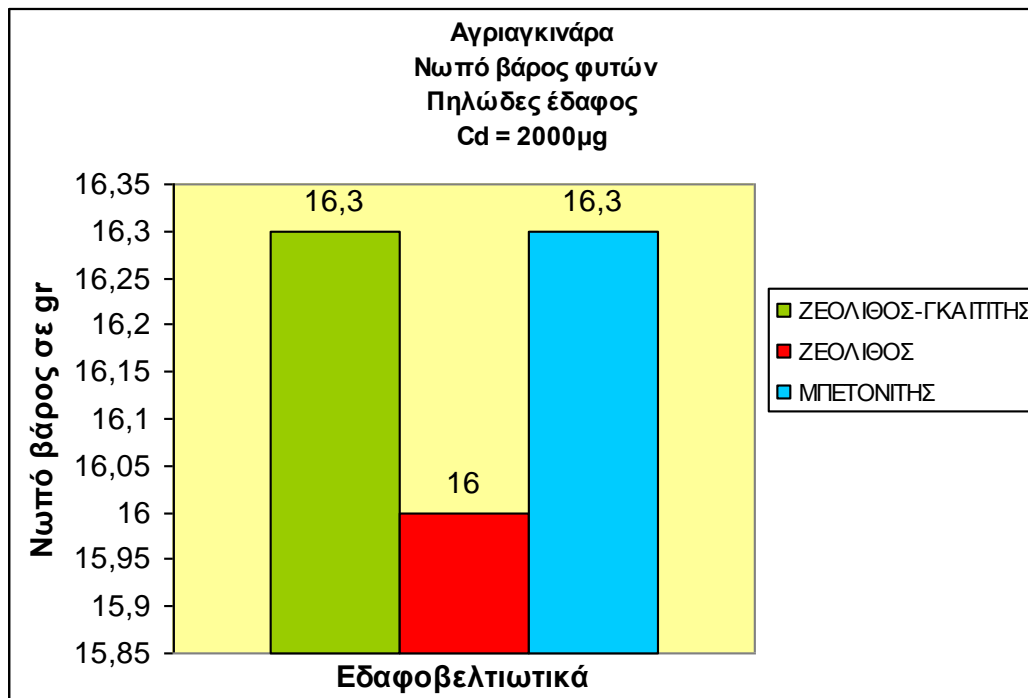


Διάγραμμα 35

Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 35 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης μαζί με τον ζεόλιθο και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**

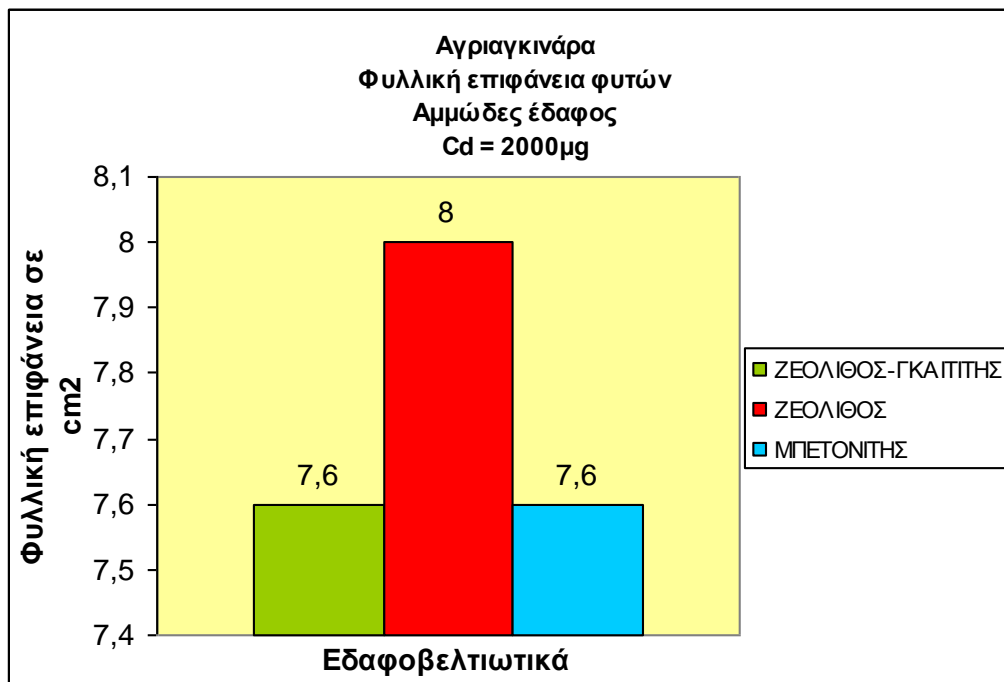


Διάγραμμα 36

Νωπό βάρος αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 36 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης μαζί με τον μπετονίτη και στο τέλος βρίσκεται ο ζεόλιθος με την μικρότερη επίδραση.

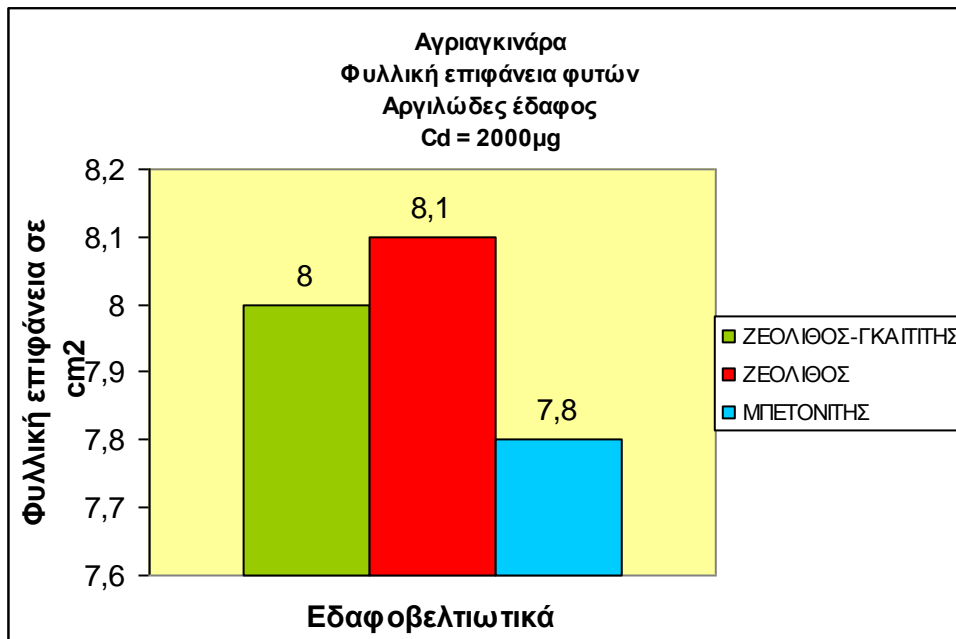
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 37

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

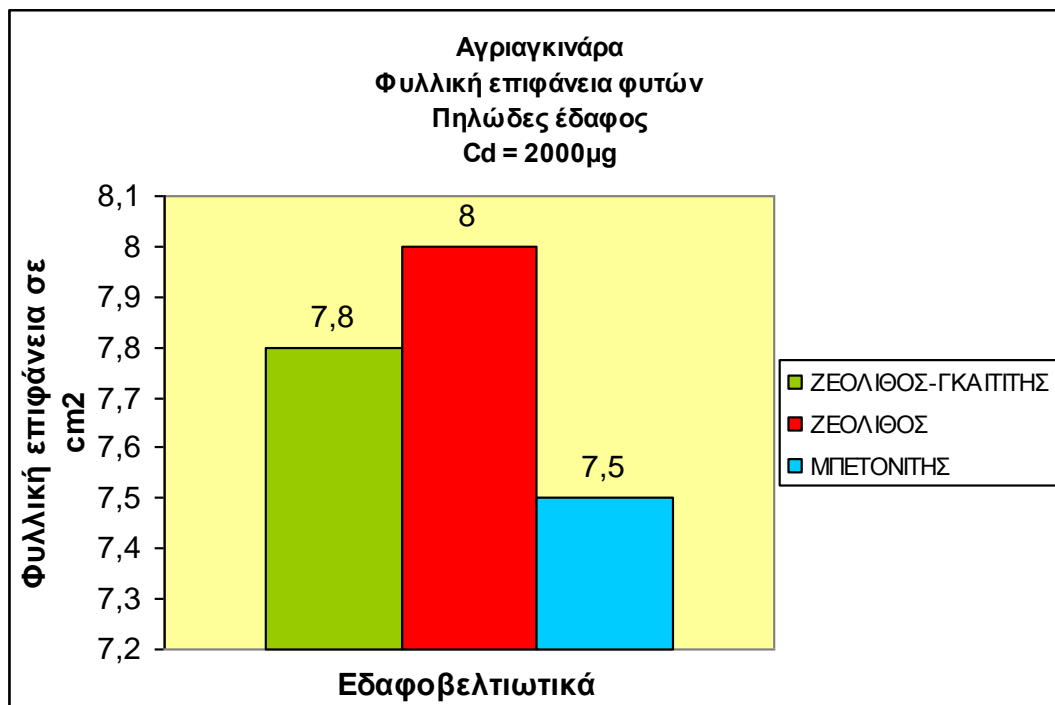
Από το διάγραμμα 37 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης και ακολουθούν ο μπετονίτης και ο ζεόλιθος με την ίδια επίδραση.



Διάγραμμα 38

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 38 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

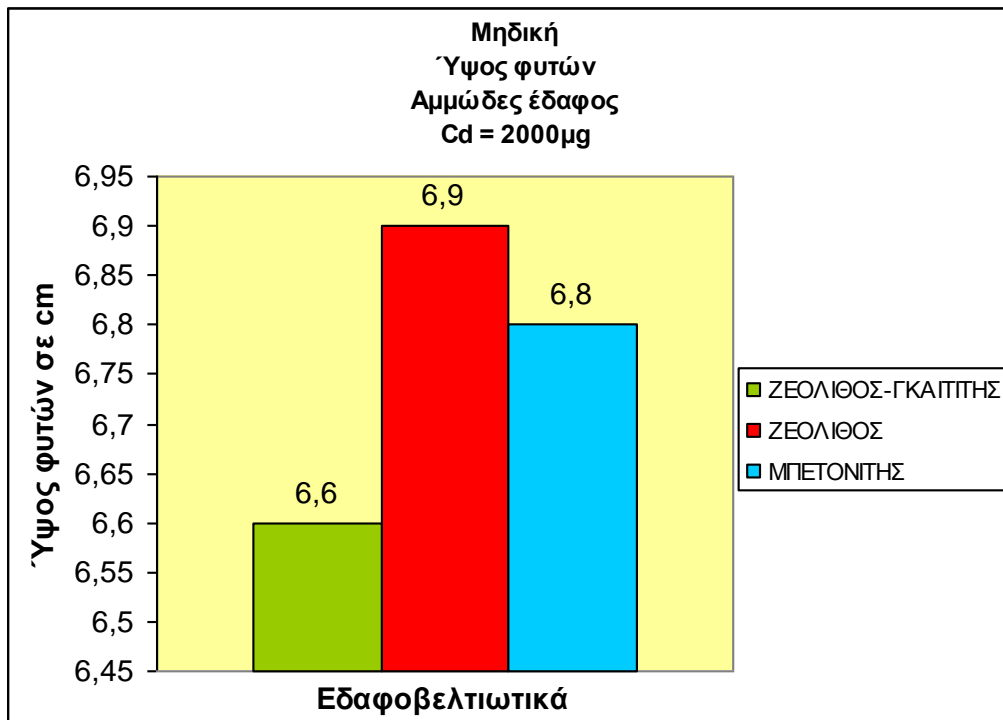


Διάγραμμα 39

Φυλλική επιφάνεια αγριαγκινάρας σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 39 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της αγριαγκινάρας η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

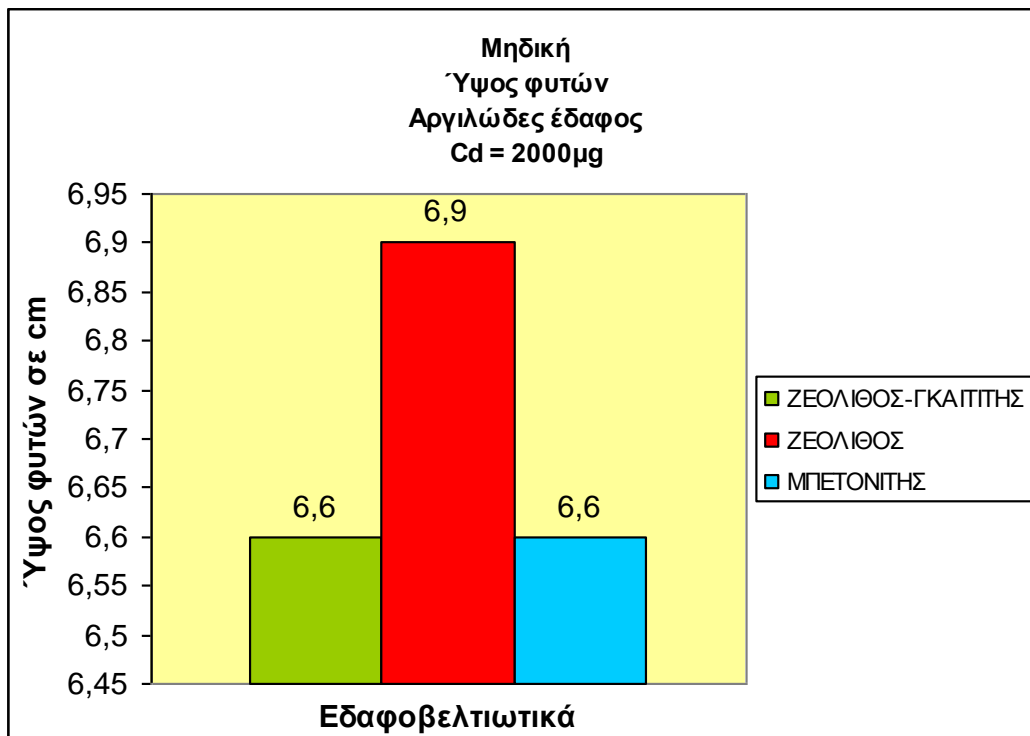
Φυτό Μηδικής με προσθήκη Cd 2000μg



Διάγραμμα 40

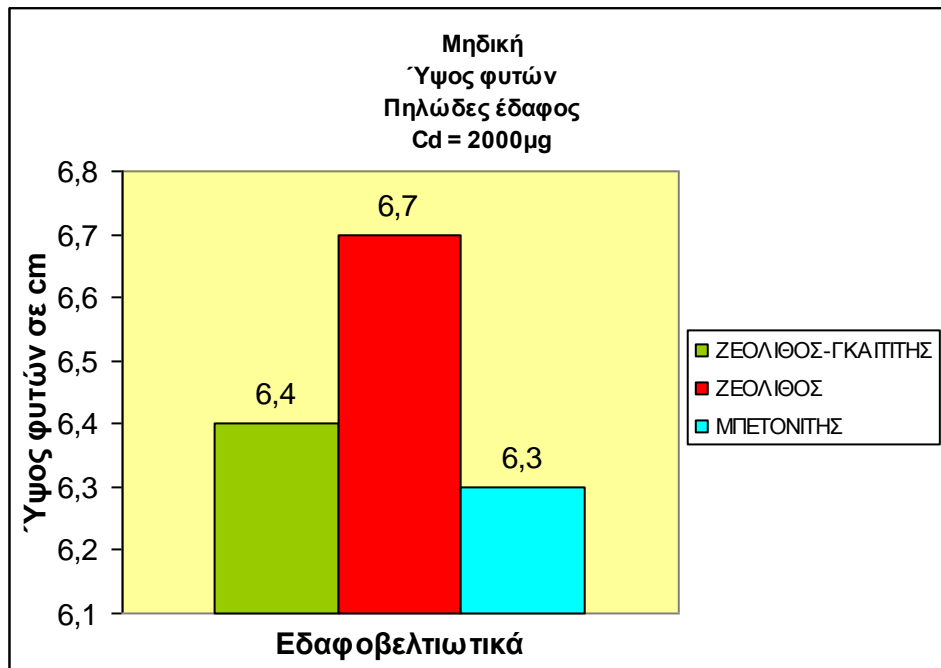
Ύψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 40 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης με την μικρότερη επίδραση.



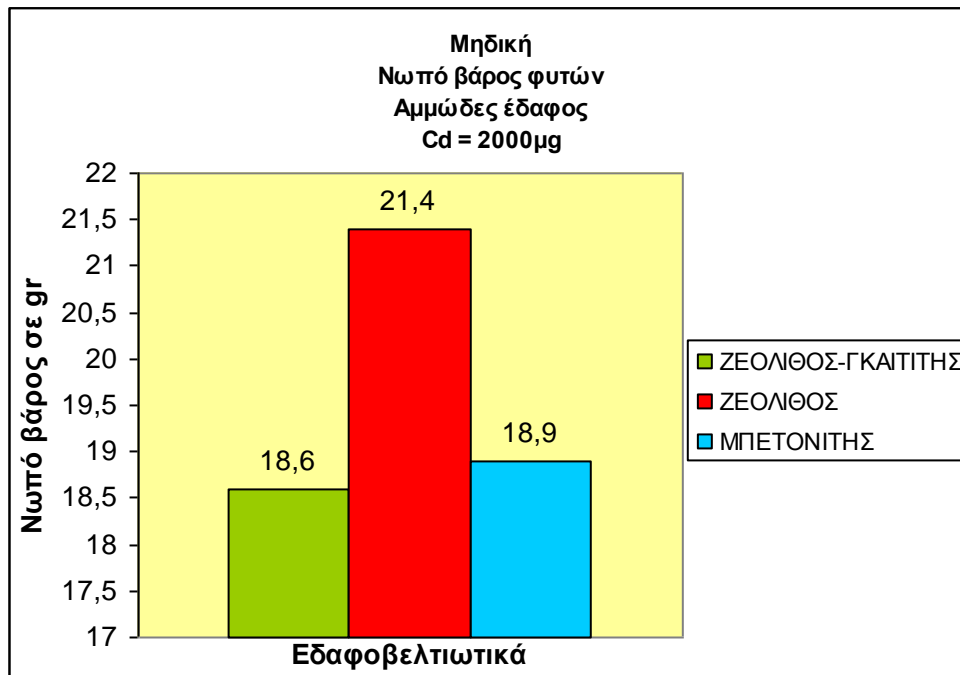
Διάγραμμα 41
Ύψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 41 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την ίδια επίδραση



Διάγραμμα 42
Ύψος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 42 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο ύψος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

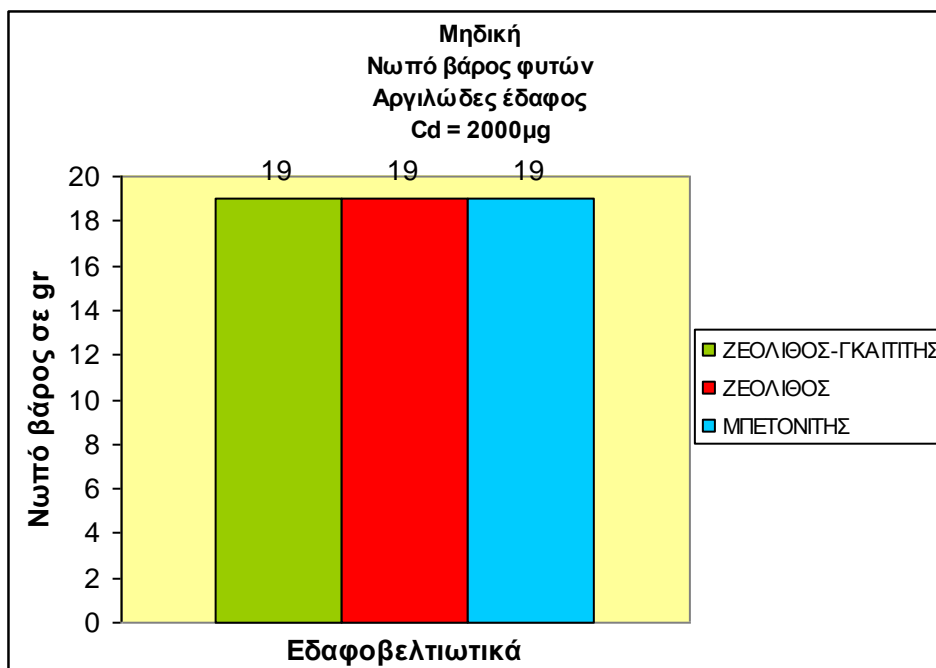


Διάγραμμα 43

Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 43 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος ακολουθεί ο μπετονίτης, και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης με την μικρότερη επίδραση.

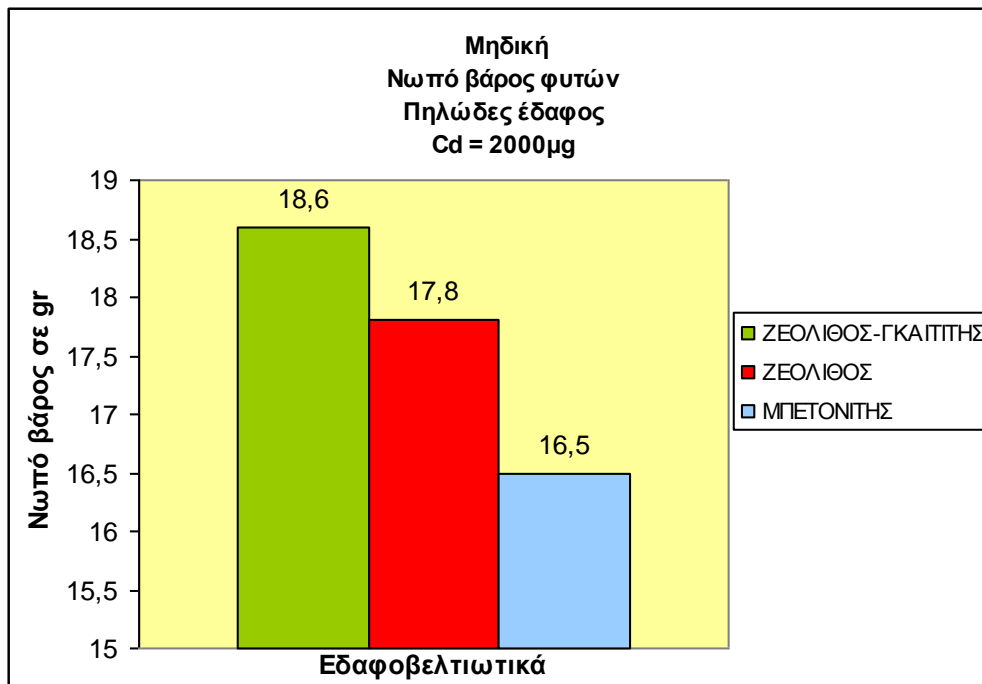
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 44
Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 44 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης, και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης έχουν όλα την ίδια επίδραση.

Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**

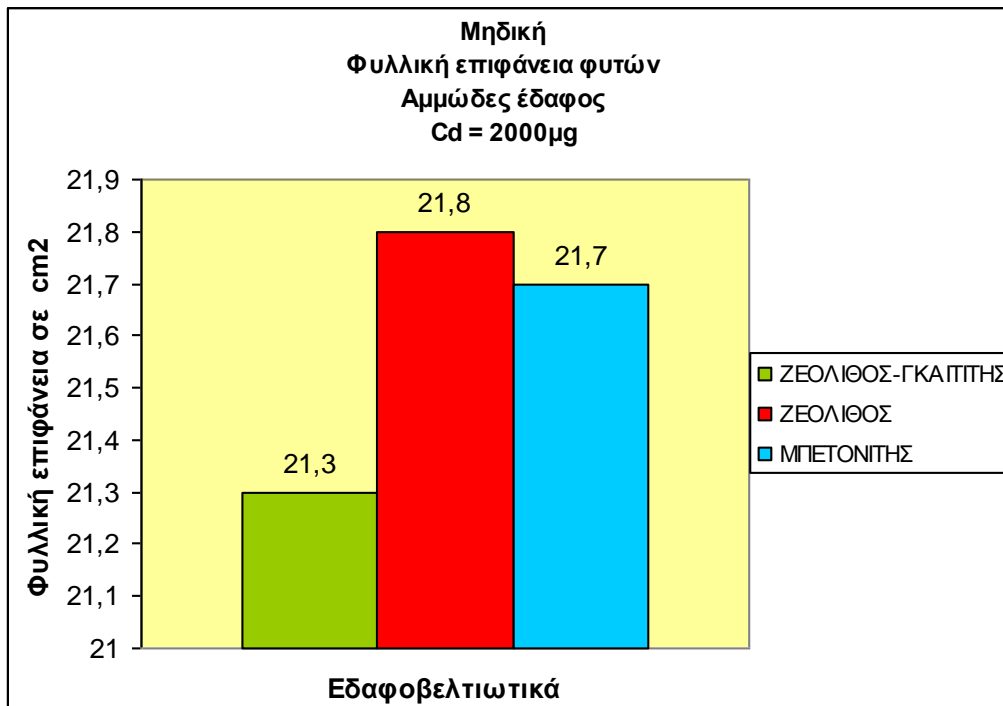


Διάγραμμα 45

Νωπό βάρος μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 45 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στο νωπό βάρος της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊτίτης ακολουθεί ο ζεόλιθος, και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.

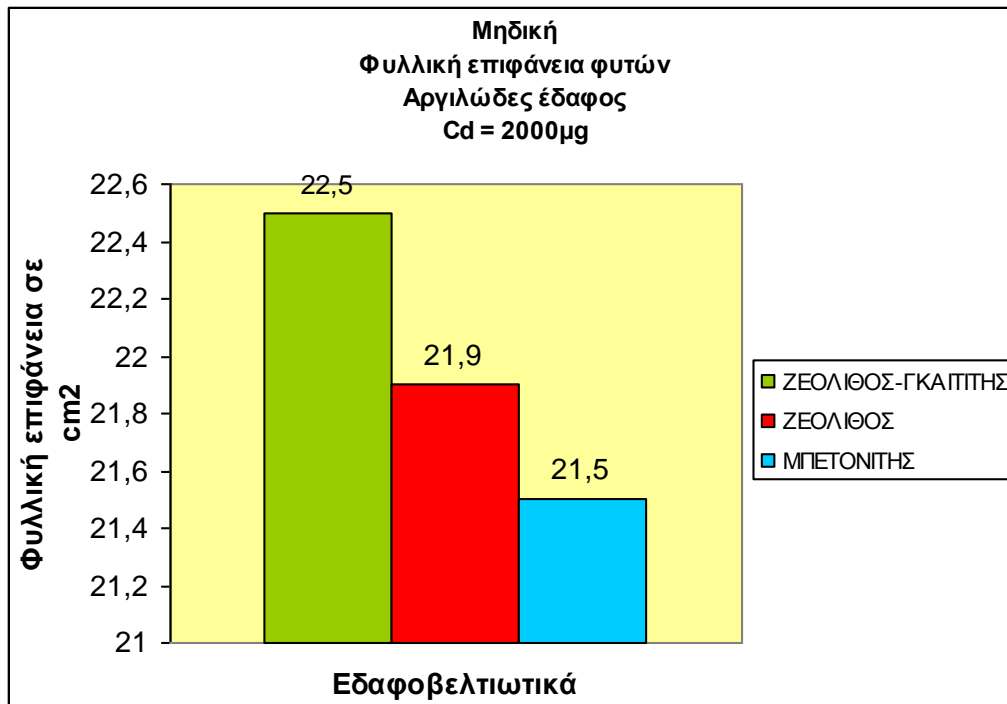
Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των **Catherine Keller et al (2005)**



Διάγραμμα 46

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αμμώδες έδαφος

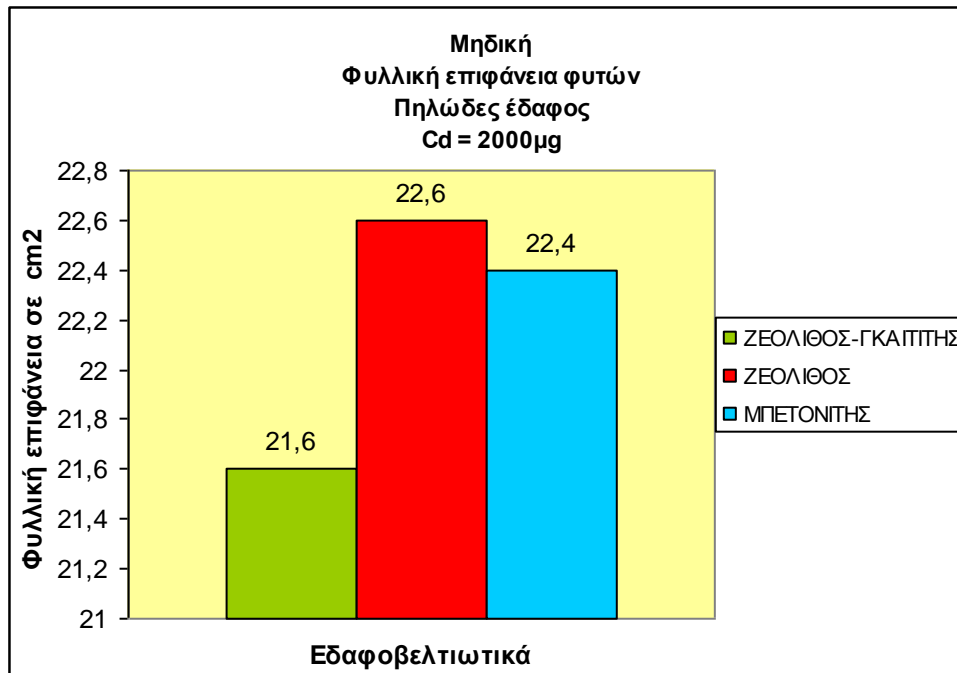
Από το διάγραμμα 46 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 47

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 47 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και στο τέλος βρίσκεται ο μπετονίτης με την μικρότερη επίδραση.



Διάγραμμα 48

Φυλλική επιφάνεια μηδικής σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 48 το οποίο παριστάνει την επίδραση των εδαφοβελτιωτικών στη φυλλική επιφάνεια της μηδικής η οποία καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος προκύπτει ότι την μεγαλύτερη επίδραση την έχει ο ζεόλιθος, ακολουθεί ο μπετονίτης και στο τέλος βρίσκεται το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης με την μικρότερη επίδραση.

Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι με τη χρήση ζεόλιθου, μπετονίτη και ζεόλιθου-γκαιίτη μειώθηκε η προσρόφηση του Cd από τα φυτά σε σύγκριση με τη μη χρήση αυτών.

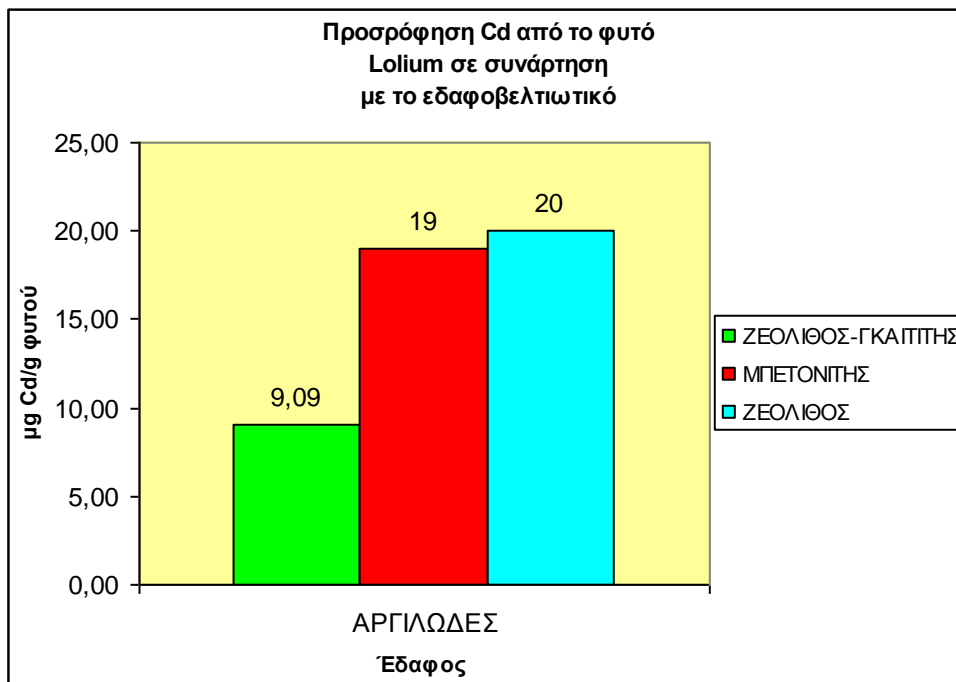
Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των:

- Catherine Keller, Monica Marchetti, Luca Rossiz, and Nicolas Lugon-Moulin
«Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment»
Plant and Soil (2005) 276:69_84 February 2005

- SHUANG-FU CHENG and ZENG-YEI HSEU “*IN-SITU* IMMOBILIZATION OF CADMIUM AND LEAD BY DIFFERENT AMENDMENTS IN TWO CONTAMINATED SOILS” *Water, Air, and Soil Pollution* **140**: 73–84, 2002

- A. Chlopecka , D.C. Adriano «Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops» *The Science of the Total Environment* 207 (1997) 195-206, 1997

- Vishnu Priya Gadepalle & Sabeha K. Ouki & Tony Hutchings «Remediation of Copper and Cadmium in Contaminated Soils using Compost with Inorganic Amendments» *Water Air Soil Pollut* (2009) 196:355–368, 2008



Διάγραμμα 49

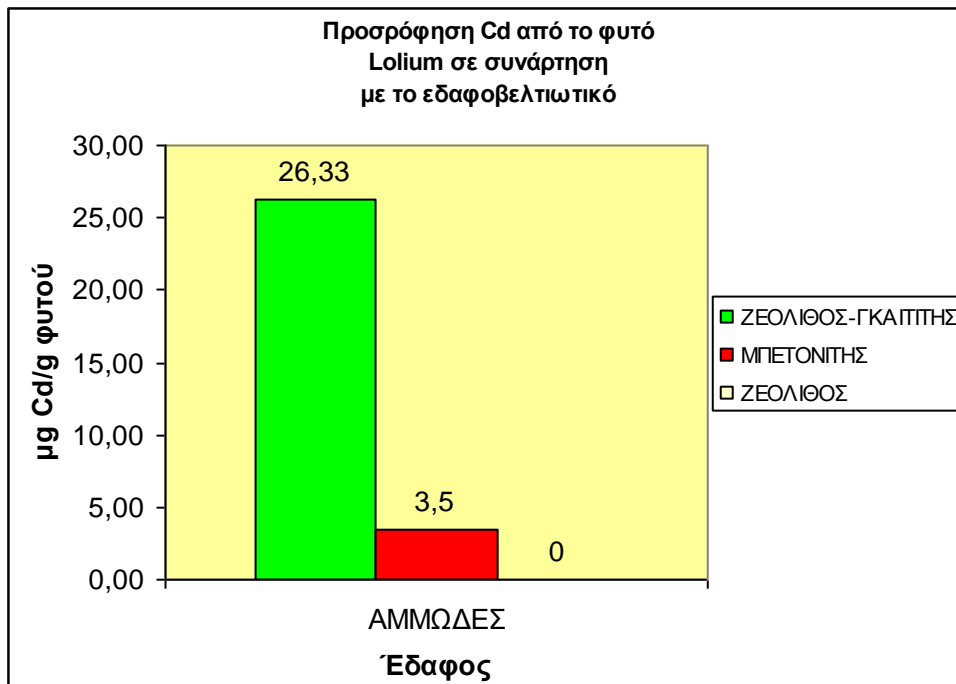
Προσρόφηση Cd από το φυτό Lolium σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 49 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε ζεόλιθο και ακολουθεί ο μπετονίτης και το σύστημα ζεόλιθος – γκαϊπίτης.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **G. Purna Chandra Rao et al (2006), SHUANG-FU CHENG et al (2002)**

SHUANG-FU CHENG and ZENG-YEI HSEU “*IN-SITU* IMMOBILIZATION OF CADMIUM AND LEAD BY DIFFERENT AMENDMENTS IN TWO CONTAMINATED SOILS” *Water, Air, and Soil Pollution* **140**: 73–84, 2002.

G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiyah, K.S.N. Murthy and N.V. Choudary “Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite” *Journal of Environmental Management* Volume 81, Issue 3, November 2006, Pages 265-272



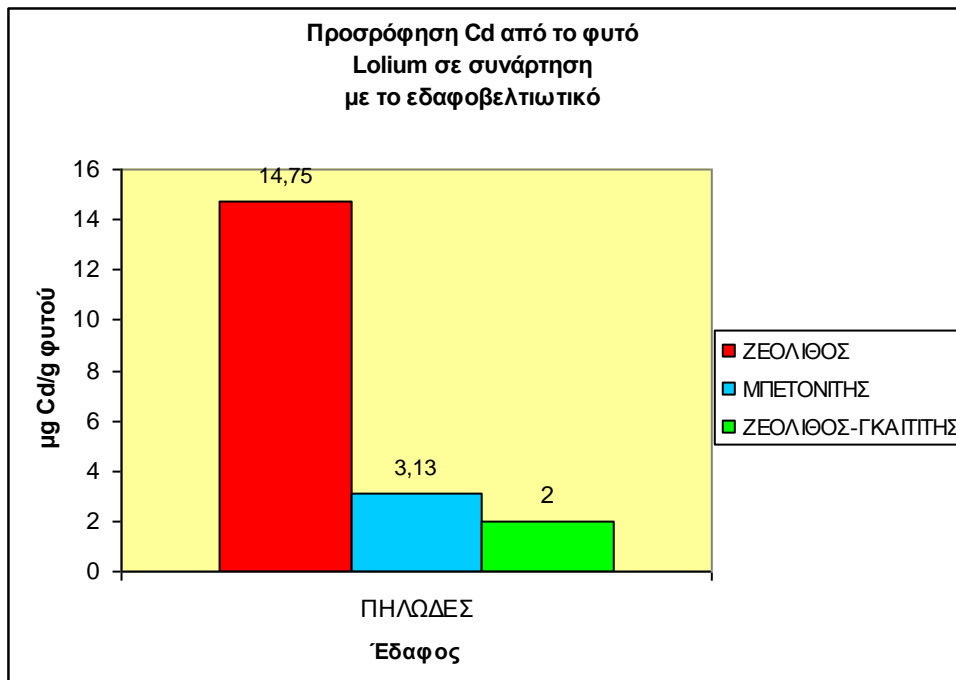
Διάγραμμα 50

Προσρόφηση Cd από το φυτό Lolium σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 50 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε το σύστημα ζεόλιθο – γκαϊτίτη και ακολουθεί ο μπετονίτης και ο ζεόλιθος.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **Maria Rosaria Panuccio et al. (2009)**.

Maria Rosaria Panuccio , **Agostino Sorgonà**, **Marcella Rizzo** and **Giovanni Cacco** “Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies ” Journal of Environmental Management Volume 90, Issue 1, January 2009, Pages 364-374

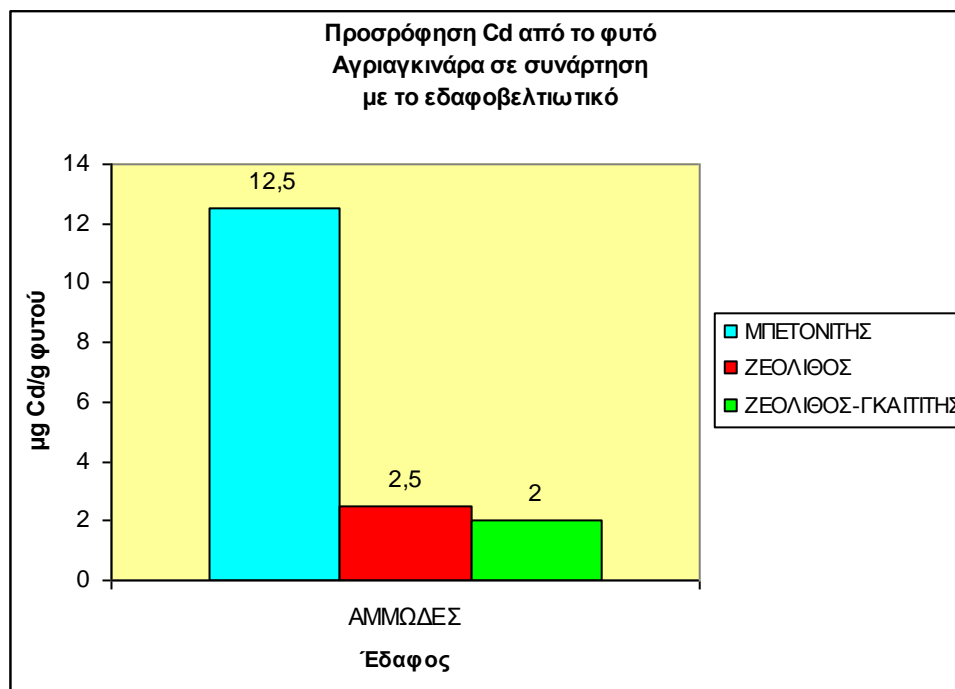


Διάγραμμα 51

Προσρόφηση Cd από το φυτό Lolium σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 51 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό Lolium το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε ζεόλιθο και ακολουθεί ο μπετονίτης και το σύστημα ζεόλιθος – γκαιπίτης.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **G. Purna Chandra Rao et al (2006)**.

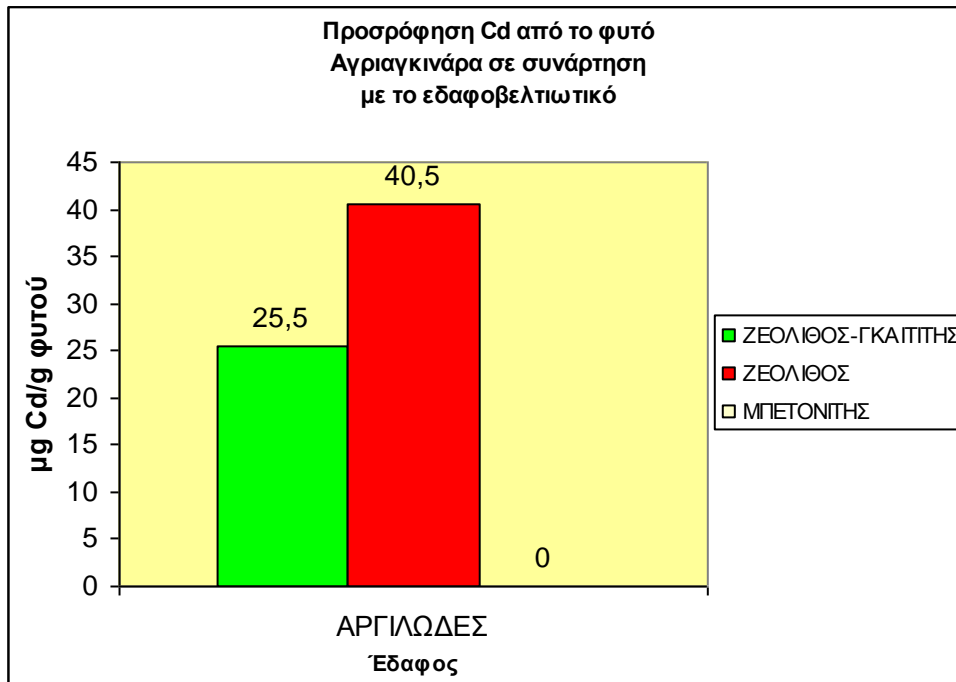


Διάγραμμα 52

Προσρόφηση Cd από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 52 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε μπετονίτη και ακολουθεί ο ζεόλιθος και το σύστημα ζεόλιθος – γκαιτίτης.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **Maria Rosaria Panuccio et al. (2009)**.

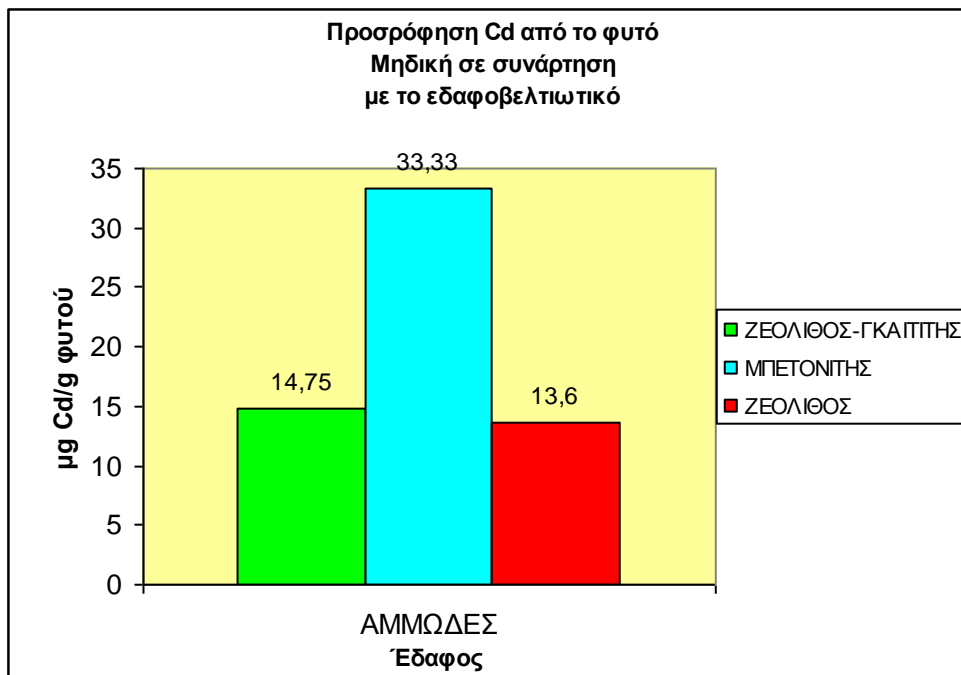


Διάγραμμα 53

Προσρόφηση Cd από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 53 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε ζεόλιθο και ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης και ο μπετονίτης.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **G. Purna Chandra Rao et al (2006)**.

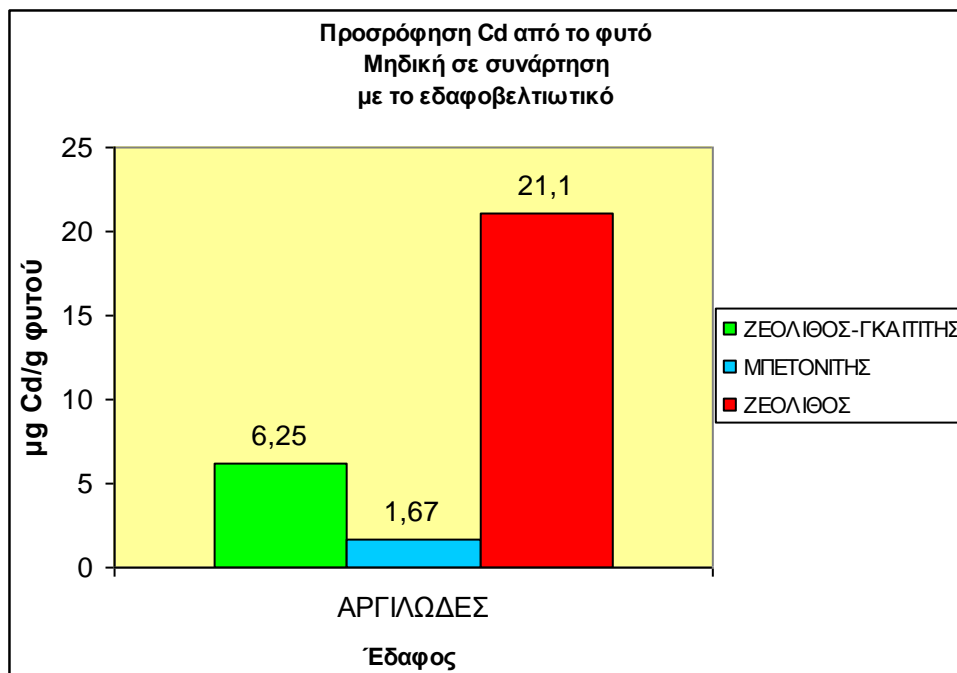


Διάγραμμα 54

Προσρόφηση Cd από την μηδική σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αμμώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 54 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε μπετονίτη και ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης και ο ζεόλιθος.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **Maria Rosaria Panuccio et al. (2009)**.

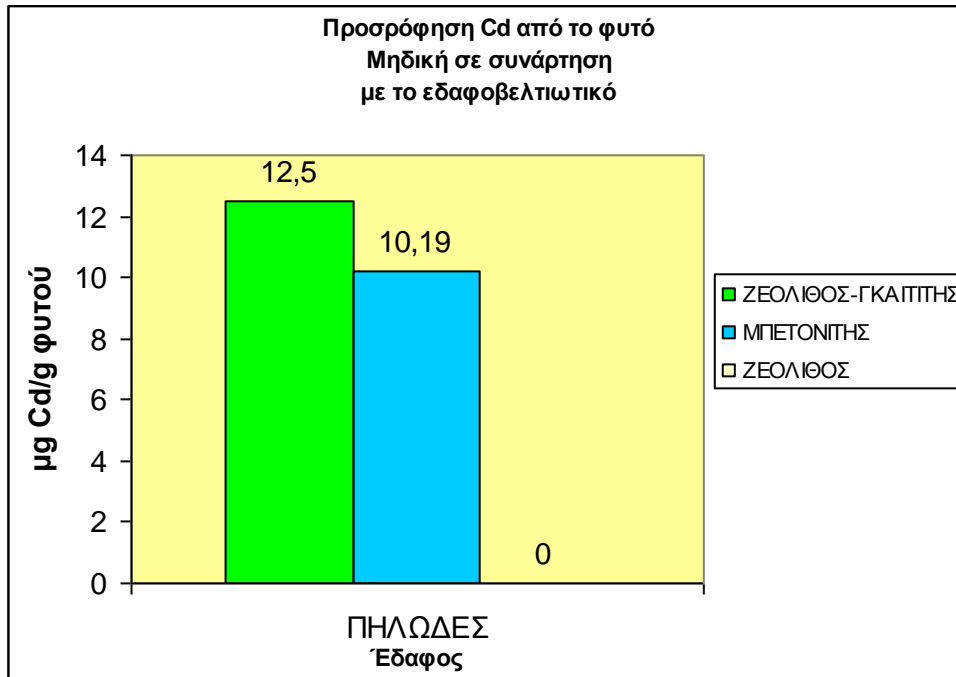


Διάγραμμα 55

Προσρόφηση Cd από την μηδική σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο αργιλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 55 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε ζεόλιθο και ακολουθεί το σύστημα ζεόλιθος– γκαιτίτης και ο μπετονίτης.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **G. Purna Chandra Rao et al (2006)**.



Διάγραμμα 56

Προσρόφηση Cd από την μηδική σε συνάρτηση με το εδαφοβελτιωτικό
στο πηλώδες έδαφος

Από το διάγραμμα 56 το οποίο παριστάνει την προσρόφηση του Cd από το φυτό το οποίο καλλιεργήθηκε σε πηλώδες έδαφος σε συνάρτηση με τα εδαφοβελτιωτικά παρατηρείται ότι την μεγαλύτερη προσρόφηση Cd είχε το φυτό μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε στο έδαφος που περιείχε σύστημα ζεόλιθος- γκαϊππής και ακολουθεί ο μπετονίτης και ο ζεόλιθος.

Τα αποτελέσματά μας αυτά ως προς την συμπεριφορά του Cd από τον ζεόλιθο και του μπετονίτη συμφωνούν με αυτά των **Maria Rosaria Panuccio et al. (2009)**.

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού *Iolium* το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος ή ο μπετονίτης στις συγκεντρώσεις Cd 1000 μg και 2000 μg αντίστοιχα.
2. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού *Iolium* στο πηλώδες έδαφος την ασκεί ο ζεόλιθος ενώ στο αργιλώδες και στο αμμώδες το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης.
3. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος.
4. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο μπετονίτης ή το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης στις συγκεντρώσεις Cd 1000 μg και 2000 μg αντίστοιχα.
5. Την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες, αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης στην συγκέντρωση Cd 1000 μg και ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση Cd 2000 μg αντίστοιχα.
6. Την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αργιλώδες έδαφος ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση Cd 1000 μg. Στην συγκέντρωση των 2000 μg Cd την μεγαλύτερη επίδραση στο ύψος του φυτού μηδική την ασκεί ο ζεόλιθος.
7. Την μεγαλύτερη επίδραση στο νωπό βάρος του φυτού μηδική το οποίο καλλιεργήθηκε σε αργιλώδες και πηλώδες έδαφος την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης, ενώ στο αμμώδες έδαφος ο ζεόλιθος.
8. Την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού αγριαγκινάρα το οποίο καλλιεργήθηκε σε αμμώδες έδαφος την ασκεί ο μπετονίτης στην συγκέντρωση 1000 μg Cd ενώ ο ζεόλιθος στην συγκέντρωση 2000 μg Cd. Στο αργιλώδες έδαφος την μεγαλύτερη επίδραση στην φυλλική επιφάνεια του φυτού την ασκεί το σύστημα ζεόλιθος – γκαιίτης και στο πηλώδες ο ζεόλιθος.

9. Η σειρά προσρόφησης του Cd από το Ιολίμιο το οποίο καλλιεργείται σε πηλώδες και αργιλώδες έδαφος το οποίο περιείχε ζεόλιθο, μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης είναι η εξής: Ζεόλιθος > Μπετονίτης > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης ενώ σε αμμώδες έδαφος είναι : Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης > Μπετονίτης > Ζεόλιθος.
10. Η σειρά προσρόφησης του Cd από την αγριαγκινάρα η οποία καλλιεργείται σε πηλώδες και αργιλώδες έδαφος το οποίο περιείχε ζεόλιθο, μπετονίτη και το σύστημα ζεόλιθος-γκαιίτης είναι η εξής: Ζεόλιθος > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης > Μπετονίτης ενώ σε αμμώδες έδαφος είναι : Μπετονίτης > Ζεόλιθος > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης
11. Η σειρά προσρόφησης του Cd από την μηδική η οποία καλλιεργείται σε αμμώδες έδαφος είναι η εξής : Μπετονίτης > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης > Ζεόλιθος.
- Σε πηλώδες είναι η εξής: Ζεόλιθος > Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης > Μπετονίτης και στο αργιλώδες είναι : Σύστημα Ζεόλιθος – Γκαιίτης > Μπετονίτης > Ζεόλιθος.

4.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΛΥΣΕΙΣ

- Όταν υπάρχει έδαφος το οποίο περιέχει υψηλή συγκέντρωση Cd και πρόκειται να καλλιεργηθεί με μηδική τότε η χρήση ζεολίθου σε αναλογία 1gr ζεολίθου ανα 2000μg Cd θα δώσει καλλιέργεια απαλλαγμένη από Cd.
- Όταν το έδαφος είναι πηλώδες ή αργιλώδες και πρόκειται να καλλιεργηθεί αγριαγκινάρα ή *Lolium perenne* τότε η χρήση μπετονίτη στην ίδια αναλογία με την παραπάνω θα δώσει καλλιέργεια απαλλαγμένη από Cd.
- Όταν το έδαφος αμμώδες και πρόκειται η χρήση ζεολίθου στην ίδια αναλογία θα δώσει καλλιέργεια αγριαγκινάρας, *Lolium perenne* και μηδικής απαλλαγμένη από Cd.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. Minerals and Rocks, 18.
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam 454p
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p
- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241- 245p
Foreman and Daniel, 1986
- <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>
- <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>
- <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>
- <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/>
- <http://www.mindat.org>
- <http://www.perkinelmer.com>
- Kabata-Pendias, A .K. and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Plants. In *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Ed. CRC Press: London
- Alloway, B. J. 1995. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In *Heavy Metals in Soils*, 2nd Ed.; B.J. Alloway. Eds. Blackie Academic and Professional. London. England. Pp.11-38.
- ost biodiesel from cynara oil”. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14 May 2004, Rome, Italy.
- J. Fernandez, M.D. Curt: “State of the Art of *Cynara Cardunculus* L. as an energy crop”. 14th
- Bown, 1995
- Chevallier. A. *The Encyclopedia of Medicinal Plants* Dorling Kindersley. London 1996 ISBN 9-780751-303148
- Fernandez, J., 1998a. Characteristics of cardoon for biomass production in Spain. Biobase. European Energy Crops InterNetwork, Utwente, The Netherlands.

- Fernandez, J., 1998b. Cardoon (*Cynara cardunculus* L.) as an energy crop for Spanish rainfed lands. Biobase. European Energy Crops InterNetwork, Utwente, The Netherlands
- Fernandez, J., 1992. Production and utilization of *C. cardunculus* L. biomass for energy, paper-pulp and food industry. In: Grassi, G., Colina, A., Zibetta, H. (Eds.), Biomass for energy, industry and environment (Proceedings of the 6th E.C. Conference, 22-26 April, Athens, Greece). Elsevier Science, London. 312-316 p.
- Fernandez, J., Manzanares, P., 1990. *Cynara cardunculus* L., a new crop for oil, paper-pulp and energy. In: Grassi, G., Gosse, G., Santos, G. (Eds.), Biomass for energy and industry (Proceedings of the 5th E.C. Conference, 9-13 October, Lisbon, Portugal). Elsevier Science, London. 1184-1189 p.
- <http://dspace.aua.gr/xmlui/bitstream/handle/10329/103/%CE%98%CE%B5%CE%BF%CE%B4%CF%8E%CF%81%CE%BF%CF%85%20%CE%95%CE%B%CE%AD%CE%BD%CE%B7.pdf?sequence=1>
- SHUANG-FU CHENG and ZENG-YEI HSEU “*IN-SITU* IMMOBILIZATION OF CADMIUM AND LEAD BY DIFFERENT AMENDMENTS IN TWO CONTAMINATED SOILS” *Water, Air, and Soil Pollution* **140**: 73–84, 2002.
- G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiyah, K.S.N. Murthy and N.V. Choudary “Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite” *Journal of Environmental Management* Volume 81, Issue 3, November 2006, Pages 265-272
- **Maria Rosaria Panuccio** , **Agostino Sorgonà**, **Marcella Rizzo** and **Giovanni Cacco** “Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies ” *Journal of Environmental Management* Volume 90, Issue 1, January 2009, Pages 364-374
- Chlopecka , D.C. Adriano «Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops» *The Science of the Total Environment* 207 (1997) 195-206, 1997
- Vishnu Priya Gadepalle & Sabeha K. Ouki & Tony Hutchings «Remediation of Copper and Cadmium in Contaminated Soils using Compost with Inorganic Amendments» *Water Air Soil Pollut* (2009) 196:355–368, 2008

- Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα(Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb)) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Π. Θ. Βόλος
- Kevin G. Tiller*, J. Gerth And G. Brummer, 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soilclay Fractions And Goethite
- Catherine Keller, Monica Marchetti, Luca Rossiz, and Nicolas Lugon-Moulin
- « Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment» *Plant and Soil* (2005) 276:69_84 February 2005
- Stevenson, F. J. and M. S. Ardakani. 1991. , in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Chap. 5. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.