



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

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Θέμα:** Επίδραση της τοξικότητας εξασθενούς χρωμίου σε σταμναγκάθι και τρόποι εξυγίανσης του εδάφους με χρήση κοπριάς και ζεολίθου



**ΠΟΛΥΖΩΗΣ ΘΕΟΛΟΓΟΣ**

**Επιβλέπων: Αντωνιάδης Βασίλειος**

**Βόλος 2016**



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

Αριθ. Εισ.: 16498/1  
Ημερ. Εισ.: 29/06/2017  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ  
2016  
ΠΟΛ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν να πραγματοποιήσω την συγκεκριμένη διατριβή. Θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέπων της εργασίας κ. Αντωνιάδη Βασίλειο, καθώς η συμβολή του ήταν καθοριστική στο να πραγματοποιηθεί αυτή η εργασία. Επίσης ευχαριστώ θερμά τους επιβλέποντες της διατριβής μου κ. Δημήτρου Ανθούλα και κ. Πετρόπουλο Σπυρίδωνα. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Γκόλια Ευαγγελία και την κ. Μπρόζου Ευαγγελία για την πολύτιμη βοήθειά τους στο εργαστηριακό κομμάτι της διατριβής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα τοξικό μέταλλο. Η ύπαρξή του στο περιβάλλον ενός ανθρώπου μπορεί να έχει καταστροφικά αποτελέσματα για αυτόν. Στη διατριβή αυτή μελετήσαμε το κατά πόσο ο ζεόλιθος και η κοπριά αναστέλλουν την απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το φυτό. Για το σκοπό αυτό φυτεύσαμε σταμναγκάθι σε 25 γλάστρες χωρίζοντάς τες σε 5 μεταχειρίσεις, Κ, ΧΜ, Ζ, Π). Σε όλες τις μεταχειρίσεις έγινε λίπανση ενώ επιμόλυνση με Cr(VI) έγινε σε όλες εκτός από την μεταχείριση Μ. Έπειτα από 30 ημέρες έγινε η κοπή τις εναέριας μάζας. Ακολούθησε ξήρανση, αποτέφρωση και εκχύλιση για την ανάλυση του Cr(VI) και του Cr(III). Η ανάλυση του Cr(VI) έγινε χρωματομετρικά σε φασματοφωτόμετρο ενώ για τον προσδιορισμό Cr (III) χρησιμοποιήσαμε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Με τις ίδιες μεθόδους έγινε και η ανάλυση Cr(VI) και Cr(III) στο έδαφος. Τέλος έγινε μέτρηση του pH και της οργανικής ουσίας στο έδαφος. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση του φυτού μειώθηκε με την προσθήκη του Cr(VI). Επίσης αποτέλεσμα της προσθήκης του Cr(VI) ήταν η αύξηση των επιπέδων του και στο έδαφος αλλά και στο φυτό. Τέλος η χρήση του ζεόλιθου και της κοπριάς καθώς και η γήρανση είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	5
1.1.ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΟ .....	5
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ-ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ .....	5
ΧΡΩΜΙΟ-ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ .....	7
1.2. ΧΡΩΜΙΟ(VI) .....	8
1.3. ΣΤΑΜΝΑΓΚΑΘΙ.....	9
1.4. ΚΟΠΡΙΑ .....	11
1.5. ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....	14
ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ.....	14
1.6. ΣΚΟΠΟΙ ΤΙΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	17
Κεφάλαιο 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	18
2.1.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	18
2.2. ΜΕΤΑΧΕΙΡΗΣΕΙΣ.....	19
2.3.ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	19
Κεφάλαιο 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	22
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	27
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	28

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΟ

#### 1.1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ- ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι κατά κανόνα: βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κλπ (Ali et al, 2013). Χρησιμοποιούνται σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες.

- **Αρσενικό:** Το ανόργανο αρσενικό συγκεντρώνεται στους μύες, τον εγκέφαλο, τον σπλήνα, τους νεφρούς, την καρδιά, τα μαλλιά και τα νύχια. Δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί παράλυση του νευρικού συστήματος, κώμα και θάνατο, ενώ χρόνια έκθεση προκαλεί μυϊκή ατονία, απώλεια όρεξης, απώλεια βάρους, τριχόπτωση και καρκινογένεση.
- **Κάδμιο:** Το κάδμιο σε τοξικές συγκεντρώσεις και χρόνια έκθεση, είναι δυνατόν να προκαλέσει νεφρικές και ηπατικές βλάβες, υπογονιμότητα στους άνδρες, και καρκινογένεση.
- **Μόλυβδος:** Ο μόλυβδος προκαλεί βλάβες στο νευρικό σύστημα (και κυρίως στον παιδικό πληθυσμό σχετίζεται με προβλήματα πνευματικής καθυστέρησης), ηπατικές και νεφρικές βλάβες, ευνοεί την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων, και καρκινογένεση.
- **Υδράργυρος:** Ο υδράργυρος ανιχνεύεται κατά κύριο λόγο στα αλιεύματα που προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές, και συγκεντρώνεται στο ήπαρ και τους νεφρούς προκαλώντας αντιστοίχως βλάβες, προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα και προκαλεί προβλήματα που σχετίζονται με την πνευματική ανάπτυξη των παιδιών, και καρκινογένεση.
- **Χρώμιο:** Το εξασθενές χρώμιο προκαλεί καρκινογένεση, ηπατικές και νεφρικές διαταραχές, δερματίτιδες, και όταν εισέρχεται από την αναπνευστική οδό είναι δυνατόν να προκαλέσει εκτός από καρκίνο των πνευμόνων και χρόνια βρογχίτιδα.
- **Χαλκός:** Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο το οποίο είναι απαραίτητο στον ανθρώπινο οργανισμό αφού συμμετέχει στην ανάπτυξη του αγγειακού και σκελετικού συστήματος, βοηθά στην απορρόφηση του σιδήρου, βοηθά στη λειτουργία του νευρικού συστήματος,

όμως αν υπερβούμε την ημερήσια διαιτητική πρόσληψη σε χαλκό είναι δυνατόν να εμφανιστούν νεφρικές και ηπατικές διαταραχές.

Τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται σε πρωτεϊνικούς ιστούς και τα οστά. Έτσι οι καταναλωτές θα πρέπει να αποφεύγουν την κατανάλωση ύδατος από ρυπασμένες περιοχές, καθώς και την κατανάλωση συκωτιού και νεφρών από μεγάλης ηλικίας ζώα, και ζώα που προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές, καθώς επίσης και τρόφιμα βολβούς (πατάτες, κρεμμύδια, καρότα), που παρήχθησαν σε επιβαρυνμένες με βαρέα μέταλλα περιοχές(http-1).

**Πίνακας 1:** Περιεκτικότητα διαφόρων εδαφών σε βαρέα μέταλλα και ανώτατα όρια ανοχής σε mg/kg ξηρού εδάφους (Πηγή: Καρτσωνάκη, 2006).

Στοιχεία	Αργιλώδη εδάφη		Αμμώδη εδάφη		Επιφανειακό έδαφος	Ανεκτά όρια επιφανειακού εδάφους
Zn	117	151	44	14	10 - 50	300
Cu	23	77	11	2	5 - 20	100
Cr	78	69	26	19	10 - 50	100
Ni	33	42	5	8	10 - 50	50
Pb	43	56	31	17	0,1 - 20	100
Cd	0,5	1,1	0,3	0,3	0,1 - 1	5
Hg	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1 - 1	5
As	14	11,6	2	2	2 - 20	20
Mn	-	1024	-	67	-	-

### 1.1.2. ΧΡΩΜΙΟ-ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, γενικότερα, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία.

Ειδικότερα ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία:

- Στη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών
- Στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών
- Στην κλωστοϋφαντουργία
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία

Το χρώμιο συναντάται στον αέρα, στα νερά και στο έδαφος κυρίως με τη μορφή ενώσεων των Cr(III) και Cr(VI) και λιγότερο ως Cr(0). Λόγω του ότι η φυσικά απαιτούμενη μορφή χρωμίου είναι το Cr(III), οι άλλες δύο μορφές, Cr(0) και Cr(VI), όταν συναντιούνται στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης (dhal et al, 2013). Η αύξηση των επιπέδων Cr(III), στο αέρα είναι αποτέλεσμα κυρίως της καύσης γαιανθράκων και ορυκτελαίων καθώς και της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα. Οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του Cr(VI), αυξάνουν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα. Διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων αυξάνουν τα επίπεδα Cr(VI) στα ύδατα (υπόγεια ή/και επίγεια). Βυρσοδεψία και κλωστοϋφαντουργεία καθώς και βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων είναι δυνατόν να ρυπάνουν τα ύδατα τόσο με Cr(III) όσο και Cr(VI). Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνουν κυρίως από την εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο, υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο και ενώσεις του χρωμίου καθώς και από την εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Λόγω της μεγάλης τοξικότητας του



Cr(VI). απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο πρέπει απαραίτητως πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον να υφίστανται κατεργασία μετατροπής του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξειδίο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. Οι ενώσεις του Cr(III) πρέπει επίσης να μετατραπούν σε ένυδρο οξειδίο του Cr(III) πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον. Το χρώμιο υπάρχει στα πόσιμα νερά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις 2-5 μg/L. Η παρουσία χρωμίου πάνω από 10 μg/L, μπορεί εκτός από ανθρώπινες δραστηριότητες (απόβλητα βιομηχανίας), να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από τα πετρώματα. Στις περιπτώσεις της ανθρωπογενούς ρύπανσης το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 85-90% του συνολικού. Παρουσία αναγωγικών παραγόντων το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές. Στα φυσικά ύδατα όμως, που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι πολύ χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι σταθερές. (http-2)

## 1.2 ΧΡΩΜΙΟ(VI)

Το χρώμιο έχει αριθμούς οξειδωσης από -2 έως +6. Στο περιβάλλον, το χρώμιο απαντά μόνο σε δυο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις, την τρισθενή και την εξασθενή μορφή. Από τις διάφορες καταστάσεις οξειδωσης του χρωμίου, το Cr (III) είναι το σταθερότερο και για τη μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξειδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια. Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E0) του ζεύγους των μεταλλικών ιόντων Cr (III)/(II) δηλώνει ότι το Cr (II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(III), και ότι τα είδη του Cr (II) είναι σταθερά μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες). Το Cr (VI) σε όξινα διαλύματα παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό, γεγονός το οποίο δείχνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό και ασταθές παρουσία των δοτών ηλεκτρονίων (Δρακόπουλος, 2012).

Επειδή η αναγωγή του  $\text{HCrO}_4^-$  συνοδεύεται με κατανάλωση  $\text{H}^+$  σύμφωνα με την αντίδραση (1), με τη μείωση της οξύτητας μειώνεται και το κανονικό δυναμικό  $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}_3^{+} + 4\text{H}_2\text{O}$  (1) Σε πιο αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των  $\text{CrO}_4^{2-}$  δημιουργεί  $\text{OH}^-$  σύμφωνα με την αντίδραση (2)  $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$  (2) και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού. Η κλίση της ευθείας του E συναρτήσεως του pH είναι ίση με -0,13 και αποσταθεροποιείται η οξειδωτική κατάσταση του τρισθενούς χρωμίου ως προς την εξασθενή

κατάσταση του χρωμίου. Στην πραγματικότητα, η κλίση της ευθείας του E συναρτήσει του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση (2) λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο- υδροξοσυμπλόκων,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (aq) και  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  (aq) αντί του σχηματισμού  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (aq) (Sharma et al., 2006).

### 1.3 ΣΤΑΜΝΑΓΚΑΘΙ

Το σταμναγκάθι είναι φυτό θαμνώδες, χαμηλό πολυετές, με ύψος 15-40cm. Η λατινική ονομασία του είναι *Cichorium spinosum*. Οι βλαστοί είναι με επιμήκεις αυλακώσεις ενώ το ανώτερο τμήμα τους είναι ακανθώδες, αμβλύ χωρίς φύλλα και η υφή τους είναι λεία. Τα φύλλα συνήθως βρίσκονται στη βάση των βλαστών με μήκος 3-15 cm με σχήμα λυροειδώς πτεροσχιδές ή κολπωτό, οδοντωτό με ένα επιμήκη δελτοειδή τελικό λοβό στα κατώτερα φύλλα ενώ οι πλευρικοί λοβοί είναι συνήθως οδοντωτοί και ακέραιοι. Στη βάση των φύλλων υπάρχει ένας μικρός μίσχος που είναι καλυμμένος. Στο σταμναγκάθι όπως και σε άλλα αυτοφυή φυτά έχουν παρατηρηθεί η παρουσία βιταμινών, αντιξειδωτικών, ιχνοστοιχείων, πολυφαινόλων, λιπαρών οξέων και ουσιών με τεράστιο ενδιαφέρον για τις θετικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα πιο σημαντικά χημικά συστατικά για το σταμναγκάθι είναι:

- Φυλλοκίκονη
- Βιταμίνη C
- Λουτεΐνη
- Β-Καροτένιο
- Τοκοφερόλες
- Πολυφαινόλες

Όπως έχει προαναφερθεί το σταμναγκάθι αναπτύσσεται στη ζώνη της μεσογειακής λεκάνης. Σημαντικό στοιχείο για τον προσδιορισμό των άριστων συνθηκών ανάπτυξης και παραγωγής του είναι η προσαρμοστικότητα του φυτού σε αυτές τις περιοχές. Η διάρκεια της βλαστικής περιόδου καθώς και οι θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού, η ηλιοφάνεια, η κατανομή των βροχοπτώσεων, η δυνατότητα άρδευσης και οι περιβαλλοντικές συνθήκες κατά 7 τη διάρκεια συγκομιδής είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη και την παραγωγή στο σταμναγκάθι. Εξαιτίας της ιδιαίτερης μορφολογίας των φύλλων του, τα οποία έχουν μικρή επιφάνεια και άρα χαμηλό ρυθμό

διαπνοής μπορεί το φυτό και προσαρμόζεται σε περιοχές με μειωμένη υγρασία. Η ακανθώδης μορφολογία του φυτού επάνω στο οποίο αναπτύσσεται στη συνέχεια η ταξιανθία συμβάλλει στην ελάττωση της διαπνοής και στην εξοικονόμηση υγρασίας. Σε αρκετά μεγάλο βάθος αναπτύσσεται το πλούσιο ριζικό του σύστημα του φυτού έτσι ώστε να έχει την ικανότητα να αντέχει σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Στην καλλιέργεια του σταμναγκαθιού, όταν το φυτό ανταγωνίζεται άλλα φυτά για το φως, επειδή υπάρχει μεγάλος αριθμός φυτών ανά μονάδα επιφάνειας, παρουσιάζει όρθια ανάπτυξη με φύλλα μεγαλύτερου μήκους και ανοικτότερου χρωματισμού. Το σταμναγκάθι δεν προσβάλλεται εύκολα από παθογόνα και έτσι θεωρείται πολύ μικρή η επίδραση του ανέμου στη μεταφορά παθογόνων μικροοργανισμών. Η ανάπτυξη του φυτού μπορεί να γίνει ικανοποιητικά σε μαγάλη ποικιλία εδαφών δίνοντας τη δυνατότητα καλλιέργειάς του χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε έδαφος. Παρόλα αυτά η επίτευξη υψηλών αποδόσεων αναμένεται σε εδάφη μέσης μηχανικής σύστασης, πλούσια σε οργανική ουσία και χωρίς όμως να απαιτείται να είναι πολύ υψηλής γονιμότητας. Το σταμναγκάθι είναι βαθύρριζο φυτό και για το λόγο αυτό προτιμάται να καλλιεργείται σε εδάφη στα οποία η τυχόν ύπαρξη αδιαπέραστου ορίζοντα βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο βάθος επιτρέποντας την καλύτερη ανάπτυξη του ριζικού του συστήματος. Το pH του εδάφους πρέπει να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 6,6 και 7,5. μπορεί όμως να καλλιεργηθεί με επιτυχία τόσο σε ελαφρώς όξινα εδάφη που χαρακτηρίζονται από pH 6,1 ως 6,5 όσο και σε ελαφρώς αλκαλικά που χαρακτηρίζονται από pH 7,6 ως 7,8. Τα εδάφη που δεν έχουν καλή στράγγιση θα πρέπει να αποφεύγονται για την καλλιέργεια του σταμναγκαθιού γιατί επηρεάζουν αρνητικά την ανάπτυξη του ριζικού του συστήματος. Σε περιοχές με ελαφρώς αμμώδη σύσταση η καλλιέργεια του σταμναγκαθιού μπορεί να γίνει με μεγαλύτερη επιτυχία σε σύγκριση με άλλα φυτικά είδη δίνοντας τη δυνατότητα γεωργικής εκμετάλλευσης τέτοιων περιοχών (Πουρνάρας, 2011).

## 1.4 ΚΟΠΡΙΑ

Η κοπριά αποκαλείται από πολλούς ως «ο μαύρος χρυσός» και είναι ένα οργανικό υλικό που χρησιμοποιείται ως φυσικό λίπασμα στη γεωργία. Η κοπριά μπορεί να είναι:

- Αποξηραμένη και αφυδατωμένη κοπριά πουλερικών: Πρέπει να προέρχεται αποκλειστικά από εκστατική εκτροφή ζώων. Χρησιμοποιείται χωνεμένη σε σωρούς ή επιφανειακά. Η νωπή μορφή της κοπριάς των πουλερικών αποτελείται από 55% υγρασία και 40-50% ξηρή ουσία, 0.6-3%N, 1.0-1.8%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και 1.0%K<sub>2</sub>O ([http-3](#)).
- Κομποστοποιημένα ζωικά περιττώματα: Δηλαδή κομποστοποιημένη κοπριά πουλερικών και αγροτικών ζώων, εφόσον τα ζώα έχουν εκτραφεί βιολογικά. Υγρά απεκκρίματα αγροτικών ζώων που περιλαμβάνουν υγρή κοπριά και ούρα. Χρησιμοποιούνται μετά από ελεγχόμενη ζύμωση ή και κατάλληλη αραίωση. Τα διάφορα ζώα θα πρέπει να εκτρέφονται βιολογικά (Μαντζώρου, 2007).

Η περιεκτικότητα των εν λόγω απεκκριμάτων σε θρεπτικά στοιχεία εξαρτάται από το είδος των εκτρεφόμενων ζώων, τη διατροφή τους και από την αραίωση τους με νερό. Η ποσότητα των παραγόμενων ούρων εξαρτάται από το είδος των ενσταυλισμένων ζώων και την ποσότητα στρωμνής τους

Πίνακας 2. Περιεκτικότητα σε κύρια θρεπτικά συστατικά, κοπριάς διαφορετικής προέλευσης.

Κοπριά	Υγρασία	Σύνθεση κατά προσέγγιση (κιλά ανά τόνο)		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
<b>Φρέσκια κοπριά μαζί με</b>				
<b>στρωμνή</b>				
Αγελάδας	86	5	1,8	4,5
Αλόγου	80	5,9	2,3	5,9
Γαλοπούλας	74	11,8	6,3	4,5
Κότας	73	10	10	4,5
Πάπιας	61	10	13,1	4,5
Προβάτου	70	9	6,8	9,5
Χήνας	67	10	5	4,5
Χοίρου	87	5	2,7	4
<b>Αποξηραμένη κοπριά</b>				
Αγελάδας	17	11,3	10,8	19
Κότας	13	14	15,8	18
Προβάτου	10	14,5	11,3	18,6
Χοίρου	10	20,4	19	9

**Πίνακας 3.** Ταξινόμηση κοπριάς με βάση την περιεκτικότητά της στα κύρια θρεπτικά στοιχεία (Πηγή: Μαντζώρου, 2007).

Στοιχεία	Φτωχή	Μέτρια	Πλούσια
Άζωτο (N)	0,0 - 0,4	0,4 - 0,6	>0,6
Φώσφορος (P)	0,0 - 0,1	0,1 - 0,13	>0,13
Κάλιο (K)	0,0 - 0,4	0,4 - 0,7	>0,7

**Πίνακας 4.** Μέσες τιμές μικροστοιχείων σε g/m<sup>3</sup> διαφόρων μειγμάτων υγρής κοπριάς (Πηγή: Μαντζώρου, 2007).

Είδος ζώου	Cu	Na	Mn	Zn	B	Mo
Βόδι	2.8	450	54	14	2.7	0.12
Γουρούνι	5.2	1200	21	28	2.7	0.13
Κότα	5.8	380	36	27	2.8	0.26

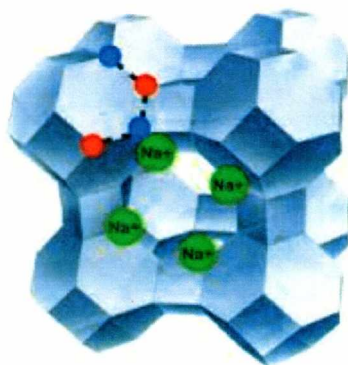
**Πίνακας 5.** Ποσότητα υγρασίας που συγκρατείται ανά kg υλικού στρωμνής(Πηγή: Μαντζώρου, 2007).

Είδος στρωμνής	Άχυρο σίτου	Τύρφη	Πριονίδι	Έδαφος	Άμμος
kg H <sub>2</sub> O/kg στρωμνής	2.2	6.0	4.4	0.5	0.3

## 1.5 ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Ο ζεόλιθος ανήκει στην κατηγορία των πυριτικών ορυκτών, δηλαδή του  $\text{SiO}_2$ . Ο γενικός τους τύπος είναι  $M_xD_y[\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n}] m\text{H}_2\text{O}$ , όπου  $M=\text{K}$ ,  $\text{Na}$ , και  $D=\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ .(http-4).

Ο ζεόλιθος περιέχει: πυρίτιο έως 68%, αργίλιο έως 11%, κάλιο έως 4 %, ασβέστιο έως 1% και σε μικρότερα ποσοστά. Οι ζεόλιθοι είναι μία μεγάλη ομάδα ορυκτών με σπουδαίες βιομηχανικές εφαρμογές. Μαγνήσιο, σίδηρο και μαγγάνιο υπάρχουν στην δομή του ζεόλιθου υπό μορφή οξειδίων. Έχουν σταθερή τρισδιάστατη, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή) η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου καθώς και από πόρους και κανάλια που συνδέονται μεταξύ τους (Al-khattaf et al., 2014).



**Εικόνα 1.** Εικονική αναπαράσταση της δομής του ζεόλιθου εμφανές τους πόρους-κλειδιά.

### 1.5.1 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

#### Χρήση στη γεωργία

Ο ζεόλιθος έχει αποδείξει την ικανότητά του να αποδεσμεύει αργά και με φυσικό τρόπο τις θρεπτικές ουσίες στο ριζικό σύστημα των φυτών, προσδίδοντας έτσι καλύτερη υγεία και μέγιστη δυνατή απόδοση του φυτού. Η ανάμειξη του ζεόλιθου στα αγροτικά εδάφη βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες του εδάφους. Αποφέρει εντυπωσιακά αποτελέσματα όσον αφορά τους ρυθμούς ανάπτυξης του φυτού, μειώνει τις ασθένειες στο ριζικό σύστημα, αυξάνοντας την παραγωγή και την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων(Rehakova et al., 2004). Με την χρήση λιγότερων λιπασμάτων και νερού προάγεται η καλή διαχείριση του εδάφους και η μείωση της ρύπανσης που προέρχεται από την έκλυση των λιπασμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα. Η χρήση του στις καλλιέργειες εκτός της ποιοτικής βελτίωσης των καρπών έδωσε και ποσοτική αύξηση, υγιέστερα φυτά με

της ποιοτικής βελτίωσης των καρπών έδωσε και ποσοτική αύξηση. υγιέστερα φυτά με καταπράσινα φύλλα και ισχυρό ριζικό σύστημα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό και προσθετικό του λιπάσματος στις υδροπονικές καλλιέργειες, σε λαχανοκομικά, ανθοκομικά, αρωματικά είδη, σε θερμοκήπια, σε δημιουργία αλλά και επεξεργασία γκαζόν αλλά και κάθε είδους καλλιέργεια. Συνοπτικά η χρήση του ζεόλιθου προσφέρει τα εξής:

- Αυξάνει την καρποφορία κάνοντας το έδαφος πιο γόνιμο αφού συλλαμβάνει και ρυθμίζει όλα τα πολύτιμα θρεπτικά συστατικά όπως κάλιο, μαγνήσιο, ασβέστιο και ιχνοστοιχεία και τα απελευθερώνει αργά όποτε απαιτείται.
- Κατακρατεί το νερό και το αποδίδει όποτε το φυτό το έχει ανάγκη. Ελαχιστοποιείται η απώλεια του νερού και αυξάνει το χρονικό διάστημα μεταξύ ποτισμάτων.
- Βελτιώνει τον αερισμό
- Βοηθάει στην απορρόφηση του αζώτου, του φωσφόρου και του καλίου από τα φυτά, ενώ παράλληλα μειώνει την έκλυση νιτρικών και φωσφορικών αλάτων.
- Απορροφά και παγιδεύει βαρέα και τοξικά μέταλλα και δεν τα επιτρέπει να βλάψουν το φυτό.
- Συμβάλλει στην εξισορρόπηση του pH του εδάφους.
- Μειώνει τα έξοδα για προμήθεια λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων.
- Μακροπρόθεσμα βελτιώνει τις συνθήκες του εδάφους.
- Ενισχύει σημαντικά το ριζικό σύστημα.

Για καλύτερα αποτελέσματα χρησιμοποιείται οργανικό βιολογικό λίπασμα (κομπόστ) σε συνδυασμό με ζεόλιθο. Με την χρήση αυτού του μείγματος μπορείτε να μειώσετε την χρήση λιπασμάτων μέχρι και 50% αλλά και να εξοικονομήσετε νερό μέχρι και 60%.

### **Μείωση οσμών κατοικίδιων ζώων**

Αναμιγνύοντας ζεόλιθο σε σκόνη με το υπόστρωμα που χρησιμοποιούμε για το κατοικίδιο μας και ανακατεύοντας καλά με το υπόστρωμα (συνήθως με άμμο ή ροκανίδια) πετυχαίνουμε να μειώσουμε τις μυρωδιές από τα ούρα των κατοικίδιων λόγω της δέσμευσης της αέριας αμμωνίας που παράγεται από τα ούρα των ζώων. Επίσης μειώνεται κατά πολύ και η υγρασία στην φωλιά του ζώου.

### **Μείωση των οσμών σε κλειστούς χώρους**



Οι συσκευές «ιονιστές χώρου» που κυκλοφορούν στο εμπόριο χρησιμοποιούν κατά βάση στο φίλτράρισμα του αέρα ζεόλιθο. Ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να προκαλεί αισθητή μείωση σε μυρωδιές σε σύντομο χρονικό διάστημα. Επίσης φροντίζει ώστε προσλαμβάνει και να αδρανοποιεί ιούς, μύκητες, βακτήρια και αλλεργιογόνα που αιωρούνται στο χώρο μας όπως άλλωστε κάνουν οι ιονιστές χώρου.

### **Χρήση στα ενυδρεία**

Ο ζεόλιθος έχει μεγάλη ικανότητα δέσμευσης της αμμωνίας και του φωσφόρου. Όταν χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο ανταλλαγής ιόντων ή σαν υπόστρωμα στον πυθμένα ενυδρείου μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα του γλυκού νερού σε αμμωνία και φώσφορο τουλάχιστον 90%, ελέγχοντας επίσης την ανάπτυξη άλγης. Επίσης με την χρήση ζεόλιθου εμπλουτίζεται το νερό με επιπλέον διαλυμένο οξυγόνο κάνοντας καλύτερη και πιο άνετη την διαβίωση των ψαριών (Mutlu et al., 2016). Το νερό αποκτά πολύ καλή καθαρότητα και ρυθμίζεται το pH του προς το ουδέτερο. Ο ζεόλιθος είναι μη διαλυτός, αντιβακτηριδιακός και μπορεί να απομακρύνει πάνω από το 90% των ιόν και βακτηρίων από το ενυδρείο. Απορροφά επίσης τα χλωριόντα, το σίδηρο και το μαγγάνιο. Χρησιμοποιείται για να αφαιρέσει βαρέα και τοξικά μέταλλα όπως το ασήμι, ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, το αντομόνιο, το αρσενικό, το κάδμιο κ.α.

### **Πρόσθετο στη διατροφή των ζώων**

Ο ζεόλιθος σε μορφή σκόνης χρησιμοποιείται ευρέως στην κτηνοτροφία ως προσθετικό διατροφής στα βοοειδή, στις αγελάδες γαλακτοπαραγωγής, στους χοίρους, τα πουλερικά και τα πρόβατα (Martin-Kleiner et al., 2001).

- Βελτιώνει την ανάπτυξη του ζώου και συμβάλει στην αύξηση του σωματικού του βάρους.
- Προστατεύει από την διείσδυση της αμμωνίας στην κυκλοφορία του αίματος.
- Αποτρέπει τους μύκητες και τα παράσιτα να αναπαραχθούν.
- Προστατεύει το σύνολο του πεπτικού συστήματος του ζώου.
- Μειώνει την διάρροια, την εντερίτιδα και άλλες γαστρεντερικές παθήσεις.
- Βοηθά στην καλύτερη πέψη και την απορρόφηση των θρεπτικών ουσιών.
- Αξιοποιεί καλύτερα το φώσφορο.
- Βελτιώνει την ανάπτυξη των οστών.
- Μειώνει την ανάγκη για αντιβιοτικά και φάρμακα.

### **Μείωση οσμών σε κτηνοτροφικές και πτηνοτροφικές μονάδες**

Ο ζεόλιθος παρέχει υγιή και οικονομική λύση στην καταπολέμηση των οσμών και τον έλεγχο της υγρασίας σε αχυρώνες, στάβλους, πτηνοτροφικές και κτηνοτροφικές μονάδες, στην άμμο που χρησιμοποιείται για τις γάτες, στο υπόστρωμα από ροκανίδια σε κουνέλια, χαμστεράκια αλλά και στα κλουβιά πτηνών. Είναι ακίνδυνο, μη διαβρωτικό, μη τοξικό και 100% φυσικό.

- Μειώνει την μυρωδιά της αμμωνίας στις στρωμένες και δημιουργεί πιο υγιές περιβάλλον.
- Μειώνει την αμμωνία, το υδρόθειο, το διοξείδιο του άνθρακα και τα άλλα αέρια θερμοκηπίου.
- Βελτιώνει την ποιότητα του αέρα.
- Μειώνει τις μύγες.
- Μειώνει την μόλυνση των υπογείων υδάτων.

Η αμμωνία όταν εισπνέεται μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στο αναπνευστικό σύστημα τόσο των ζώων όσο και των ανθρώπων. Ακόμη και οι χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν ή επιβαρύνουν τους μηχανισμούς στήριξης αναπνοής.

Οι ιδιότητες που αποκτά ο φυσικός ζεόλιθος με τη χημική τροποποίηση του του επιφανειακού του φορτίου το καθιστούν ένα υλικό που παρουσιάζει σημαντικές ικανότητες να απομακρύνει ανιόντα από το νερό άρδευσης και ύδρευσης από άλλα υδατικά συστήματα καθώς και από το εδαφικό διάλυμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως λίπασμα αργής απελευθέρωσης N σε περιοχές και καλλιέργειες που χρειάζονται αζωτούχος λίπανση χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος της ταχείας έκπλυσης των νιτρικών (<http-5>).

### **1.6 ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Σκοπός της εργασίας ήταν να δοκιμάσουμε πιθανές μεθόδους μείωσης διαθεσιμότητας Cr(VI) ώστε να διαπιστώσουμε ποια είναι η καλύτερη. Οι μέθοδοι που δοκιμάστηκαν ήταν οι εξής (α) Προσθήκη οργανικής ουσίας (ως κοπριά) για αναγωγή σε Cr(III), (β) «Γήρανση» εδάφους (δοκιμή συμπεριφοράς Cr(VI) σε έδαφος που επιμολύνθηκε 1 χρόνο πριν), (γ) Δέσμευση Cr(VI) σε ζεόλιθο (με φυσική παγίδευση) και (δ) καλλιέργεια σταμναγκαθιού, το οποίο είναι ανθεκτικό.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Το πειραματικό στάδιο της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο θερμοκήπιο Εντομολογίας του πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το πείραμα διήρκεσε 60 ημέρες (17-3-2014 έως 15-5-2014). Οι ενέργειες που πραγματοποιήθηκαν ήταν η εγκατάσταση του πειράματος, λίπανση, πότισμα, μόλυνση με Cr(VI), μέτρηση Cr(VI) στο έδαφος καθώς και στο φυτικό μέρος. Τέλος έγινε μέτρηση του pH και της οργανικής ουσίας του εδάφους.

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εγκατάσταση της καλλιέργειας ήταν:

- 25 γλάστρες πλαστικές των 2 λίτρων
- Έδαφος (Λάρισα, όχθες Πηνειού)
- 2 πλαστικές λεκάνες των 20 λίτρων
- 25 σπορόφυτα σταμναγκαθιού,
- Ζεόλιθος
- Κοπριά
- Έδαφος (Λάρισα, όχθες Πηνειού) μολυσμένο με Cr(VI) πριν ένα έτος.

Δημιουργήθηκαν 5 μεταχειρίσεις:

- C: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς καμία ενέργεια)
  - M: Έδαφος με 1% w/w κοπριά με 100mg μολυσμένο με Cr(VI)  $\text{kg}^{-1}$ .
  - S: Έδαφος χωρίς καμία ενέργεια μολυσμένο με Cr(VI)  $\text{kg}^{-1}$ .
  - Z: Έδαφος με 1% w/w ζεόλιθο μολυσμένο με Cr(VI)  $\text{kg}^{-1}$ .
  - AS: Έδαφος μολυσμένο με Cr(VI) ένα χρόνο πριν την έναρξη του προγράμματος.
- 
- Κάθε μεταχείριση είχε 5 γλάστρες. Για την μεταχείριση C και S το μόνο που χρειάστηκε αρχικά να γίνει ήταν η τοποθέτηση εδάφους στις γλάστρες. Στις μεταχειρίσεις M & Z έχουμε τοποθέτηση εδάφους αναμιγμένο με κοπριά και

ζεόλιθο αντίστοιχα, ενώ στην AS τοποθετήσαμε έδαφος μολυσμένο με Cr(VI) πριν ένα έτος. Ακολούθησε η σπορά των σποροφύτων σταμναγκαθιού.

## 2.2 ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	Έδαφος (kg)	Άζωτο (mL)*	Φώσφορος(mL)**	Cr(VI)(mL)***
C	2	30	30	-
M	2	30	30	30
S	2	30	30	30
Z	2	30	30	30
AS	2	30	30	-

\* 100 g νιτρικής αμμωνίας σε 2 L νερού = 16,75 g N L<sup>-1</sup> = 0,5025 g N/30 mL = 502 mg N/γλάστρα = 251 mg N kg<sup>-1</sup> έδαφος = 50 kg N/στρ (υπολογίζοντας 200 kg έδαφος/στρεμ., ίσο με 15 cm βάθος και φαινομενικό ειδικό βάρος = 1,33 g cm<sup>-3</sup>)

\*\* 20 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/2 L = 2,28 g PL<sup>-1</sup> = 68,4 mg P/γλάστρα = 34,2 mg P kg<sup>-1</sup> εδάφους = 6,84 kg P/στρ = 15,7 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/στρ (ή ΛΜΦ)

\*\*\* 75 mg Cr (VI) kg<sup>-1</sup> εδάφους = 150 Cr(VI) / γλάστρα = 288 mg CrO<sub>3</sub> /γλάστρα = 4,3 g CrO<sub>3</sub> σε 15 γλάστρες με 30 mL/ γλάστρα (3 δόσεις των 10 mL κάθε 4-5 μέρες) = 4.78 g CrO<sub>3</sub> σε 500 mL = 14.06 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> σε 500 mL

## 2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

### Cr(VI)

Μετά τη συγκομιδή (15/5/2014), ελήφθησαν δείγματα εδάφους. Έγινε εκχύλιση και ανάλυση για το Cr (III) με CaCl<sub>2</sub>-DTPA και το Cr (VI) με 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Το Cr (III) αναλύθηκε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS), ενώ το Cr (VI) χρωματομετρικά με dithenyl - καρβαζίδιο σε ένα φασματοφωτόμετρο στα 420 nm. Επίσης συλλέχτηκε η εναέρια βιομάζα. Έγινε ξήρανση στο φούρνο μέχρι να μην υπάρχει περαιτέρω απώλεια βάρους. Ακολούθησε αποτέφρωση και εκχύλιση με 20 mL 20% HCl. Έτσι έγινε η ανάλυση για το Cr (III) και Cr (VI). Στα φυτικά εκχυλίσματα χρησιμοποιήσαμε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό Cr (III) και Cr (VI) και ο προσδιορισμός του Cr (VI) έγινε χρωματομετρικά σε φασματοφωτόμετρο. Η διαφορά των δύο αυτών ενεργειών μας έδωσε

την συγκέντρωση του Cr (III). Για να δούμε την στατιστική σημασία των δεδομένων έγινε ανάλυση με one-way-ANOVA και χρήση IBM SPSS Statistics v.21.0 για Windows (IBM Corp.).

## pH

Για την μέτρηση του pH ζυγίσαμε 10 g εδάφους περίπου και τα τοποθετήσαμε σε μπουκαλάκια τύπου falcon των 50 mL. Έπειτα προστέθηκαν 25 mL απιονισμένου νερού. Τα δείγματα ανακινούνται για 10 λεπτά. Έπειτα αφέθηκαν σε ηρεμία για 30 λεπτά. Η μέτρηση του pH γίνεται με ηλεκτρονικό πεχάμετρο. Στο πεχάμετρο έγινε ρύθμιση με ρυθμιστικά διαλύματα pH 7 και pH 4. Κατά την μέτρηση δειγμάτων γίνεται έλεγχος του ηλεκτροδίου κάθε 20 δείγματα με ρυθμιστικό διάλυμα (buffer solution) με pH 7 και έπειτα επαναρυθμίζεται αν υπάρχει σημαντική αλλαγή στην ένδειξη του οργάνου. Η μέτρηση γίνεται με απλή εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο διάλυμα

## Οργανική ουσία

### Υλικά και αντιδραστήρια

- Διάλυμα 0,166 M  $K_2Cr_2O_7$ : Διαλύουμε 49,04g ξηρού  $K_2Cr_2O_7$  σε 1L  $H_2O$ .
- Διάλυμα 0,5 M  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ : Διαλύουμε 140g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  σε περίπου 500 mL  $H_2O$  και προστίθενται 15 mL πυκνού  $H_2SO_4$ . Όταν το διάλυμα ψυχθεί συμπληρώνουμε μέχρι όγκου 1 L με  $H_2O$ .
- Πυκνό  $H_3PO_4$
- Πυκνό  $H_2SO_4$
- Δείκτης διφαινυλαμίνης: Διαλύουμε 0,5g διφαινυλαμίνης (bariumdiphenylaminesulfonate) σε 20mL  $H_2O$  και 100mL πυκνού  $H_2SO_4$ .
- Ποτήρι ζέσεως 50 mL
- Προχοΐδα 50 mL
- Κωνική φιάλη 500 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100 mL

Ζυγίζουμε 0,5 g εδάφους (περίπου, αλλά ακριβώς καταγεγραμμένα) σε ποτήρι ζέσεως 50 mL. Προσθέτουμε 10 mL 0,166 M  $K_2Cr_2O_7$  και 10 mL πυκνό  $H_2SO_4$ . Αφήνουμε για 30 min ώστε να γίνει η οξείδωση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Κατόπιν διηθούμε το αιώρημα

μέσα από γρήγορο διηθητικό χαρτί σε κωνική φιάλη των 500 mL με τη βοήθεια 200 mL H<sub>2</sub>O (τα μετράμε σε ογκομετρικό κύλινδρο 100 mL που έχουμε μπροστά μας). Όταν ολοκληρωθεί η διήθηση προσθέτουμε 10 mL πυκνού H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> στο διαυγές διήθημα. Λίγο πριν την ογκομέτρηση προσθέτουμε 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης στην κωνική. Κατόπιν ογκομετρούμε το διχρωμικό κάλιο που περίσσειψε από την οξείδωση της οργανικής ουσίας με διάλυμα 0,5 M FeSO<sub>4</sub> που περιέχεται στην προχοΐδα. Το αρχικό χρώμα είναι σκούρο καφέ. Λίγο πριν το τέλος της ογκομέτρησης γίνεται έντονο βαθύ μπλε και μερικές σταγόνες μετά γίνεται πράσινο, το οποίο είναι και το τελικό χρώμα. Όλη η διαδικασία πρέπει να γίνει και σε ένα «λευκό» δείγμα, δηλαδή σε ένα δείγμα που περιέχει όλα τα άλλα εκτός από έδαφος. Ο λόγος είναι ότι στο διάλυμα του θεικού σιδήρου ο Fe<sup>II</sup> οξειδώνεται βαθμιαία σε Fe<sup>III</sup> με την επαφή του διαλύματος με τον αέρα, και άρα έτσι «μειώνεται» η συγκέντρωσή του. Άρα την συγκέντρωσή του θα πρέπει σε κάθε φουρνιά ανάλυσης της οργανικής ουσίας να την ελέγχουμε κάνοντας αυτήν την τιτλοδότηση με το «λευκό» δείγμα.

Υπολογισμοί αποτελεσμάτων:

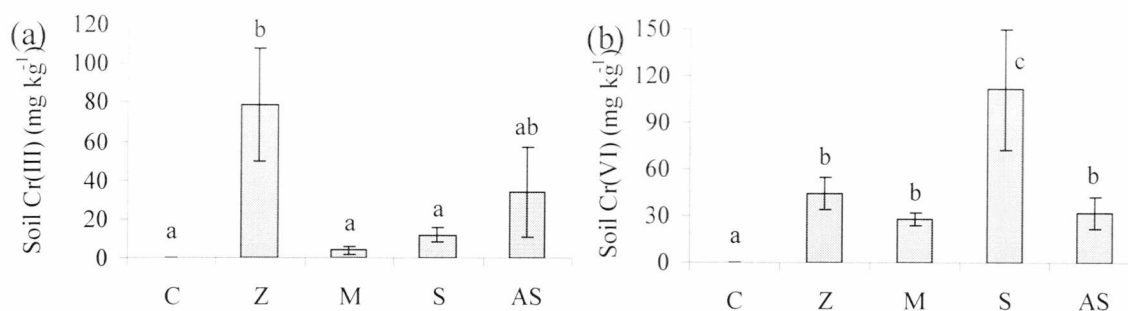
Ο τελικός τύπος υπολογισμού του οργανικού άνθρακα (OC) είναι ο εξής:  $OC, \% = 0,195 \cdot (B - A) / \Gamma$ , και η οργανική ουσία,  $OM = OC / 0,58$ , γιατί θεωρούμε ότι ο C αποτελεί το 58% της οργανικής ουσίας

A= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του άγνωστου δείγματος

B= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του «λευκού» δείγματος

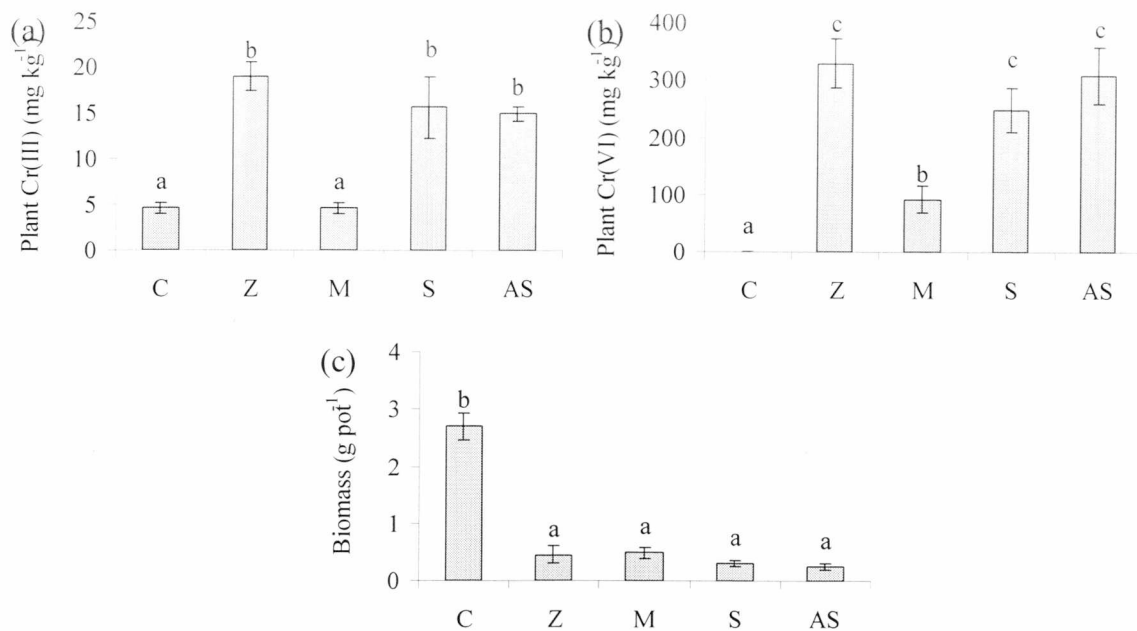
Γ= τα g του εδάφους που ζυγίσαμε στην αρχή.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΗΤΗΣΗ



Σχ. 1. Συγκεντρώσεις στο έδαφος του (α) Cr(III) και (β) Cr(VI). Στον άξονα x, C=μάρτυρας, Z=ζεόλιθος, M=κοπριά, S=έδαφος με Cr(VI) χωρίς άλλες προσθήκες, AS=παλαιωμένο έδαφος.

Αν και δεν βρήκαμε καμία συγκέντρωση Cr(VI) και Cr(III) στο μη τροποποιημένο έδαφος, η προσθήκη του μετάλλου είχε ως αποτέλεσμα μια στατιστικά σημαντική αύξηση Cr(III) στο έδαφος. Αυτή η αύξηση ήταν στατιστικά σημαντική για τη μεταχείριση Z (Σχ. 1α). Από την άλλη πλευρά, το Cr(VI) αυξήθηκε στατιστικά σημαντικά σε σύγκριση με τον έλεγχο σε όλες τις προστιθέμενες με Cr(VI) μεταχειρίσεις, με την μεταχείριση S να έχει σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τις Z, M, και AS (Σχ. 1β). Λαμβάνοντας υπόψη ότι προσθέσαμε μόνο Cr(VI) σε ποσοστό 100 mg Cr(VI) kg<sup>-1</sup> εδάφους, όλες οι συγκεντρώσεις Cr(III) που βρήκαμε ήταν το αποτέλεσμα της μείωσης της προστιθέμενης συγκέντρωσης Cr(VI).



Σχ. 2. Οι συγκεντρώσεις στο φυτό (α) Cr(III) και (β) Cr(VI), καθώς και (γ) εναέρια βιομάζα. Στον άξονα x, C=μάρτυρας, Z=ζεόλιθος, M=κοπριά, S=έδαφος με Cr(VI) χωρίς άλλες προσθήκες, AS=παλαιωμένο έδαφος.

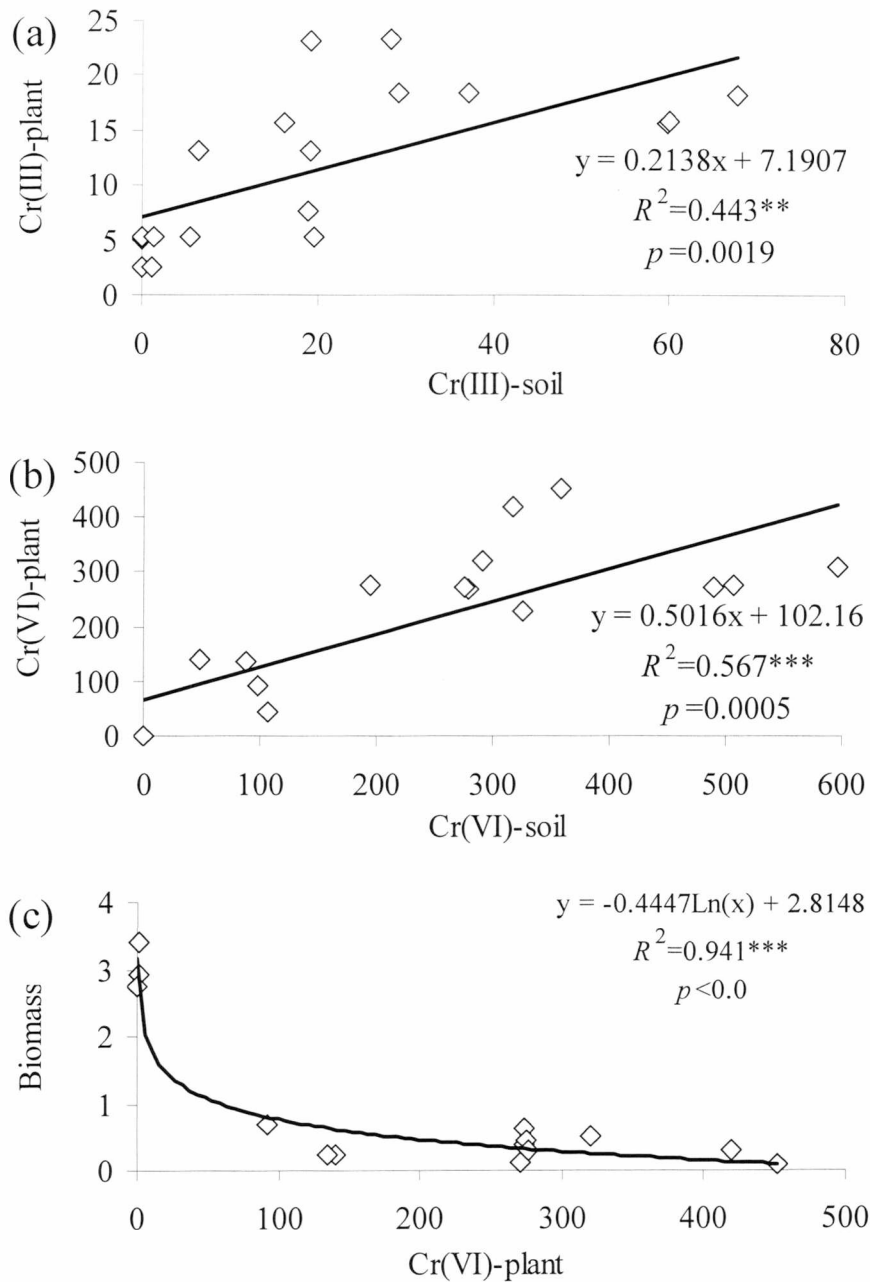
Στη μεταχείριση Z φαίνεται να έχουν προκαλέσει μεγαλύτερη μείωση Cr από το σθένος VI στο σθένος III σε σχέση με τις άλλες μεταχειρίσεις. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με το πορώδες του ζεόλιθου. Είναι πιθανό ότι το διαμορφωμένο Cr(III) στη μεταχείριση Z παγιδεύτηκε εντός των πόρων του ζεόλιθου και απελευθερώνεται αργά, έτσι ώστε να προστατεύεται η πρόσληψή του από το φυτό. Από την άλλη πλευρά, η συγκέντρωση Cr (VI) στην μεταχείριση S ήταν παρόμοια με εκείνη που προστέθηκε αρχικά, υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει μείωση σε Cr(III) (σε αντίθεση με τα ευρήματα από τους Xiao et al., (2013). Φαίνεται επίσης ότι οι τροποποιήσεις του ζεόλιθου και της κοπριάς μαζί με τη γήρανση προκάλεσαν τη μείωση του Cr(VI) στις Z, M, και AS μεταχειρίσεις, αντίστοιχα. Στις μεταχειρίσεις όπου δοκιμάσαμε τις τρεις τεχνικές μετριασμού, τα Cr(VI) επίπεδα ήταν παρόμοια και χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αν και τα χαμηλά επίπεδα Cr(VI) στις μεταχειρίσεις M και AS δεν ήταν απροσδόκητα, είναι ενδιαφέρον ότι ακόμη και στην μεταχείριση Z η συγκέντρωση Cr(VI) ήταν συγκριτικά χαμηλή. Η προσθήκη ζεόλιθου φαίνεται να έχει προκαλέσει την αναγωγή σε Cr(III) και τη μείωση του Cr(VI) στο έδαφος.



Στο φυτό, το Cr(III) ανιχνεύθηκε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ( $<5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), και τα επίπεδα στο C είχαν μη στατιστικά σημαντικές διαφορές με αυτά της M. Οι άλλες 3 μεταχειρίσεις (Z, A και AS) είχαν στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(III), αλλά ήταν παρόμοιες μεταξύ τους (Σχ. 2α). Η συγκέντρωση του Cr (VI) ήταν μηδέν στη μεταχείριση C μεταξύ των προστιθέμενων μεταχειρίσεων με Cr(VI), η μεταχείριση M είχε στατιστικά σημαντικά μικρότερη συγκέντρωση σε σύγκριση με τους άλλους, ενώ οι Z, S, και AS δεν είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους (Σχ. 2β). Αυτό δείχνει ότι σε όλες τις προστιθέμενες με Cr(VI) μεταχειρίσεις, η πρόσληψη ήταν παρόμοια μεταξύ των μεταχειρίσεων, παρά τις διαφορές στην συγκέντρωση Cr(III) στο έδαφος. Εξαίρεση ήταν η μεταχείριση M, η οποία ήταν χαμηλότερη. Ομοίως, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης Cr(VI) του εδάφους, η πρόσληψη από το φυτό ήταν σημαντική σε Z και AS, παρόμοια με εκείνη στο S. Αυτό σημαίνει ότι η εγκατάσταση ζεόλιθου και η γήρανση του εδάφους μείωσαν ελάχιστα την πρόσληψη Cr(VI) σε σύγκριση με το απροστάτευτο χώμα (μεταχείριση S). Τα αποτελέσματά μας, εάν ληφθούν υπόψη τα δεδομένα του εδάφους και των φυτών, δείχνουν ότι ο ζεόλιθος ενίσχυσε την εξέλιξη του Cr(III) (όπως υποδεικνύεται στο (Σχ. 1α), αλλά δεν μπορούσε να δεσμεύει το υπόλοιπο Cr(VI), το οποίο απορροφάται εύκολα από τον φυτό. Από την άλλη πλευρά, η γήρανση του εδάφους είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του Cr(VI) στο έδαφος (Σχ 1β.), αλλά φαίνεται ότι το υπόλοιπο Cr(VI) ήταν ακόμη υψηλής διαθεσιμότητας για τα φυτά και επαρκή για να συσσωρευτεί σε υψηλές συγκεντρώσεις από αυτά (Molla et al., 2012). Η μεταχείριση που είχε την καλύτερη απόδοση στη μείωση της πρόσληψης των φυτών ήταν η M. Στο φυτό της M η συγκέντρωση Cr(VI) ήταν η χαμηλότερη, με εξαίρεση την C, όπως και στο έδαφος (αν και στο έδαφος, η διαφορά του M σύγκριση Z και AS δεν ήταν σημαντική). Η κοπριά φαίνεται να έχει επηρεάσει το Cr(VI) με έναν θετικό τρόπο. Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί που μπορεί να έχουν συμβεί: (α) η επιταχυνόμενη μείωση του προστιθέμενου Cr(VI) σε Cr(III), και (β) ο σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλοκών μπορεί να απορροφηθεί από το φυτό. Αν ο πρώτος μηχανισμός ήταν κυρίαρχη, η συγκέντρωση Cr(III) στο χώμα της μεταχείρισης M πρέπει να είναι υψηλότερη από ό, τι στις άλλες μεταχειρίσεις. Εναλλακτικά, η αναλογία του Cr(III) / Cr(VI) θα πρέπει να είναι υψηλότερη στην M σε σύγκριση με τις άλλες μεταχειρίσεις, επειδή μεγαλύτερη αναλογία θα έδειχνε υψηλότερη εξέλιξη του Cr(III) σε σύγκριση με Cr(VI) στο έδαφος. Ωστόσο, η αναλογία Cr(III) / Cr(VI) ήταν παρόμοια στις μεταχειρίσεις (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Έτσι, η πιθανή αιτία είναι ο μηχανισμός (β). Αν τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα, είναι επαρκώς υψηλού μοριακού βάρους, δεν είναι ικανά να απορροφηθούν από το φυτό, και αυτό προκαλεί μείωση της πρόσληψης του Cr(VI). Πράγματι τα εν λόγω

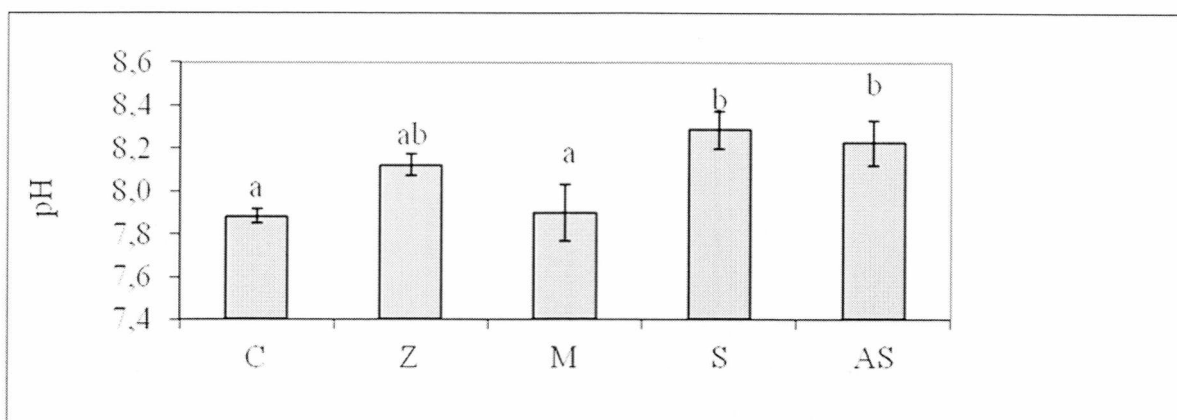
σύμπλοκα. έχει αναφερθεί, ότι αυξάνουν σε εδάφη όπου έχει προστεθεί Cr(VI) και οργανική ύλη (Rendina et al., 2011).

Η ξηρή φυτική βιομάζα υποδεικνύει επαγόμενη τοξικότητα Cr(VI) (Σχ 2c): Σε όλες τις μεταχειρίσεις το βάρος του φυτού μειώθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τον έλεγχο. Επιπλέον, δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ Z, M, S, και AS.



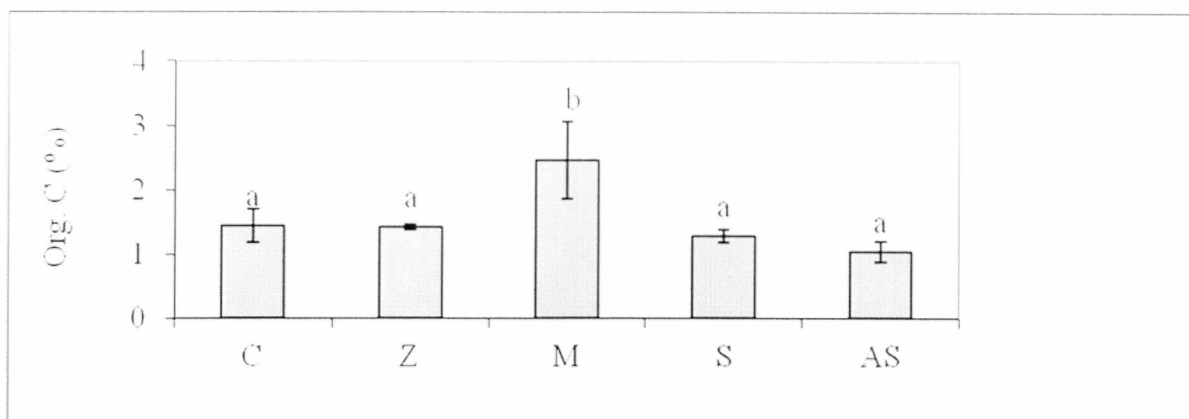
Σχ. 3. Αναλύσεις συσχέτισης: (a) Cr(III) στο φυτό και Cr(III) στο έδαφος, (b) Cr(VI) στο φυτό και Cr(VI) στο έδαφος και (c) βιομάζας και Cr(VI) στο φυτό.

Για να διερευνηθούν περαιτέρω οι διάφορες επιδράσεις του προστιθέμενου Cr(VI) στο έδαφος, πραγματοποιήσαμε αναλύσεις συσχέτισης. Όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση Cr(III) του εδάφους συσχετίστηκε σημαντικά με αυτήν του φυτού (Σχ. 3α), όπως και αυτή του Cr(VI) (Σχ. 3β). Η ανάλυση συσχέτισης επιβεβαίωσε την αρνητική επίδραση της προσθήκης Cr(VI) στη βιομάζα των φυτών: έδειξε ότι η προσθήκη Cr(VI) μείωσε σημαντικά τη βιομάζα των φυτών.



Σχ. 4. pH εδαφών. Στον άξονα x, C=μάρτυρας, Z=ζεόλιθος, M=κοπριά, S=έδαφος με Cr(VI) χωρίς άλλες προσθήκες, AS=παλαιωμένο έδαφος.

Παρατηρούμε ότι η τιμή του pH ανεβαίνει σε σχέση με τον μάρτυρα στις μεταχειρίσεις XM και Π με στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ στην μεταχείριση Z ναι μεν ανεβαίνει άλλα χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά. Από την άλλη πλευρά στην μεταχείριση Κ φαίνεται πως η κοπριά έχει κρατήσει την τιμή του pH σταθερή. Επίσης άξιο αναφοράς είναι πως η τιμή του pH αυξήθηκε στις μεταχειρίσεις Z, XM και Π, αλλά με μη στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.



Σχ. 5. Οργανικός άνθρακας. Στον άξονα x, C=μάρτυρας, Z=ζεόλιθος, M=κοπριά, S=έδαφος με Cr(VI) χωρίς άλλες προσθήκες, AS=παλαιωμένο έδαφος.

Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα δεν έχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων M, Z, XM και Π, ενώ στη μεταχείριση K αυξάνεται στατιστικά σημαντικά σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αυτό είναι απόλυτα λογικό από τη στιγμή που στη μεταχείριση K υπάρχει κοπριά.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Με την προσθήκη Cr(VI) στο έδαφος, τα επίπεδα του αυξήθηκαν και στο φυτό και στο έδαφος.
- Το φυτό έδειξε συμπτώματα τοξικότητας στις μεταχειρίσεις που προστέθηκε Cr(VI).
- Η χρήση του ζεόλιθου και της κοπριάς καθώς και η γήρανση προκάλεσαν την μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI).
- Το σταμναγκάθι δεν είναι ανθεκτικό γιατί φάνηκαν σημάδια τοξικότητας, όπως παρατηρήθηκε σε όλες τις μεταχειρίσεις όπου προστέθηκε Cr(VI).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική βιβλιογραφία

1. Δρακόπουλος, Β. 2012. Διερεύνηση των Τεχνικών Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου από τα Υδατικά Διαλύματα. Διπλωματική Εργασία Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθήνας.
2. Καρτσωνάκη, Μ. 2006. Επίδραση της Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος Ανάλογα με τον Τρόπο Εφαρμογής Οργανικών Υλικών. Πτυχιακή Διατριβή ΤΕΙ Ηρακλείου.
3. Μαντζώρου, Α. 2007. Η Λίπανση στη Βιολογική Γεωργία. Πτυχιακή Εργασία ΤΕΙ Ηρακλείου.
4. Πουρνάρας, Α. 2011. Μελέτη της επίδρασης της απόστασης φύτευσης στην ανάπτυξη και παραγωγή σταμναγκαθίου (*Cichorium spinosum* L.). Πτυχιακή Εργασία ΤΕΙ Καλαμάτας.

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία:

1. Al-Khattaf, S., Ali, S., Aitani, A., Žilková, N., Kubička D., Čejka J. 2014. Recent advances in reactions of alkylbenzenes over novel zeolites: The effects of zeolite structure and morphology. *Catal. Rev.* 56, 333-402.
2. Ali, H., Khan, E., Sajad, M. 2013. Phytoremediation of heavy metals and applications. *Chemosphere* 91, 869-881.
3. Dhala, B., Thatoib, H., Dasc, N., Pandey, B. 2013. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 250–251, 272–291.

4. Martin-Kleiner, I., Flegar-Mestric, Z., Zadro, R., Breljak, D., Stanovic Janda, S., Stojkovic, R., Marusic, M., Boranic, M. 2001. The effect of the zeolite clinoptilolite on serum chemistry and hematopoiesis in mice. *Food Chem.Toxicol.* 39, 717-727.
5. Molla, K., Dimirkou, A., Antoniadis, V. 2012. hexavalent chromium dynamics and uptake in manure-added soil. *Water Air Soil Pollut.* 223, 6059-6067.
6. Mutlu, E., Aydın, S., Demir, T., Yanık, T. 2016. Effect of zeolite and copper sulfate, administered alone and in combination on the biochemical components of blood serum of common carp, *Cyprinus carpio*. *Pak. J. Zool.* 48, 1857-1863.
7. Rehakova, M., Cuvanova, S., Dzivak, M., Rimar, J., Gavalova, Z. 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Cur. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8, 397–404.
8. Rendina, A., Barros, M.J., De Iorio, A.F. 2011. Changes in the speciation, partitioning and phytoavailability of chromium induced by organic soil amendments. *Chem. Spec. Bioavailab.* 23, 53-60.
9. Sharma, Y., Uma, Srivastava, V., Srivastava, J., Mahto, M. 2007. Reclamation of Cr(VI) rich water and wastewater by wollastonite. *Chem. Engin. J.* 127, 151–156.
10. Xiao, W., Yang, X., He, Z., Rafiq, M.T., Hou, D., Li, T. 2013. Model for evaluation of the phytoavailability of chromium (Cr) to rice (*Oryza sativa* L.) in representative Chinese soils. *J. Agr. Food Chem.* 61, 2925-2932.

Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο:

1. <http://www.iatronet.gr/yegeia/perivallon-yegeia/article/16752/kindynos-apo-varea-metalla.html>
2. <https://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>

3. <http://www.aegeaskek.gr/eco-agro/pdf/enotita3.pdf>
4. [http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy\\_page10\\_tektosi](http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10_tektosi)
5. [http://www.politimigi.gr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1412:zeolithos&catid=216:idiotites-lithon-a-o&Itemid=517&lang=el](http://www.politimigi.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=1412:zeolithos&catid=216:idiotites-lithon-a-o&Itemid=517&lang=el)



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000136794