

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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*«Επίδραση ζεόλιθου και κοπριάς στην καλλιέργεια
κρίταμου (*Crithmum maritimum*) σε έδαφος
ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα»*



ΠΑΤΕΡΑΚΗ ΗΡΩ

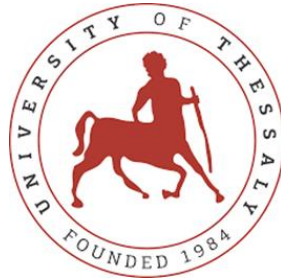
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

**ΒΟΛΟΣ
2022**

«Επίδραση ζεόλιθου και κοπριάς στην καλλιέργεια κρίταμου (*Crithmum maritimum*) σε έδαφος ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα».

«The effect of zeolite and farmyard manure in the cultivation of *Crithmum maritimum* in a soil contaminated with heavy metals».

Ηρώ Πατεράκη



Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Αντωνιάδης Βασίλειος, (Επιβλέπων), Αναπληρωτής Καθηγητής
Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και
Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πετρόπουλος Σπυρίδων, (Μέλος), Αναπληρωτής Καθηγητής Λαχανοκομίας,
Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Καρκάνης Ανέστης, (Μέλος), Επίκουρος Καθηγητής Ζιζανιολογίας, Τμήμα
Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Βεβαιώνω ότι είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε σύμφωνα με τον Κανονισμό Εκπόνησης Πτυχιακής Εργασίας του ΤΓΦΠΑΠ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέπων Καθηγητή μου Κ. Αντωνιάδη Βασίλειο, Αναπληρωτή Καθηγητή Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για τον χρόνο, την βοήθεια, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη του, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και της συγγραφής της εργασίας. Οι επιστημονική και ηθική του υποστήριξη συνέβαλαν καθοριστικά στη συγγραφή μιας άρτιας εργασίας.

Οφείλω πολλές ευχαριστίες και στον Θαλασσινό Γεώργιο, υποψήφιο διδάκτορα Εδαφολογίας στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, για τον χρόνο και τη πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τον χειρισμό του εργαστηριακού εξοπλισμού για την εκπόνηση των αναλύσεων του πειράματος.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην οικογένεια, τις φίλες και τον σύντροφο μου οι οποίοι μοιράστηκαν τις χαρές, τον ενθουσιασμό αλλά και τις αγωνίες μου που επιφύλασσε η διαδικασία περάτωσης της πτυχιακής μου εργασίας, καθώς και την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Καταληκτικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, που μου μετέφεραν κάποιες από τις γνώσεις και ιδεολογίες τους, τα οποία με διαμόρφωσαν ως μελλοντική επιστήμονα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξημένη ρύπανση των σύγχρονων εδαφών, ώθησε τους επιστήμονες να ανακαλύψουν φυτά τα οποία δρουν ως συσσωρευτές και εφαρμόζονται στη τεχνική της φυτοαποκατάστασης ή φυτοεξυγείανσης. Το κρίταμο (*Crithmum maritimum*), ένα αλόφυτο με υψηλή αντοχή στις αβιοτικές καταπονήσεις και με έντονη παρουσία στη Μεσόγειο, μελετήθηκε σε ρυπασμένο έδαφος από τη βιομηχανική περιοχή του Λαυρίου. Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης ζεόλιθου και κοπριάς στην ανάπτυξη του παραπάνω φυτού σε έδαφος ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα ώστε να μελετηθεί πως δρα σε αυτό, ο χαλκός, το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα σε γλάστρες με τρεις μεταχειρίσεις: η πρώτη χωρίς προσθήκες (μάρτυρας), η δεύτερη με προσθήκη 50 gr ζεόλιθου κι η τρίτη με προσθήκη 50 gr κοπριάς. Κάθε μεταχείριση αντιστοιχούσε σε 15 επαναλήψεις. Έγιναν μετρήσεις των χαρακτηριστικών ανάπτυξης των φυτών για κάθε μεταχείριση (νωπό και ξηρό βάρος φύλλων και βλαστών). Η ανάλυση της μέτρησης των διαθέσιμων εδαφικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων έγινε με τη μέθοδο DTPA. Για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων στο φυτικό ιστό του κρίταμου επιλέχθηκε η μέθοδος της εκχύλισης με 20% HCl. Επίσης, υπολογίστηκε η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από το φυτό και προσδιορίστηκε ο δείκτης BAI ή συντελεστής μεταφοράς TC (Transfer coefficient) ως ένδειξη της ταχύτητας μετακίνησης του μετάλλου από το έδαφος στο φυτό. Καταληκτικά, η προσθήκη ζεόλιθου και κοπριάς δεν αύξησαν τη φυτομάζα του κρίταμου ίσως λόγω του γενότυπου του φυτού, ενώ ο χαλκός παρουσίασε τον μεγαλύτερο δείκτη BAI, δηλαδή τη μεγαλύτερη κινητικότητα κατά τη μεταφορά από το έδαφος στο φυτό. Ο ζεόλιθος πράγματι επίδρασε θετικά στη μείωση κάποιων βαρέων μετάλλων στο φυτό. Το κρίταμο ενώ αποδείχθηκε ανθεκτικό στη τοξικότητα του Cd, Cu, Pb και Zn, δεν είναι κατάλληλο για την εφαρμογή σε πρόγραμμα φυτοαποκατάστασης, καθώς απαιτεί χιλιάδες χρόνια για να αποδώσει.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	2
1.1.1	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	2
1.1.2	ΧΡΗΣΕΙΣ	2
1.1.3	ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	4
1.1.4	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟ ΦΥΤΟ	5
1.1.5	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	8
1.1.6	ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ	10
1.1.7	ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	11
1.2	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ – ΚΟΠΡΙΑ	12
1.2.1	ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ	12
1.2.2	ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ	15
1.2.3	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ	17
1.3	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	17
1.3.1	ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	17
1.3.2	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΕΙΑ	18
1.3.3	ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	19
1.3.4	ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ	20
1.4	ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΡΙΤΑΜΟΥ	21
1.4.1	ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ	21
1.4.2	ΒΟΤΑΝΙΚΑ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ, ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ:	21
1.4.3	ΧΡΗΣΕΙΣ, ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ	22
1.5	ΚΕΝΑ ΣΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	24
2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	25
2.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ	25
2.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	26
2.3	ΦΥΤΟ	26
2.4	ΕΔΑΦΟΣ	27
2.5	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	28
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	29
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	55
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	56
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	62

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» (**BM**) αναφέρεται σε μέταλλα ή μεταλλοειδή με ατομική πυκνότητα πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του νερού. Έχουν δηλαδή ατομικό αριθμό παραπάνω από 20 και πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm³. Τα συνήθη βαρέα μέταλλα που απαντώνται στο περιβάλλον περιλαμβάνουν το κάδμιο (Cd), τον μόλυβδο (Pb), το νικέλιο (Ni), τον άργυρο (Ag), τον ψευδάργυρο (Zn), το κοβάλτιο (Co), το χρώμιο (Cr), τον σίδηρο (Fe), το αρσενικό (As), και τον υδράργυρο (Hg). Η ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό, τον αέρα και το έδαφος είναι επικίνδυνη για όλες τις μορφές ζωής (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της Γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν ή να καταστραφούν. Σε μικρό βαθμό εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού και του αέρα. Ως ιχνοστοιχεία, κάποια βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι αναγκαία για τη εύρυθμη λειτουργία του μεταβολισμού του ανθρώπινου σώματος. Αν όμως υπερβούν τις 'λογικές' συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν δηλητηρίαση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η κατανάλωση μολυσμένου νερού. Τα βαρέα μέταλλα φέρουν κινδύνους λόγω ικανότητας τους να βιοσυσσωρεύονται. Η ιδιότητα τους αυτή υποδηλώνει την αύξηση της συγκέντρωσης τους σε έναν βιολογικό οργανισμό όσο περνάει ο χρόνος, συγκριτικά με τη συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι μη βιοαποδομήσιμα και τα περισσότερα είναι αποδεδειγμένα ως πιθανώς καρκινογόνα. Οι ιδιότητες αυτές, είναι αντίθετες από αυτές των οργανικών ρύπων. Οι χημικές ενώσεις των βαρέων μετάλλων ενσωματώνονται στα έμβια όντα με την πρόσληψή τους και αποτίθενται πιο σύντομα σε σχέση με τη διάσπασή τους ή αποβάλλονται (Yadav, Gupta and Sharma, 2019).

Τα BM χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: απαραίτητα και μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα. Τα απαραίτητα BM είναι αυτά που είναι χρήσιμα για τους έμβιους οργανισμούς ώστε να επιτευχθούν οι στοιχειώδεις λειτουργίες τους, δηλαδή η ανάπτυξη, ο μεταβολισμός και η εξέλιξη διαφορετικών οργάνων. Αυτά τα μέταλλα απαιτούνται συνήθως σε ίχνη σε επίπεδα 10-15 ppm και λέγονται αλλιώς ιχνοστοιχεία. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν μέταλλα όπως το Cd, Pb, Hg, Cr και Al και είναι άχρηστα στα φυτά, ακόμη και σε ίχνη για την λειτουργία του μεταβολισμού τους (Yadav, Gupta and Sharma, 2019).

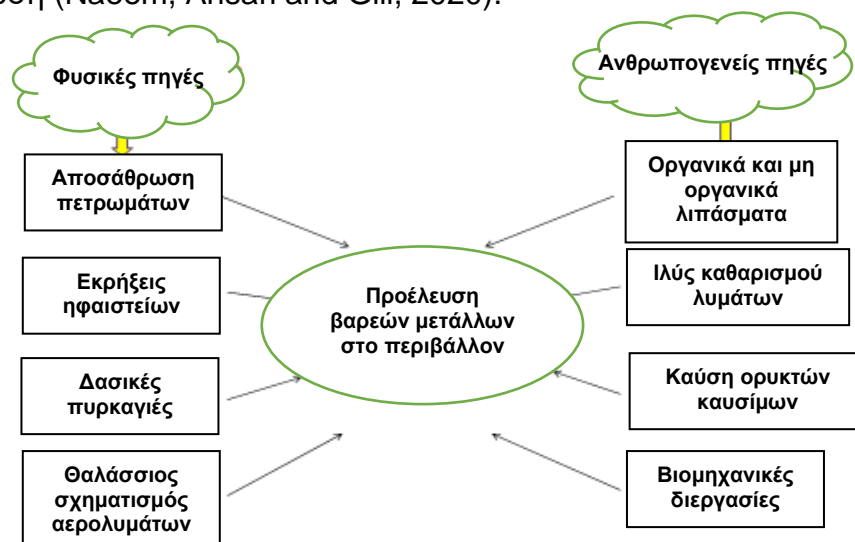
1.1.2 ΧΡΗΣΕΙΣ

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν σε μια παροχή νερού από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα ή ακόμα και από όξινη βροχή, ακολούθως να διασπαστούν στα εδάφη και να απελευθερώσουν βαρέα μέταλλα σε ρέματα, λίμνες, ποτάμια και υπόγεια ύδατα (Yadav, Gupta and Sharma, 2019).

Η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από **χρώμιο** είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, δηλαδή τα γεωργικά απόβλητα, τα εργοστάσια βαφής και χρωστικών, η βυρσοδεψία, η συντήρηση ξύλου, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η μεταλλουργία, η παραγωγή χαρτιού και οι χημικές βιομηχανίες. Αυτές οι δραστηριότητες έχουν οδηγήσει σε εξαιρετικά υψηλές ποσότητες οξειδωμένου χρωμίου στο περιβάλλον. Φυσικές πηγές χρωμίου αποτελούν τα ορυχεία και γεωτρήσεις πετρελαίου και βυρσοδεψία (Naeem, Ansari and Gill, 2020). Μπορεί να βρίσκεται στον αέρα, στα νερά και στο έδαφος συνήθως με τη τρισθενή Cr(III) και εξασθενή Cr(VI) μορφή του και λιγότερο ως Cr(0). Επομένως οι δυο άλλες μορφές του, Cr(0) και Cr(VI), απαντώνται στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος λόγω της ανθρωπίνης δραστηριότητας και της βιομηχανικής ρύπανσης (Πολυζώης, 2016).

Οι κύριες πηγές συσσώρευσης **μόλυβδου** σε χωματερές και στο υδάτινο περιβάλλον είναι τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα, τα καυσαέρια από τα εργοστάσια, η τήξη μεταλλευμάτων, οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης και μπαταριών και τα καυσαέρια από τις βιομηχανίες βενζίνης και τα οχήματα. Βέβαια, η έκθεση στον άνθρωπο στον μόλυβδο γίνεται είτε με την κατανάλωση μολυσμένου νερού είτε με την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων κυρίως από φυτά και κατανάλωση θαλάσσιων προϊόντων.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με **υδράργυρο** προκαλείται κυρίως από βιομηχανική και οικιακή χρήση, δηλαδή λαμπτήρες τόξου υδραργύρου, λαμπτήρες φθορισμού, βαρόμετρα, υδρόμετρα, θερμομέτρα. Χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες ως καταλύτης, ως κράμα σε οδοντιατρικές κλινικές και κατασκευή μπαταριών, σε ηλεκτρικές συσκευές και ρελέ, σε εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, στην παραγωγή χλωροαλκαλίων, στην παραγωγή PVC, στην κατασκευή χαρτιού και χαρτοπολτού και στην εξόρυξη. Ορισμένες πηγές μόλυνσης από υδράργυρο είναι τα βιομηχανικά λύματα, τα γεωργικά απόβλητα, τα ορυχεία, τα αστικά και οικιακά λύματα και η αποτέφρωση (Naeem, Ansari and Gill, 2020).



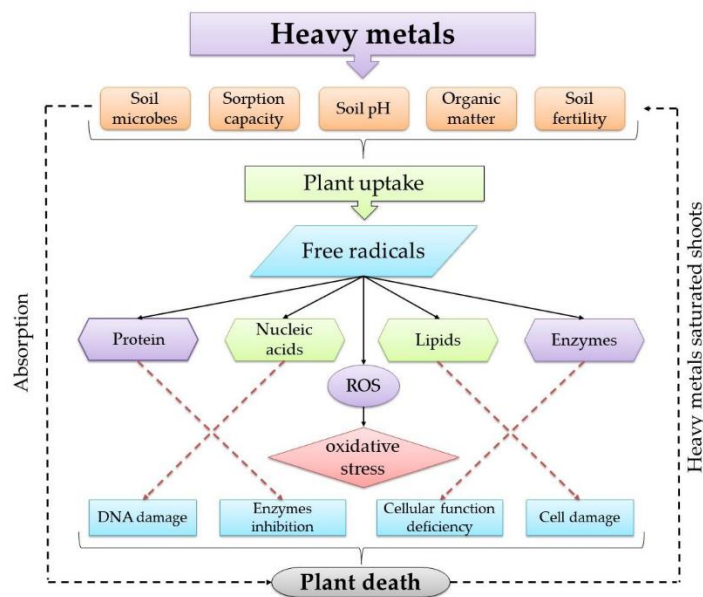
Σχήμα 1: Πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον [Πηγή: (Preet and Sidhu, 2016)]

1.1.3 ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Επιπτώσεις της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στα φυτά και στα ζώα

Αρκετά από τα μέταλλα που βρίσκονται στο έδαφος προέρχονται από έναν βιο-γεω-χημικό κύκλο και έχουν βιολογική σημασία, όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις που χαρακτηρίζεται από αφθονία προκαλούν σημαντικές βλάβες στα ζώα και τον άνθρωπο, στα χερσαία και στα υδάτινα οικοσυστήματα. Στις μορφές με τις οποίες αντιδρούν τα ΒΜ έχουν την ικανότητα να συνενώνονται με τα μακρομόρια του ξενιστή σε επίπεδο κυττάρου και να προκαλούν έντονη κυτταρική βλάβη.

Σε αντίθεση με τα υδάτινα οικοσυστήματα όπου το φυτικό σώμα είναι έχει πλήρη πρόσβαση στα βαρέα μέταλλα και ιόντα, στα χερσαία οικοσυστήματα όσον αφορά τα φυτά, η πρόσληψη γίνεται κυρίως μέσω των ριζών τους. Πρωτεΐνες μεταφοράς, χημικοί παράγοντες που παράγονται στη ριζόσφαιρα καθώς και αλλαγές στο pH που προκαλούνται από τα φυτά, διευκολύνουν τη διαδικασία απορρόφησης των ΒΜ. Για την είσοδο των ΒΜ στο φυτικό σώμα, τα στομάτια, τα φακίδια και οι πληγές μπορούν να αποτελέσουν μέσα. Παράλληλα, εισέρχονται δια μέσου των φύλλων καθώς στις διαφυλλικές τους επιφάνειες μπορούν και συγκεντρώνονται τα σωματίδια τους. Τα ΒΜ τείνουν να σχηματίσουν αντιδραστικές ρίζες οξυγόνου (**ROS** - Reactive Oxygen Species) και ελεύθερες ρίζες με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη οξειδωση και τις αλυσιδωτές αντιδράσεις των ριζών, διασπώντας τελικά κυτταρικά βιομόρια όπως είναι τα νουκλεϊκά οξέα, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες. Τα φυτά αποτελούν ως γνωστόν τη βάση της οικολογικής πυραμίδας (και τροφικής) διότι παράγουν την ύλη του πρωτογενούς τομέα. Επομένως, αν τα βαρέα μέταλλα απορροφηθούν από το φυτικό σώμα, μπορούν και διασχίζουν σταδιακά τα τροφικά επίπεδα στην αλυσίδα. Το πρόβλημα αυτό δεν μπορεί να παραβλεφθεί αν πρόκειται για μη βιοαποδομήσιμα βαρέα μέταλλα, τα οποία δύσκολα μεταβολίζονται από τα φυτά και άρα βιοσυσσωρεύονται (Naeem, Ansari and Gill, 2020).



Σχήμα 2: Μηχανισμός δράσης και σειρά τοξικότητας βαρέων μετάλλων σε έδαφος και φυτό. [Πηγή: (Alengebawy et al., 2021)]

Ο **μόλυβδος** είναι αποδεδειγμένα τοξικός για την ανθρώπινη υγεία για σημαντικό χρονικό διάστημα και σύμφωνα με έρευνες έχει προκαλέσει υπέρογκη ζημιά στο περιβάλλον και στα είδη του. Στα φυτά, ο μόλυβδος σχετίζεται με την αύξηση της απελευθέρωσης ROS που όπως προαναφέρθηκε επιδρά στις βιοχημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται στην υπεροξειδωση των λιπιδίων, προκαλώντας τελικά τη διακοπή της φωτοσυνθετικής διαδικασίας με τη καταστροφή της χλωροφύλλης.

Το **αρσενικό** είναι ένα ημι-μεταλλοειδές που προκαλεί πολλούς προβληματισμούς για τις επιπτώσεις στην υγεία καθώς αποτίθεται και φυσικά και ανθρωπογενώς. Συναντάται και στη φύση και εναποτίθεται συνεχώς. Υπάρχει στη φύση με δύο μορφές, δηλαδή τον ανόργανο αρσενίτη As(III) και το αρσενικό As(V). Το αρσενικό είναι ένα από τα πολλά βαρέα μέταλλα των οποίων οι ανόργανες μορφές είναι εξαιρετικά τοξικές για την ανθρώπινη υγεία. Οι ανόργανες μορφές του είναι το αρσενικό και ο αρσενίτης, που παρέχονται στο οικοσύστημα από βιομηχανικές πηγές και φυσικούς πόρους. Το αρσενικό στη μορφή του αρσενίτη As(III) είναι πολύ πιο τοξικό από την αρσενική μορφή του As(V), και παρατηρείται ότι δρα με διαφορετικούς τρόπους.

Το **χρώμιο** βρίσκεται σε αφθονία στο φλοιό της Γης. Είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για το μεταβολισμό των λιπιδίων και υδατανθράκων πάντα σε μικρές ποσότητες και η τοξικότητα του είναι διαφορετική ανάλογα με τις συνθήκες οξειδωσης του. Από τις καταστάσεις της οξειδωσης του, το τρισθενές Cr^{+3} και εξασθενές Cr^{+6} είναι τοξικά για όλα τα βιολογικά συστήματα. Το τρισθενές εισέρχεται στο κύτταρο μέσω διάχυσης και προκαλεί πιθανή τοξική επίδραση για τα έμβια όντα. Η ρύπανση του περιβάλλοντος με εξασθενές χρώμιο είναι πολύ επικίνδυνη και υπάρχει ανάγκη μείωσης χρήσης του ή εύρεση υποκατάστατου. Επιβραδύνει την ανάπτυξη των φυτών με συμπτώματα όπως η χλώρωση, η λιγότερη βιομάζα, η καθυστερημένη ανάπτυξη και βλάστηση σπόρων και εισέρχεται στη τροφική αλυσίδα με τη κατανάλωση των προϊόντων φυτικής προέλευσης.

Ο **υδράργυρος** είναι ένα υγρό, άοσμο, γυαλιστερό και φυσικής προέλευσης μέταλλο που μετά τη θέρμανση του γίνεται άχρωμο. Είναι υπερβολικά τοξικός για όλες τις μορφές ζωής καθώς έχει τεράστια ικανότητα να βιοσυσσωρεύεται και άρα υπάρχει μόνο σε μικρότερες ποσότητες. Τα υδάτινα σώματα με κυρίαρχο το θαλασσινό νερό, μολύνεται από υδράργυρο με την συμβολή του ανθρώπου. Το θαλάσσιο νερό είναι μολυσμένο και η υδρόβια ζωή κινδυνεύει διότι έχει ρυπανθεί σημαντικά από υδράργυρο.

Το **κάδμιο** συσσωρεύεται από τις βιομηχανικές διεργασίες και τις γεωργικές πρακτικές, γενικά απελευθερώνεται στο αρόσιμο έδαφος και οι καλλιέργειες είναι η κύρια πηγή κατανάλωσης Cd από τον άνθρωπο. Προσλαμβάνεται εύκολα από τα φυτά, καθώς είναι εξαιρετικά διαλυτό στο νερό, αντιπροσωπεύοντας έτσι την κύρια οδό εισόδου στην τροφική αλυσίδα που δημιουργεί σοβαρές απειλές για την ανθρώπινη υγεία. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο, το Cd έχει κατηγοριοποιηθεί ως ισχυρό καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

1.1.4 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟ ΦΥΤΟ

Τα φυτά έχουν αναπτύξει εξαιρετικά αποτελεσματικούς και εξειδικευμένους μηχανισμούς με τους οποίους μπορούν να απορροφούν βασικά

μικροθρεπτικά στοιχεία από το έδαφος, σε μικρές ή μεγάλες ποσότητες. Οι εξειδικευμένοι αυτοί μηχανισμοί ερευνώνται για την αξιοποίηση στο τομέα της φυτοαποκατάστασης.

Βαρέα μέταλλα που λειτουργούν ως μικροθρεπτικά συστατικά

Βαρέα μέταλλα όπως είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος (Cu, Fe, Mn, Mo και Zn), παίζουν σημαντικό ρόλο στις φυσιολογικές λειτουργίες του φυτού και δρουν ως μικροθρεπτικά συστατικά. Για την ευεργετική επίδρασή τους απαιτούνται σε πολύ μικρές ποσότητες (μικρότερη από 0,4 κιλά ανά στρέμμα). Αν υπάρχει ανεπάρκεια αυτών των μικροθρεπτικών, παρατηρούνται αντίστοιχα συμπτώματα ενώ αν υπάρχει περίσσεια προκαλείται τοξικότητα.

Σίδηρος (Fe)

Αποτελεί σημαντικό συστατικό για αρκετές φυτικές πρωτεΐνες και ένζυμα όπως τη λεγεμοσφαιρίνη, τα κυτοχρώματα, τη φερροδοξίνη, τη καταλάση, την υπεροξειδάση και την υπεροξειδική δισμουτάση. Αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου προκαλεί παραγωγή αντιδραστικές ρίζες οξυγόνου ROS οι οποίες καταστρέφουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης και τελικά τη δομή της.

Χαλκός (Cu)

Αποτελεί παράγοντα ζωτικής σημασίας για τη πλαστοκυανίνη και την οξειδάση του κυτοχρώματος, οι οποίες σχετίζονται με τις φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών όπως είναι η αναπνοή και η φωτοσύνθεση. Παρόμοια με άλλα μικροθρεπτικά, ο χαλκός σε υπερβολικά επίπεδα επιδρά αρνητικά σε φυτά ινδικής μουστάρδας *Brassica juncea* και μελιτζάνας *Solanum melongena*, προκαλεί πάχυνση των κορυφών της ρίζας σε σπορόφυτα Πεύκης, αναστέλλει τη παραγωγή τριχώματος της ρίζας σε δέντρα σημύδας *Betula papyrifera*, οδηγεί στη παραγωγή νέων ριζών και στη πάχυνση της ρίζας σε δέντρα γκρέιπφρουτ *Citrus paradisi*.

Ψευδάργυρος (Zn)

Είναι ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για πολλές διεργασίες μεταβολισμού των φυτών με βέλτιστο εύρος τα 15-60 ppm. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση προκαλεί αρνητικές επιδράσεις σε ρίζες, βλαστούς, στη βλάστηση των σπόρων και στην ανθοφορία. Επίσης αυξημένα επίπεδα ψευδαργύρου στο έδαφος μειώνουν τα επίπεδα χρωστικών της χλωροφύλλης προκαλώντας χλώρωση στα νεότερα φύλλα. Η γήρανση και η μείωση της φυτικής βιομάζας είναι απόρροια τοξικότητας ενώ παράλληλα ως γονοτοξικός ρύπος, ο ψευδάργυρος επηρεάζει τη κυτταρική διαίρεση. Το τελευταίο συμβαίνει μέσω των δομικών και αριθμητικών ανωμαλιών που προκαλεί στο χρωμόσωμα των φυτών.

Μαγγάνιο (Mn)

Αποτελεί εξίσου σημαντικό μικροθρεπτικό και συμπ παράγοντα των ενζύμων για τις διεργασίες της φωτοσύνθεσης. Σε μεγάλη ποσότητα προκαλεί μείωση στην ανάπτυξη των φυτών και εμφανή συμπτώματα τοξικότητα όπως bronzing στα φύλλα και βράχυνση των μεσογονάτιων διαστημάτων. Στο βιβλίο τους, οι Naeem et al., αναφέρονται σε μελέτες για την αντοχή του ρυζιού και της σόγιας στην περίσσεια Mn. Εκεί παρατηρήθηκε ότι ενώ η συγκέντρωση Mn στο ρύζι στην περιοχή των 500 μM προκάλεσε μειωμένη ανάπτυξη βλαστών,

η σόγια εμφάνισε χλώρωση σε συγκέντρωση 200 μM (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

Κοβάλτιο (Co)

Συναντάται φυσικά στον φλοιό της Γης με τη μορφή του ερυθρίτη $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2]$, κοβαλίτη $[\text{CoAsS}]$ και σμαλίτη $[\text{CoAs}_2]$. Ως προς τη τοξικότητα, προκαλεί αναστολή της παραγωγής βιομάζας και της ανάπτυξης των βλαστών σε καλλιέργειες κριθαριού, ντομάτας και ελαιοκράμβης. Οδηγεί σε παραμόρφωση των φύλλων δίνοντας μια εικόνα σαν άγκιστρο με υποτυπώδη φυλλάρια. Σε φύλλα ντομάτας αν εφαρμοστεί εξογενώς κοβάλτιο, αυτό συσσωρεύεται κυρίως στις ρίζες και τα παλαιότερα φύλλα και ελάχιστο στο στέλεχος.

Νικέλιο (Ni)

Λειτουργεί ως συμπαραγοντας του ενζύμου της ουρεάσης που συμμετέχει στο μεταβολισμό της ουρίας σε αμμωνία μέσα στο φυτό. Η ανεπάρκεια του οδηγεί στη συσσώρευση της τοξικής ουρίας εντός του ιστού και σχηματίζονται νεκρωτικές κηλίδες στα άκρα των φύλλων. Το ίδιο ένζυμο συμμετέχει στη δέσμευση αζώτου σε πολλά είδη φυτών και το νικέλιο συμβάλλει στην ανοχή σε ασθένειες με έναν όχι επαρκώς μελετημένο μηχανισμό. Η έλλειψη του μετάλλου αυτού προκαλεί επίσης μείωση του μεγέθους των φυλλαρίων, στρογγυλεμένες άκρες (γνωστό ως mouse-ear leaflet).

Βαρέα μέταλλα με αρνητικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη των φυτών

Υπάρχουν βαρέα μέταλλα τα οποία σε αντίθεση με τα παραπάνω που αναλύθηκαν, δεν είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη των φυτών και θεωρούνται πολύ επιβλαβή. Αυτά είναι ο μόλυβδος, το αρσενικό, το μαγγάνιο και το κάδμιο σύμφωνα με την ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2003)/ (Υπηρεσία για το Μητρώο Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών), το αρσενικό As, ο υδράργυρος Hg, το κάδμιο Cd και ο μόλυβδος Pb είναι εξαιρετικά τοξικά στοιχεία και σχετίζονται με τη συχνότητα εμφάνισής τους, την τοξικότητά τους και επίσης για την ικανότητά τους να επιδρούν στη βιοποικιλότητα. Ο αντίκτυπος και η προέλευση αυτών των βαρέων μετάλλων στην ανάπτυξη των φυτών και στο περιβάλλον θα αναλυθούν παρακάτω.

Μόλυβδος (Pb)

Είναι ένα τοξικό στοιχείο στο έδαφος που στα εδάφη κυμαίνεται από περίπου 400-800 mg/kg έως 1000 mg/kg αν πρόκειται για περιοχές με βιομηχανίες. Η τοξικότητα του μόλυβδου μπορεί να συμβάλλει στη συσσώρευση ROS, αλλοιώνοντας τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και τα λιπίδια της μεμβράνης. Το μεγαλύτερο μέρος του Pb που απορροφάται από τα φυτά διατηρείται στις ρίζες και ένα μικρό ποσοστό μετακινείται προς τα πάνω. Το χαμηλό pH του εδάφους μπορεί να αυξήσει την πρόσληψη από τις ρίζες. Ο μόλυβδος μπορεί να μειώσει την απορρόφηση ασβεστίου και μακροθρεπτικών συστατικών από το έδαφος και να μειώσει την περιεκτικότητά τους στους ιστούς, πράγμα το οποίο μπορεί να επηρεάσει τον μεταβολισμό των ορυκτών, προκαλώντας ανεπάρκεια. Σε φυτά μπιζελιού *Pisum sativum*, μαλακού σιταριού *Triticum aestivum*, καλαμποκιού *Zea mays* προκαλείται μείωση του μήκους της ρίζας και της ξηρής μάζας αυτής. Στο καλαμπόκι, η συσσώρευση μόλυβδου οδηγεί σε αποδιοργάνωση των μικροσωληνίσκων με απόρροια την ανώμαλη κυτταρική διαίρεση.

Αρσενικό (As)

Είναι ένα τοξικό μεταλλοειδές και ευρέως διαδεδομένο στο περιβάλλον λόγω φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η εξόρυξη και η καύση ορυκτών καυσίμων. Σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί βλάβες στην ανάπτυξη των φυτών καθώς οδηγεί σε νέκρωση των κυττάρων, χλώρωση και διαρροή ηλεκτρολυτών από τις κυτταρικές μεμβράνες. Η τοξικότητα του προκαλεί επίσης τη δημιουργία ROS η οποία βλάπτει τα νουκλεϊκά οξέα, τις πρωτεΐνες και προκαλεί υπεροξειδωση των λιπιδίων που εντοπίζονται στη μεμβράνη. Η κινέζικη φτέρη *Pteris vitatta* έχει βρεθεί ότι είναι το πρώτο φυτό υπερσυσσωρευτής του αρσενικού και πλέον χρησιμοποιείται ως ισχυρό ανθεκτικό φυτό με δυνατότητα ανοχής έδαφος έως και 1500 ppm.

Υδράργυρος (Hg)

Συναντάται με διαφορετικές μορφές όπως αυτή του μεταλλικού υδραργύρου (HgS και μεθυλ-Hg), του ανόργανου υδραργύρου και του οργανικού υδραργύρου (Hg²⁺). Από την έκθεση στον υδράργυρο επηρεάζονται επιπλέον αρνητικά και η φωτοσύνθεση, ο ρυθμός διαπνοής, η πρόσληψη νερού καθώς και η σύνθεση της χλωροφύλλης. Η παρατεταμένη έκθεση στον υδράργυρο μπορεί να προκαλέσει μειωμένα επίπεδα φωτοσυνθετικών χρωστικών. Η τοξικότητα του υδραργύρου μειώνει την ανάπτυξη των ριζών και των βλαστών καθώς και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων σε διαφορετικά φυτά. Τα υψηλά επίπεδα υδραργύρου μπορούν να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες.

Κάδμιο (Cd)

Είναι ένα μη απαραίτητο στοιχείο για τα φυτά και συγκεκριμένα το πιο φυτοτοξικό βαρύ μέταλλο. Το Cd μπορεί να αλλάξει αυστηρά πολλές ενζυμικές δραστηριότητες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που εμπλέκονται στον κύκλο του Calvin, στη δέσμευση CO₂, στον μεταβολισμό των υδατανθράκων και του φωσφόρου, προκαλώντας τελικά μείωση της ανάπτυξης, επινασσία των φύλλων, χλώρωση, αναστολή της φωτοσύνθεσης και της ανάπτυξης των γυρεοσωλήνων και επομένως παρεμπόδιση βλάστησης της γύρης, αλλοιώσεις στην δομή του χλωροπλάστη, διέγερση της υπεροξειδωσης των λιπιδίων και μεταβολές στο μεταβολισμό του αζώτου (N) και του θείου. Τα αποτελέσματα της τοξικής δράσης του καδμίου εμφανίζονται στη δραστηριότητα των ενζύμων που σχετίζονται με τη φωτοσύνθεση και στο μεταβολισμό του Αζώτου. Αυτό το βαρύ μέταλλο επιδρά αρνητικά στο άνοιγμα των στοματίων, στη πρόσληψη θρεπτικών μετάλλων και στην ισορροπία του νερού στα φυτά. Υψηλά επίπεδα καδμίου ελαττώνουν το επίπεδο σε ωσμωπροστατευτικά με κυρίαρχη τη προλίνη και τροποποιούν τη γενετική σταθερότητα σε είδη φυτών ντομάτας (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

1.1.5 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Ο **ψευδάργυρος (Zn)** που περιέχεται σε ένα έδαφος μπορεί να υπάρχει με διαφορετικές μορφές. Οι συνολικές ενώσεις του μέσα στο εδαφικό διάλυμα αφορούν τις υδατοδιαλυτές μορφές του. Οι ενώσεις του ψευδαργύρου που λόγω των ηλεκτρικών φορτίων συγκρατούνται στα εδαφικά σωματίδια είναι γνωστές ως ανταλλάξιμες μορφές του Zn. Στη τρίτη κατηγορία υπάρχουν οι συμπλοκοποιημένες μορφές του κατά τις οποίες το μέταλλο ενώνεται με οργανικούς υποκαταστάτες. Εδώ συμμετέχουν και άλλες χημικές ενώσεις του

μετάλλου που βρίσκονται εντός της οργανικής ουσίας. Επιπρόσθετα, στο έδαφος συναντώνται μορφές του ψευδαργύρου που δεσμεύτηκαν από τα ορυκτά της αργίλου και από αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια. Τέλος, στα μητρικά πετρώματα βρίσκονται επίσης κάποιες μορφές του μετάλλου.

Γενικά οι μορφές που είναι βιοδιαθέσιμες για τα φυτά, είναι υδατοδιαλυτές. Συνήθως κυριαρχεί η μορφή του δισθενούς ψευδαργύρου στο εδαφικό διάλυμα. Οι προσροφήσιμες μορφές του μετάλλου είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn ενώ συχνά ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του $Zn(OH)_2$.

Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει το μέταλλο επιδρούν στο τρόπο μετακίνησης της συνολικής ποσότητας του ανάλογα με τη μορφή που προαναφέρθηκε. Οι διεργασίες είναι η καταβύθιση και διάλυση-η συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία- και η προσρόφηση και εκρόφηση. Στη πρόσληψη του Zn συμβάλλουν οι εξής μηχανισμοί:

1. Σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος με παράγοντες που επηρεάζονται από τις επιφάνειες ανταλλαγής ιόντων
2. Σε συνθήκες αλκαλικού περιβάλλοντος με τον μηχανισμό γνωστό ως χημειορόφηση. Σε αυτόν επιδρούν σημαντικά τα οργανικά υποκατάστατα που είναι παρόντα στο εδαφικό διάλυμα.

Ο **χαλκός (Cu)** στο έδαφος συναντάται με έξι διαφορετικές μορφές:

1. Ως υδατοδιαλυτά ιόντα του χαλκού
2. Ως ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα στο εδαφικό διάλυμα
3. Ως ανταλλάξιμος χαλκός
4. Ως σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία (**OM**: Organic Matter)
5. Ως προσροφημένος χαλκός στα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου, ή στα κolloειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων
6. Ως χαλκός που συγκρατείται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους

Η επικρατούσα μορφή του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα και στα ιζήματα είναι της 4^{ης} μορφής (χαλκός που συγκρατείται από την OM), έπειτα υπάρχει η 5^η μορφή (χαλκός που συγκρατείται από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου) και λιγότερο επικρατεί η συγκέντρωση του μετάλλου που συγκρατείται στα ορυκτά της αργίλου. Ο χαλκός εντοπίζεται σε σχετικά μεγάλη ποσότητα στο εδαφικό διάλυμα στα περισσότερα εδάφη όμως παραμένει ένα από τα δυσκίνητα βαρέα μέταλλα και οι συγκεντρώσεις του έχουν ένα εύρος 3 μέχρι 135 mg Cu/L εδαφικού διαλύματος.

Το **κάδμιο (Cd)** στο εδαφικό διάλυμα μέσω της διάλυση από τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων βρίσκεται στη δισθενή του ιοντική μορφή ως Cd^{2+} . Μπορεί όμως να βρεθεί και σε μορφή ανόργανων συμπλόκων ιόντων π.χ. $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$ ή και οργανικών συμπλόκων. Ανά κιλό ξηρού εδάφους έχει βρεθεί ότι περιέχεται κάδμιο σε εύρος 0,06 έως 1,1 mg, με μέγιστη συγκέντρωση στα Histosols (0,78 mg Cd/kg ξηρού εδάφους) και ελάχιστη στα Podzols (0,37 mg Cd/kg ξηρού εδάφους) (Kachova, 2015). Στα όξινα εδάφη επικρατούν οι μορφές Cd^{2+} , $CdSO_4$ και $CdCl_4^{2-}$ ενώ στα αλκαλικά Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4$ και $CdHCO_3^+$. Στο έδαφος συμβαίνουν κυρίως δυο διαφορετικές διεργασίες, η προσρόφηση του μετάλλου από τη στερεή φάση

του εδάφους και η καταβύθιση του. Σε τιμές εδαφικού $pH > 7,5$ το μέταλλο γίνεται δυσκίνητο και καταβυθίζεται με τη μορφή $CdCO_3$ ή και ως $Cd_3(PO_4)_2$. Το κάδμιο δεσμεύεται πιο εύκολα από την ΟΜ του εδάφους και πιο δύσκολα από την άργιλο, ενώ τα οξείδια του σιδήρου έχουν μεγάλη ικανότητα για τη προσρόφηση του μετάλλου. Στο εδαφικό διάλυμα περιέχεται το υδατοδιαλυτό κάδμιο το οποίο και μπορεί να δημιουργήσει σταθερά σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με ένα σημαντικό αριθμό από οργανικούς υποκαταστάτες. Επιπρόσθετα, δημιουργεί σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα ανιονικής μορφής και όχι πολύ σταθερά σε αντίθεση με αυτά που δημιουργεί ο χαλκός και ο μόλυβδος.

Ο **μόλυβδος (Pb)** συγκεντρώνεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, διότι εκεί βρίσκεται η οργανική ουσία η οποία μπορεί σχηματίζοντας σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα να δεσμεύσει το μέταλλο. Είναι πάρα πολύ δυσκίνητος και άρα δεν μετατοπίζεται σε χαμηλότερους ορίζοντες του εδάφους μέσω της έκπλυσης. Σε μη αλκαλικά εδάφη η διαλυτότητα του μόλυβδου ρυθμίζεται από τις ενώσεις $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_2OH$, ενώ σε αλκαλικά εδάφη από το σχηματισμό της ένωσης $PbCO_3$. Το pH του εδάφους και η ΙΑΚ είναι οι καθοριστικοί παράγοντες για τη ρύθμιση της κινητικότητας ή της δέσμευσης του μετάλλου από τη στερεή εδαφική φάση. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε για την επίδραση της ΟΜ, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι τα χουμικά και φουλβικά οξέων μπορούν να καταστείλουν την κινητικότητα του μόλυβδου στο έδαφος (Γκόλια, 2003).

1.1.6 ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

Σύμφωνα με τον Selinus et al. (2005) η βιοδιαθεσιμότητα ορίζεται ως η ικανότητα των έμβιων όντων να ενσωματώνουν ποικίλες χημικές ουσίες δια μέσου της τροφικής αλυσίδας ή άμεσα από το περιβάλλον, σε ποσοστό ικανό για τις ουσίες αυτές να επιδράσουν στον μεταβολισμό των βιολογικών αυτών συστημάτων. Τα βαρέα μέταλλα συμπεριφέρονται διαφορετικά στο έδαφος και αυτό εξαρτάται από κάποιους αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες, όπως είναι η ανταλλαγή κατιόντων, η διαλυτοποίηση κι η πρόσληψη από τα φυτά. Οι ιδιότητες του εδάφους παίζουν σημαντικό ρόλο στο διαμοιρασμό και τη βιοδιαθεσιμότητα τους, ενώ οι ρίζες κι οι μικροοργανισμοί καθορίζουν τη μετακίνηση των μετάλλων μέσω των διαλυτών ουσιών του εδάφους. Ανάλογα με τη μορφή που συναντώνται στο έδαφος, αντιδρούν ως κατιόντα ή ανιόντα και επηρεάζονται από το εδαφικό pH που αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα στη βιοδιαθεσιμότητα. Πέρα από το pH , καθοριστικά επιδρούν και η οργανική ουσία του εδάφους, οι συγκεντρώσεις Fe και Al στο έδαφος και οι ανθρώπινες επεμβάσεις σε αυτό (Selinus et al., 2005).

Με άλλα λόγια, η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων αυξάνεται με τη μειωμένη κινητικότητα των κατιόντων λόγω χαμηλού pH , ενώ τα μεγαλύτερης κινητικότητας ανιόντα προσδίδουν υψηλές τιμές pH . Έχει παρατηρηθεί ότι αν σε όξινο μη μολυσμένο έδαφος υπάρχει ασβέστης τα βαρέα μέταλλα είναι δυσκίνητα. Το ανθρακικό ασβέστιο επίσης, επιδρά στη βιοδιαθεσιμότητα ανάλογα πάντα με το εδαφικό pH . Αν διαλυθεί παράγει HCO_3^- οδηγώντας στη δημιουργία αλκαλικού περιβάλλοντος στο έδαφος με $pH > 7$ και μειώνοντας τη βιοδιαθεσιμότητα. Πέρα από το ανθρακικό ασβέστιο, τα επίπεδα του εδάφους σε άργιλο επιδρούν εξίσου σημαντικά στη πρόσληψη βαρέων μετάλλων,

καθώς αυτή σχετίζεται με την ΙΑΚ. Μεγάλη ΙΑΚ σημαίνει μεγάλη συγκράτηση βαρέων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις πράγμα το οποίο συναντάται σε αργιλώδη εδάφη. Τα μέταλλα και τα ιχνοστοιχεία που είναι διαθέσιμα και ευκίνητα καθορίζονται κι από τη παρουσία οργανικής ουσίας η οποία επίσης αυξάνει την ΙΑΚ και άρα μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητα. Τα βαρέα μέταλλα δεν απορροφώνται εύκολα καθώς αποτελούνται από στοιχεία με μεγάλο μοριακό βάρος και η οργανική ουσία μπορεί να τα δεσμεύει (Selinus et al., 2005).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι τα αργιλώδη εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και αλκαλικό pH δεσμεύουν ισχυρά τα βαρέα μέταλλα και περιορίζουν σημαντικά τη διαθεσιμότητά τους στα φυτά, ενώ αντίθετα εδάφη με χαμηλή τιμή pH και με μικρή περιεκτικότητα σε εδαφικά κolloειδή μπορούν ακόμα και με μικρή επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα να εμφανίσουν υψηλές τιμές στο εδαφικό διάλυμα. Υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας μετάλλων των εδαφών που βρίσκονται σε βιοδιαθέσιμη μορφή, καθώς επηρεάζουν άμεσα, με αρνητικές συνέπειες, τα βιολογικά συστήματα ενός οργανισμού (Τριγώνη, 2017).

1.1.7 ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Το γεωχημικό υπόβαθρο για κάποια βαρέα μέταλλα (BM) είναι πολύ χαμηλό – υπάρχουν μόνο ως ίχνη (Cd, Hg κ.λπ.)- ενώ άλλα υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις (Fe, Mn). Τα βαρέα μέταλλα έχουν χαμηλή μεταναστευτική ικανότητα στα εδάφη. Για τα περισσότερα βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu) οι ανθρωπογενείς πηγές παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο στον γεωχημικό κύκλο σε σχέση με τις φυσικές πηγές. Τα βαρέα μέταλλα στα εδάφη κατανέμονται μεταξύ χωριστών συστατικών του εδάφους: ορυκτών, οργανικών μερών και εδαφικού διαλύματος. Για την εξέταση της συμπεριφοράς των BM στα εδάφη και της τοξικής τους επίδρασης, μελετώνται ξεχωριστές ομάδες των χημικών τους ενώσεων με σχετικά κοινές ιδιότητες που ονομάζονται «μορφές βαρέων μετάλλων στα εδάφη».

Οι αντιδράσεις στη σχέση «έδαφος– διάλυμα εδάφους– ριζικό σύστημα» είναι απαραίτητες σε σχέση με την κινητικότητα των BM στο προφίλ του εδάφους.

Τα ελεύθερα (ενυδατωμένα) ιόντα BM στο εδαφικό διάλυμα έχουν μεγαλύτερη τοξική δράση από τα ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα τους. Εκτός από τα ελεύθερα ιόντα (Cd^{2+}), στο εδαφικό διάλυμα το Cd μπορεί να υπάρχει σε σύμπλοκα ιόντα: $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)^3-$, $Cd(OH)_4^{2-}$ μαζί με τα οργανικά του σύμπλοκα. Σε $pH < 7$ η κυρίαρχη μορφή του Zn στο εδαφικό διάλυμα είναι Zn^{2+} , αλλά σε $pH > 9$ η ουδέτερη μορφή που κυριαρχεί είναι το $Zn(OH)_2$. Οι ανταλλάξιμες μορφές είναι λιγότερο κινητές και μπορούν να προσληφθούν εύκολα από φυτά ή μπορεί να ξεπλυθούν στο υδατικό προφίλ. Οι ανταλλάξιμες μορφές είναι οι λεγόμενες «μη ειδικές προσροφημένες» μορφές BM, που συνδέονται με τα μόνιμα αρνητικά φορτία των κolloειδών του εδάφους με ισχύ ηλεκτροστατικών ιόντων ανεξάρτητα από τις θέσεις προσρόφησης pH. Η ανταλλάξιμη και η ελεύθερη μορφή (υδατοδιαλυτή) είναι η πιο ενεργή μορφή των BM στα εδάφη. Στα έντονα όξινα εδάφη (pH 3-4) τα BM απαντώνται κυρίως στις ιοντοανταλλάξιμες μορφές τους. Αυτό καθορίζει την υψηλή τοξικότητά τους σε αυτές τις συνθήκες. Σε $pH > 5,5$ στα γεωργικά εδάφη, το Cu εμφανίζεται ως ειδικά προσροφημένο

Cu^{2+} , και η προσρόφηση αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά: καολινίτης > ιλίτης > σμηκτίτης και εξαρτάται κυρίως από το pH.

Τα χουμικά οξέα που υπάρχουν στα εδάφη, μπορούν να προσροφήσουν και να σχηματίσουν σταθερά χηλικά σύμπλοκα με φθίνουσες σταθερές σταθερότητας με τη σειρά: $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$. Η τύρφη και τα οργανικά εδάφη είναι πιο ευαίσθητα στην ανεπάρκεια Cu, καθώς σε εδάφη με κανονική περιεκτικότητα σε χούμο (1-8%) το σημαντικό μέρος του Cu είναι οργανικά συνδεδεμένο.

Η αυξημένη περιεκτικότητα σε ΒΜ στα εδάφη και η διαθεσιμότητά τους σε εδαφικό διάλυμα, και άρα και η βιοδιαθεσιμότητα τους ελέγχονται από τις διαδικασίες καθίζησης. Έτσι, ο σχηματισμός του CdCO_3 ελέγχει τη διαλυτότητα του Cd σε εδαφικές συνθήκες υψηλού pH. Η διαλυτότητα του Pb στα ασβεστούχα εδάφη ρυθμίζεται από το PbCO_3 , ενώ στα άλλα από τα $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_2)_3$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)$ (Kachova, 2015).

Ο διαλυτός **μόλυβδος** που προστίθεται στο έδαφος αντιδρά με άργιλους, φωσφορικά άλατα, θειικά, ανθρακικά, υδροξειδία και οργανική ύλη οπότε η διαλυτότητα του μειώνεται πολύ. Σε τιμές pH πάνω από 6, ο μόλυβδος ή προσροφάται σε αργιλικές επιφάνειες είτε σχηματίζει ανθρακικό μόλυβδο.

Σε εδάφη και ιζήματα μολυσμένα με απόβλητα μετάλλων, το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού **καδμίου** αφορούσε το ανταλλάξιμο κλάσμα. Οι συγκεντρώσεις καδμίου περιορίζονται από το CdCO_3 σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη. Υπό όξινες συνθήκες η διαλυτότητα του Cd αυξάνεται και λαμβάνει χώρα πολύ μικρή προσρόφηση του Cd από τα κolloειδή του εδάφους, τα ένυδρα οξειδία και την οργανική ύλη. Σε pH μεγαλύτερο από 6, το κάδμιο προσροφάται από το έδαφος στη στερεά φάση ή καταβυθίζεται, και οι συγκεντρώσεις του διαλύματος του μειώνονται σημαντικά.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού **ψευδαργύρου** σε μολυσμένα εδάφη και ιζήματα συσχετίστηκε με οξειδία Fe και Mn. Η καθίζηση δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό διατήρησης του Zn στα εδάφη λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητας των ενώσεων του. Όπως σε όλα τα κατιονικά μέταλλα, η προσρόφηση Zn αυξάνεται με το pH.

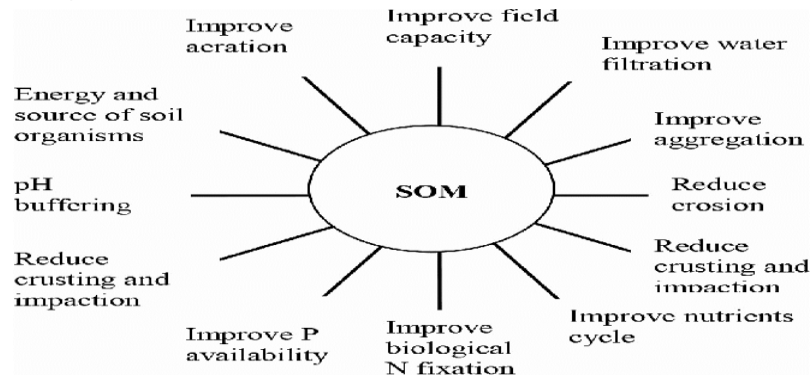
Ο **χαλκός** συγκρατείται στα εδάφη μέσω της ανταλλαγής και των μηχανισμών προσρόφησης. Σε ασβεστούχα εδάφη, η προσρόφηση Cu σε επιφάνειες CaCO_3 μπορεί να ελέγχει τη συγκέντρωση Cu στο διάλυμα. Επίσης, έχει υψηλή συγγένεια με διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες και ο σχηματισμός αυτών των συμπλοκών μπορεί να αυξήσει σημαντικά την κινητικότητα του στα εδάφη (McLean and Bledsoe, 1992).

1.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ – ΚΟΠΡΙΑ

1.2.1 ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ

Η οργανική ουσία (**OM-Organic Matter**) μπορεί να προέλθει από ποικίλες πηγές όπως είναι τα υπολείμματα συγκομιδής. Τα λιπάσματα ζωικής προέλευσης, η χλωρή λίπανση, η κοπριά κι άλλα οργανικά υλικά. Αν παρουσιαστεί ελάττωση της παρουσίας οργανισμών που αποσυντίθενται ή αυξηθεί ο ρυθμός αποσύνθεσης τους εξαιτίας αλλαγών που συμβαίνουν

φυσικά ή από τον άνθρωπο, τότε αυτόματα ελαττώνεται η οργανική ουσία. Αποτελεί δείγμα καλής υγείας του εδάφους και όταν μειωθεί παρατηρείται υποβάθμιση του. Η ενσωμάτωση οργανικής ουσίας σε καλλιεργούμενες περιοχές επηρεάζεται από τις τεχνικές που επιλέγονται για τη διαχείριση της γης, όπως είναι η επιλογή να αφεθούν τα υπολείμματα από τη συγκομιδή της καλλιέργειας εντός του χωραφιού. Μερικοί τρόποι που προάγουν τη διατήρηση της οργανικής ουσίας στο έδαφος είναι η ένταξη αναβαθμιδών και το πρασίνισμα γυμνού εδάφους συντελώντας στην μείωση της διάβρωσης, καθώς κι η μεταχείριση των υπολειμμάτων και η εναλλαγή καλλιεργειών (Sustainable agriculture and soil conservation (SoCo), 2009).



Σχήμα 3: Η οργανική ουσία του εδάφους συμβάλλει στη γονιμότητα του εδάφους. [(Πηγή: (Nin et al., 2016)]

Σημασία OM στη γονιμότητα εδαφών:

Τα οργανικά υπολείμματα κι η κοπριά παρέχουν τροφή στην εδαφική πανίδα και ενισχύουν την βιοποικιλότητα, παρέχοντας μια μεγάλη ποικιλία θρεπτικών στοιχείων (Άζωτο, Φώσφορο, Θείο). Η οργανική ουσία είναι το κύριο χαρακτηριστικό της ένδειξης της εδαφικής γονιμότητας. Μεταφράζεται σε οργανικό άνθρακα και ευνοεί το φυσικό περιβάλλον των ριζών με αποτέλεσμα αυτές να εισέρχονται στο έδαφος. Έχει το πλεονέκτημα να συγκρατεί γύρω στις έξι φορές το βάρος της σε νερό, δηλαδή έχει μεγάλη απορροφητικότητα, προσδίδοντας ιδανικά οφέλη στα αμμώδη και ξηρά εδάφη. Εδάφη με αξιολογικά ποσοστά σε οργανική ουσία χαρακτηρίζονται από καλύτερη δομή, άρα καλύτερη διήθηση νερού με μειωμένο κίνδυνο να διαβρωθούν, να συμπυκνωθούν ή να γίνουν ευπαθή στην απερίμωση και τις κατολισθήσεις. Κατά την αποσύνθεση της από το έδαφος, εκλύεται στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα, όμως αυτό απορροφάται κατά το σχηματισμό της στο έδαφος. Σε περίπτωση μείωσης του υπάρχοντος οργανικού άνθρακα του εδάφους, ελαττώνεται η ικανότητα του εδάφους να τροφοδοτήσει με θρεπτικά συστατικά τα φυτά με ότι συνεπάγεται. Ταυτόχρονα, η μείωση της οργανικής ουσίας σημαίνει λιγότερη τροφή για τους ζωντανούς οργανισμούς που κατοικούν στο έδαφος και άρα μείωση της εδαφικής βιοποικιλότητας. Προκαλείται τάση για απορροή και διάβρωση διότι μειώνεται η ευχέρεια απορρόφησης του νερού και με τη διάβρωση συμπαρασύρεται το υγιές έδαφος από τα ανώτερα στρώματα, πράγμα το οποίο αν δεν κατασταλεί δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο της απερίμωσης (Sustainable agriculture and soil conservation (SoCo), 2009).

Το έδαφος μπορεί να παρέχει αμιγώς όλα τα απαραίτητα μακρο- και μικροθρεπτικά συστατικά για την ολοκληρωμένη ανάπτυξη των φυτών σε

μορφές αφομοιώσιμες και σε ιδανική αναλογία. Αυτή η ικανότητα ορίζεται ως η γονιμότητα του εδάφους και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Βασικός παράγοντας είναι η ορυκτολογική σύνθεση του μητρικού υλικού κι έπειτα επηρεάζεται από τη τοπογραφία και τις βιολογικές δραστηριότητες που συμβαίνουν στο έδαφος καθώς και από τις τοπικές κλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία και βροχόπτωση) που απαιτούνται για την πεδογένεση (σχηματισμό εδάφους). Η γονιμότητα στο έδαφος προκύπτει λόγω των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις βιολογικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες του εδάφους λόγω της φύσης του και των κλιματολογικών επιπτώσεων (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

Για να διατηρείται η γονιμότητα στο έδαφος πρέπει να βρίσκονται σε ισορροπία τα μεταλλικά θρεπτικά στοιχεία που είναι σημαντικά για την επιβίωση του φυτού. Αυτά συγκρατώνται, ανακυκλώνονται και αφομοιώνονται όταν υπάρχει ανάγκη από το φυτό. Για τη διατήρηση της γονιμότητας όσον αφορά τα φυτικά υπολείμματα, αυτά αποσυντίθενται ταχύτατα από ενζυματικών δράσεων ριζοσφαιρικών μικροβίων (κυτταρίναση, πηκτινάση και πρωτεάση), και συνεπώς απελευθερώνουν μεταλλικά θρεπτικά συστατικά, όπως άζωτο (N), φώσφορο (P), κάλιο (K) και θείο (S). Ο ρόλος της μικροβιακής χλωρίδας στην ενίσχυση της γονιμότητας του εδάφους είναι αδιαμφισβήτητος και σχετίζεται με φυσικές και χημικές παραμέτρους όπως είναι η οργανική ύλη του εδάφους, η οξύτητα, η αλκαλικότητα κι η περιεκτικότητα σε άργιλο (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

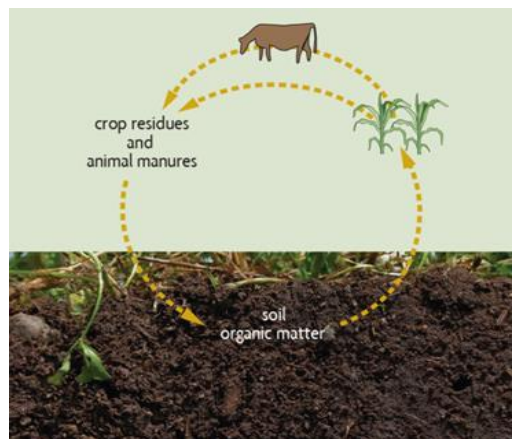
Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους ευνοούνται με την εφαρμογή κομπόστ. Η εφαρμογή κομπόστ μετατρέπει τα συμπιεσμένα εδάφη σε αμμώδη και τα αργιλώδη σε χαλαρά. Η σύσταση του κομπόστ περιλαμβάνει υπολείμματα φυτών που περιέχουν όλα τα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για τα φυτά. Η προτίμηση της οργανικής κοπριάς ως κομπόστ έχει πολλά οφέλη, όπως τη ανακύκλωση των αγροτικών απορριμμάτων, τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και τη μειωμένη απώλεια θρεπτικών ουσιών μέσω της απορροής (Naeem, Ansari and Gill, 2020).

Σημασία κοπριάς στη γονιμότητα εδαφών:

- ❖ **Κοπριά αγροκτήματος:** είναι η πιο συνηθισμένη μορφή λίπανσης, διατίθεται με ευκολία και παρέχει όλα τα απαραίτητα για τα φυτά θρεπτικά. Είναι ένα ετερογενές υλικό οργανικής προέλευσης που προέρχεται από μίγμα κοπριάς και ούρων ζώων εκτροφής, υπολειμμάτων από καλλιέργειες που άφησαν ποσοστό της χορτονομής (σανού) από τη διατροφή των βοοειδών και άλλων οικιακών απορριμμάτων μετά από στάδια αποσύνθεσης. Αποτελεί κυρίαρχο συστατικό της βιώσιμης γεωργικής- αγροτικής παραγωγής. Η επιλογή χρήσης της κοπριάς εμπλουτίζει τις χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους. Επίσης, ενισχύει τη γονιμότητα του εδάφους με την ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών του φυτού. Η κοπριά παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση κόστους από την εφαρμογή ακριβού χημικού λιπάσματος. Ως εδαφοβελτιωτικό λοιπόν, ενισχύει την ποιότητα του εδάφους και την μεγαλύτερη απόδοση των καλλιεργειών κι επομένως θεωρείται το πιο σημαντικό από τα οργανικής μορφής λιπάσματα. Τα μη διαλυτά και άπεπτα υπολείμματα χορτονομής αποδεσμεύονται στα εκκρίματα που περιέχουν άζωτο και κάλιο, κυρίως

στα ούρα σε υγρή μορφή, ενώ ο φώσφορος εντοπίζεται στη στερεή κοπριά.

- ❖ **Κοπριά βοοειδών:** Η κοπριά του αγροκτήματος είναι ένα ετερογενές μείγμα στερεών και υγρών εκκρίματων ζώων εκτροφής μαζί με τα υπολείμματα των καλλιεργειών που αφήνονται μετά τη σίτιση των βοοειδών. Αυτός ο τύπος κοπριάς έχει περίπου 0,5–1,5% N, 0,4–0,8% P₂O₅ και 0,5–1,9% K₂O.
- ❖ **Κοπριά προβάτων και αιγών:** Τα περιττώματα προβάτων και αιγών είναι μια καλή πηγή βιολογικής κοπριάς. Έχει μεγαλύτερα ποσοστά σε θρεπτικά συστατικά σε σύγκριση με την κοπριά του αγροκτήματος και είναι εύκολα διαθέσιμη στα φυτά. Έχει περίπου 3,0% N, 1% P₂O₅ και 2% K₂O
- ❖ **Κοπριά πουλερικών:** Η κοπριά πουλερικών είναι μια εξαιρετικά πλούσια πηγή αζώτου και οργανικής ύλης. Αυτός ο τύπος κοπριάς έχει 1–1,8% N, 1,4–1,8% P₂O₅ και 0,8–0,9% K₂O. Είναι κατάλληλη για την εφαρμογή σε όλες τις καλλιέργειες και τα εδάφη. Η παραγωγή κοπριάς πουλερικών αυξάνεται λόγω της ταχύτερης ανάπτυξης του τομέα των πουλερικών. Τα περιττώματα των πουλερικών έχουν όλα τα απαραίτητα φυτικά θρεπτικά συστατικά (N, P, K, S, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Mo και Zn) γι' αυτό είναι ένα εξαιρετικό λίπασμα. Η κοπριά πουλερικών έχει την ικανότητα να τροποποιεί το περιβάλλον του εδάφους και να ενισχύει την ανάπτυξη των φυτών (Naeem, Ansari and Gill, 2020).



Σχήμα 4: Ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών στα φυτά. [Πηγή: (Magdoff and Harold van Es, 2021)]

1.2.2 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΛΕΙΜΜΑΤΑ

Η οργανική ύλη του εδάφους διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η διαθεσιμότητα των Cr, Cu, Pb και Zn σχετίζεται θετικά με τα επίπεδα OM, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται η θετική αλληλεπίδραση μεταξύ της διαθεσιμότητας Mn και OM, και της διαθεσιμότητας Ni και OM. Αντίθετα, η διαθεσιμότητα Cu δεν σχετίζεται με τη συγκέντρωση OM και είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις OM αυξάνουν τη διαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η οργανική ουσία βέβαια έχει την ικανότητα να ωθεί τη μετάβαση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος στο φυτό. Συγκεκριμένα, στο σιτάρι τα υψηλά επίπεδα OM βρέθηκε ότι εντείνουν την απορρόφηση βαρέων

μετάλλων και σε ξηρή φυτομάζα ρυζιού και σπόρων συγκέντρωση OM έχει θετική ισοδυναμία με τις συγκεντρώσεις Cr και Cu. Οι Cao et al. (2019) επιβεβαίωσαν ότι οι συγκεντρώσεις Cd και Pb που συσσωρεύτηκαν σε φυτά ελαιοκράμβης επηρεάστηκαν από την OM, ενώ στην ίδια έρευνα σε εδάφη θερμοκηπίου βρήκαν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις OM αύξησαν αρκετά τη διαθεσιμότητα Cd και Zn. Η οργανική ουσία στο έδαφος προέρχεται πολλές φορές από την εφαρμογή κοπριάς. Στο πεδίο που ερευνήθηκε, μεγάλες ποσότητες κοπριάς χρησιμοποιούνται ως βασικό λίπασμα στα θερμοκηπιακά εδάφη, πράγμα το οποίο υπονοεί ότι η ενσωμάτωση κοπριάς αυξάνει τη συσσώρευση Cd και Zn στο έδαφος του θερμοκηπίου (Wei et al., 2020).

Η οργανική ύλη που ενσωματώνεται στο έδαφος επιδρά θετικά στη διαθεσιμότητα ιχνοστοιχείων, καθώς τροποποιεί την ακινητοποίηση τους στο έδαφος. Αυτό προκύπτει και λόγω της ικανότητας συγκράτησης της οργανικής ύλης για τα ιχνοστοιχεία, αλλά και λόγω του γεγονότος ότι η εφαρμογή οργανικής ύλης αυξάνει τη ζωτικότητα και τη βλάστηση των φυτών, επομένως ευνοεί την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών εις βάρος των μολυσματικών ιχνοστοιχείων. Ο βαθμός της δέσμευσης των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από τις ιδιότητες των οργανικών μορίων από τα οποία απαρτίζεται η οργανική ύλη του εδάφους. Η ικανότητα συγκράτησης των ιχνοστοιχείων από την οργανική ύλη παρατηρείται για διάφορους λόγους: η οργανική ουσία προσθέτει ΙΑΚ στο έδαφος, αυξάνοντας τελικά τη συνολική ικανότητα συγκράτησης στο έδαφος. Επιπλέον, η οργανική ύλη επιδρά σημαντικά στη βελτίωση των συνθηκών ανάπτυξης των φυτών και προσδίδει στα φυτά μεγαλύτερη αντοχή στις αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους παρουσία οργανικής ουσίας. Παράλληλα καλυτερεύει τη δομή του εδάφους σε σχέση με το χρόνο, καθώς αυξάνονται στα αμμώδη εδάφη οι μικροπόροι και μειώνονται στα αργιλώδη εδάφη οι τριχοειδείς μικροπόροι. Είναι συχνό στα βαριά εδάφη ένα σημαντικό ποσοστό του συνολικού αποθηκευμένου νερού να είναι δυσκίνητο και μη διαθέσιμο στα φυτά. Άλλος λόγος είναι ότι η οργανική ουσία προσδένεται εύκολα με ιχνοστοιχεία με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος που οι ρίζες δυσκολεύονται να απορροφήσουν ή είναι αδιάλυτα στο εδαφικό διάλυμα. Με αυτόν το τρόπο η διαθεσιμότητα των στοιχείων στα φυτά μειώνεται (Antoniadis et al., 2017).

Επίδραση της οργανικής ουσίας:

Τα ιόντα των βαρέων μετάλλων και των οργανικών μορίων ή οργανικών ιόντων στο έδαφος έχουν σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Στη σχέση των κατιόντων των μετάλλων και των οργανικών ομάδων δημιουργούνται οι ενώσεις συναρμογής εντός του εδαφικού διαλύματος. Παραδειγματικά δίνονται η καρβοξυλιακή, η φαινολική, η ενολική- υδροξυλική ένωση. Τα σύμπλοκα αντιπροσωπεύονται από συγκεκριμένη σειρά μεταξύ της σταθεράς σταθερότητας και της οργανικής ουσίας:



Μικρότερη τάση για σχηματισμό συμπλόκων με την οργανική ουσία παρουσιάζουν τα στοιχεία Cd, Mn, Mo, Fe, Zn και As (Γκόλια, 2003).

1.2.3 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΛΕΙΜΜΑΤΑ

Όπως προαναφέρθηκε, η έννοια της οργανικής ουσίας συμπεριλαμβάνει το οργανικό κλάσμα του εδάφους καθώς κι εκείνο που υπάρχει επιφανειακά στα δασικά οικοσυστήματα ως δασικός τάπητας. Επίσης, περιλαμβάνει τον χούμο που είναι ενσωματωμένος ανόργανα στο έδαφος ακόμα κι αν η αποσύνθεση του είναι πλέον ολοκληρωμένη. Για τη δημιουργία άμορφων οργανικών μεγαλομοριακών ενώσεων που θα ενωθούν με τα ορυκτά του εδάφους (κυρίως με την άργιλο), δομώντας τα αργιλοχουμικά σύμπλοκα που έχουν σταθερή ένωση, απαιτείται πρωτίστως η χουμοποίηση των φυτικών υπολειμμάτων ή άλλων οργανικών υλικών. Επίσης, κατά τη χουμοποίηση παράγονται κι άλλες σταθερές ενώσεις, οι χηλικές ενώσεις ή τα χηλικά – οργανομεταλλικά σύμπλοκα (Βουλγαροπούλου, 2015).

Τα παραπάνω σύμπλοκα σχηματίζονται λόγω του υψηλού ηλεκτρικού φορτίου της οργανικής ουσίας μέσω της ύπαρξης των καρβοξυλικών ομάδων. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα βαρέα μέταλλα τείνουν να ενώνονται με τα σύμπλοκα με την ΟΜ του εδάφους σε μορφή χουμικών και φουλβικών οξέων, η οποία τάση διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο (Βουλγαροπούλου, 2015).

Ο χαλκός κατά τη δέσμευση του από την ΟΜ αποκτά μια μορφή μη αφομοιώσιμη μέσω της δημιουργίας συμπλόκων, σε αντίθεση με το κάδμιο που κατά τη συγκράτηση του σε μορφή ανταλλάξιμου ιόντος, είναι αφομοιώσιμο. Συχνά, μπορεί η ΟΜ του εδάφους να αντιδράσει με τα υδροξείδια των μετάλλων δημιουργώντας σύμπλοκα ικανά να τροποποιήσουν τη σταθερή εδαφική δομή.

Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα ως προς τις ιδιότητες και τη δομή τους επηρεάζονται από διαφορετικούς μηχανισμούς που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των βαρέων μετάλλων με την ΟΜ. Η ποσότητα της ΟΜ του εδάφους τροποποιεί τη βιοδιαθεσιμότητα του Ζn όμως σε μικρότερο βαθμό λόγω μειωμένης τάσης για σχηματισμό συμπλόκων. Σχετικά με το μαγγάνιο (Mn), αυτό συνήθως δημιουργεί ασθενή σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις του εδάφους, παρόλ' αυτά σε έδαφος αμμοπηλώδες, αν αυξηθεί η οργανική ουσία τα σύμπλοκα του μαγγανίου (Mn) τείνουν να αυξηθούν από 10 σε 55%. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι δημιουργούνται σύμπλοκα Mn σε ίδιο ρυθμό δημιουργίας ενώσεων με χαλκό (84-99%). Η επιρροή της ΟΜ στη βιοδιαθεσιμότητα Mn δεν είναι μειωμένη συγκριτικά με τον χαλκό (Cu) και τον ψευδάργυρο (Zn) (Βουλγαροπούλου, 2015).

1.3 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

1.3.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες: έντονη δυνατότητα ενυδάτωσης, μικρή πυκνότητα και μεγάλο κενό όγκο κατά την ενυδάτωση, ευσταθή κρυσταλλική δομή, υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα, ομοιομορφία διαύλων μοριακού μεγέθους, ικανότητα προσρόφησης αερίων και ατμών και ικανότητα κατάλυσης. (Μιχαηλίδης και Πόκκια, 2007). Συγκεκριμένα, έχουν πυκνότητα με τιμές μεταξύ 2-2,3 gr/cm³ η οποία δημιουργείται λόγω του υπάρχοντος νερού που γεμίζει τους διαύλους του πλέγματος (Τσιαράπα,

2018). Άλλες σημαντικές ιδιότητες των ζεόλιθων αποτελούν η ευχέρεια αποβολής και απορρόφησης νερού, ενώ η ανταλλαγή κατιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς μεγάλη τροποποίηση στη δομή τους. Μπορούν επομένως να ανταλλάσουν κατιόντα από το κρυσταλλικό πλέγμα, με ιόντα που υπάρχουν στο περιβάλλον τους.

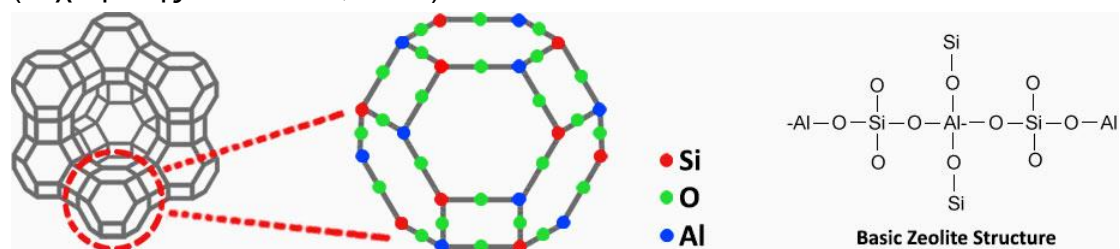
Η ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, με τον κυρίαρχο ρόλο της αναλογίας Si/Al. Επίσης, επηρεάζεται από τη συγκέντρωση και τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα ιόντα στο χώρο εντός του πλέγματος, τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων, το σχήμα και το μέγεθος των κοιλοτήτων, τη γεωμετρία των καναλιών και τέλος από την ενέργεια προσρόφησης κάθε πετρώματος (Rhodes, 2010). Το φαινόμενο που παρατήρησε ο Σουηδός ορυκτολόγος Cronstedt καταλήγει στην καίριας σημασίας ιδιότητα των ζεόλιθων, δηλαδή την ικανότητα τους να απορροφούν σχεδόν το μισό του όγκου τους, ανάλογα με τον τύπο του ζεόλιθου– νερού, όπως και άλλων υγρών με περιβαλλοντική σημασία.

Τα χαρακτηριστικά και οι δυνατές εφαρμογές των μορφών ζεόλιθου σχετίζονται με τον τρόπο απορρόφησης και με την αλληλεπίδραση του συστατικού στοιχείου (guest component) με τη δομή του ζεόλιθου (Reháková et al., 2004).

Λόγω του γεγονότος ότι οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδεις (που σημαίνει ότι περιέχουν μια δομή που μοιάζει με κηρήθρα με πόρους μικρότερους από 13 Angstroms [1,3 nm] σε διάμετρο, και επομένως μπορούν εύκολα να φιλοξενήσουν απλά οργανικά μόρια), μπορούν να παρέχουν μικροαντιδραστήρες στους οποίους επιτελείται εύρος «πράσινων» χημικών αντιδράσεων, όπως οξειδώσεις και άλλες χρήσιμες διεργασίες, με μικρότερη περιβαλλοντική επίπτωση από ό,τι θα συνέβαινε διαφορετικά, καθώς η χρήση οργανικών διαλυτών ελαχιστοποιείται (Karaca, 2004).

1.3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΕΙΑ

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλοτήτες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm και περιέχουν εσωτερικά και με χαλαρή συνοχή, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Η παρουσία των ευμεγεθών αυτών κοιλοτήτων που ενυδατώνονται, ξεχωρίζει τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία διαφέρουν λόγω της συμπαγούς δομής τους (Μιχαηλίδης και Πόκκια, 2007).



Σχήμα 5: Βασική δομή ζεόλιθου. [Πηγή: ('What is Zeolite?', 2021)]

Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου συνιστά το τετράεδρο $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους με τα οξυγόνα που έχουν αμφότερα στις κορυφές τους και δημιουργούν τα πολυέδρα. Έτσι, προκύπτουν ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τα τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, τα οποία είναι ενυδατωμένα και έχουν κατιόντα (Ca, Na, K), σε μορφή ανταλλάξιμη. Οι πόροι αλληλεπιδρούν με δεσμούς και δημιουργούν μεγάλα, φαρδιά κανάλια διαφόρων μεγεθών ανάλογα με το ορυκτό. Οι ζεόλιθοι έχουν επιπλέον μεγάλους ελεύθερους χώρους ή κλωβούς εσωτερικά και μοιάζουν με δομές σαν κυψέλη. Όταν περιέχεται αλουμίνιο δημιουργείται αρνητικό φορτίο, το οποίο εξισορροπείται από θετικά φορτισμένα κατιόντα (Karaca, 2004).

Τα μόρια νερού αν αλληλεπιδράσουν με τα κατιόντα, μπορούν να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με διαφορετικά κατιόντα, χωρίς να μεταβάλλεται αρκετά η δομή του πλέγματος. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Alin (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα, που καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των ζεόλιθων (Μιχαηλίδης και Πόκκια, 2007).

1.3.3 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Στους ζεόλιθους υπάρχουν συνδεδεμένα χαλαρά ανταλλάξιμα κατιόντα (εντός του πλέγματος) τα οποία σε περίπτωση έκπλυσης με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος, μπορούν να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν. Αυτή συνιστά την ιοντοεναλλακτική ικανότητα τους και η μέτρηση της γίνεται σε cmolc/kg. Αυτή επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες (Μιχαηλίδης και Πόκκια, 2007):

- Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- Τη θερμοκρασία στο διάλυμα
- Το pH
- Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
- Τα διάφορα ανιόντα που βρίσκονται μαζί με τα κατιόντα στο διάλυμα
- Το διαλυτικό μέσο (κυρίως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Τα κατιόντα έχουν την ικανότητα ανταλλαγής από τον ζεόλιθο με άλλους τύπους κατιόντων που εισέρχονται στη φάση διαλύματος. Επομένως, οι ζεόλιθοι καθίστανται αποδοτικά υλικά ανταλλαγής ιόντων, για την αποσκλήρυνση του νερού, για την απομάκρυνση τοξικών κατιόντων βαρέων μετάλλων Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} από τα λύματα. Επίσης, μπορούν να ανταλλαγούν με πρωτόνια H^+ για να σχηματίσουν στερεάς φάσης όξινους καταλύτες και να χρησιμοποιηθούν εκτενώς στην πετροχημική βιομηχανία (Rhodes, 2010).

Ο ζεόλιθος με αρνητικό φορτίο μπορεί να 'παγιδεύσει' αρκετά θετικά κατιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, βάριο και ασβέστιο και θετικά φορτισμένες ομάδες όπως το νερό και την αμμωνία. Τόσο τα ανθρακικά όσο και τα νιτρικά ιόντα έλκονται από το αρνητικό φορτίο στους ζεόλιθους. Επομένως, τα κατιόντα αλκαλίων και αλκαλιμετάλλων εδάφους έλκονται παρομοίως και το νερό μπορεί να απορροφηθεί από τους ζεόλιθους (Karaca, 2004).

1.3.4 ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ

Ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να ενισχύει τη δομή και χημική σύσταση ενός εδάφους καθώς εξουδετερώνει τα οξέα. Είναι σημαντική η δράση του στη διατήρηση της υδατοϊκανότητας του εδάφους όταν πρόκειται για αμμώδη εδάφη (Μιχαηλίδης και Πόκκια, 2007). Η δομή του φυσικού κλινοπτιλόλιθου είναι η καταλληλότερη για την απορρόφηση και την ανταλλαγή ιόντων. Έχοντας συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας αργής απελευθέρωσης διαφορετικής κατηγορίας αγροχημικών. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι αποτελεσματικοί στη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και την αποκατάσταση του μολυσμένου εδάφους (Reháková et al., 2004).

Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος μέσω ανταλλαγής ιόντων βαρέων μετάλλων και απορρόφησης τοξικών ουσιών στις κοιλότητες και τα κανάλια του εμπόδιζε την υποδοχή τους στα φυτά. Η ανάλυση του φυτικού υλικού σε φυτά κριθαριού, έδειξε ότι η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Pb, Cd και Cr) καθώς και σε PCB (πολυχλωριωμένα διφαινύλια) βρέθηκε σε φυτά που μεγάλωσαν σε μολυσμένα εδάφη με την προσθήκη φυσικού ζεόλιθου. Τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε μολυσμένα εδάφη με την προσθήκη ζεολιθικού λιπάσματος εμφάνισαν λίγο υψηλότερη περιεκτικότητα (Reháková et al., 2004).

Ο κλινοπτιλόλιθος στη γεωργία βελτιώνει την απόδοση των χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων, προάγοντας έτσι την βελτιωμένη ανάπτυξη των φυτών και επομένως την ενίσχυση της απόδοσης. Στα λιπάσματα που περιέχεται ζεόλιθος μετά από προσθήκη, η διατήρηση των θρεπτικών συστατικών είναι σημαντική κι επομένως ευνοείται για μεγάλο χρονικό διάστημα η ποιότητα του εδάφους ενισχύοντας την ικανότητα απορρόφησης του. Σχετίζεται με τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά του φυτού όπως το άζωτο (N) και το κάλιο (K), καθώς και το ασβέστιο, το μαγνήσιο και τα μικροστοιχεία. Ο ζεόλιθος μπορεί να συγκρατήσει αυτά τα θρεπτικά στη ζώνη της ρίζας για να αξιοποιηθούν από τα φυτά όταν απαιτείται (Karaca, 2004).

Επιπλέον, στη καλλιέργεια τροφίμων που αναπτύσσονται σε έδαφος με υψηλές ποσότητες Pb, Cd και Cu μπορούν να προστατευθούν λόγω της ικανότητας απορρόφησης τους από τους ζεόλιθους (Karaca, 2004). Σε αντίθεση με άλλες εδαφοβελτιώσεις, ο ζεόλιθος δεν διασπάται με την πάροδο του χρόνου αλλά παραμένει στο έδαφος για να βελτιώσει την συγκράτηση θρεπτικών ουσιών. Η δομή του ζεόλιθου είναι πορώδης κι ενισχύει τον διαρκή αερισμό και τη διατήρηση υγρασίας και ενεργότητας του εδάφους. Ο ζεόλιθος χαρακτηρίζεται σχεδόν αλκαλικός και η προσθήκη του με λιπάσματα μπορεί να ευνοήσει τη ρύθμιση των επιπέδων pH του εδάφους, αποφεύγοντας έτσι την περιττή εφαρμογή ασβέστη (Karaca, 2004).

Οι διάφοροι ζεόλιθοι είναι επίσης αποδοτικοί σε στρατηγικές περιβαλλοντικής απορρύπανσης. Οι διαφοροποιημένοι ζεόλιθοι με επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν τοξικά ανιόντα όπως χρωμιούχους και οργανικούς ρύπους, π.χ. τριχλωροαιθυλένιο, ταυτόχρονα από το περιβάλλον (Rhodes, 2010).

Η περιβαλλοντική μόλυνση από τοξικά ανιόντα μπορεί να εξαλειφθεί, καθώς ένας ζεόλιθος που ανταλλάσσεται με σίδηρο μπορεί να προστεθεί για την απομάκρυνση ραδιενεργού ιωδίου, το οποίο και σχηματίζεται και διατηρείται

στο δίκτυο που περιβάλλει τον ζεόλιθο. Η τεχνική μπορεί να προσαρμοστεί για τη μεταχείριση κι άλλων τοξικών ανιόντων όπως το κυάνιο, αρσενικό, χρωμικό, μολυβδαινικό κ.α. (Rhodes, 2010).

1.4 ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΡΙΤΑΜΟΥ

1.4.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ

Το **κρίταμο** μπορεί να αναφερθεί και ως κρίθμο, κρίθαμο, ακκρίθαμος, αρμύρα και τσίμπαλα. Αναπτύσσεται αυτοφυώς σε όλες τις ακτές της Ευρώπης και συναντάται από τις ακτές του Ατλαντικού ως τη Μαύρη και Κασπία θάλασσα και τις παραθαλάσσιες περιοχές της Μεσογείου (Λάζαρη κ.ά., 2015). Έχει αναφερθεί από έργο του Σαίξπηρ ότι είναι μεγάλοι οι κίνδυνοι κατά τη συγκομιδή του καθώς βρίσκεται σε απόκρημνα βράχια. Εμπορικά καλλιεργείται στην Ιταλία και τη Γαλλία, ενώ στην Ελλάδα συγκομίζεται στην άγρια μορφή του (Χα και Πετρόπουλος, 2014). Σύμφωνα με την (Λάζαρη κ.ά., 2015), το όνομα του φυτού είναι ελληνικής προελεύσεως και οφείλεται στην ομοιότητα του καρπού που παράγει, με αυτούς του φυτού *Hordeum vulgare* (Poaceae), δηλαδή του κριθαριού (κριθάρι *crithmum*), ενώ η λέξη *maritimum* είναι λατινικής προελεύσεως και δηλώνει ότι ευδοκιμεί σε παραθαλάσσιες περιοχές. Από την αρχαιότητα γίνονται αναφορές στις θεραπευτικές δράσεις του κρίταμου, με τον Διοσκουρίδη, τον Ιπποκράτη και τον Πλίνιο να του προσδίδουν αντισκορβουτική και διουρητική δράση.



Σχήμα 6: Φύλλα (αριστερά) και καρποί (δεξιά) του κρίταμου. [Πηγή: (Renna, 2018)]

1.4.2 ΒΟΤΑΝΙΚΑ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ, ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ:

Το κρίταμο είναι ένα πολυετές αλόφυτο (αντοχή στα άλατα) με σαρκώδη φύλλα και ύψος 20-50 εκ. Οι ρίζες του διεισδύουν σε μεγάλο βάθος κι είναι ξυλώδεις. Οι βλαστοί του φυτού είναι ραβδωτοί και εσωτερικά συμπαγείς, ενώ η βάση του ξυλώδης. Έχει σύνθετα λεία και σαρκώδη φύλλα με εγκολπώσεις και δύο ή τρεις σχισμές με χρώμα ανοιχτό πράσινο προς μπλε. Χαρακτηριστικό είναι το οξύληκτο έλασμα του σε σχήμα λόγχης. Στα ανώτερα φύλλα υπάρχουν κολεοί περιμετρικά του μίσχου και στα κατώτερα μακριοί μίσχοι με κοντούς κολεούς. Τα άνθη του κρίταμου είναι μικρά σύνθετα σκιάδια και δημιουργούνται στις απολήξεις των ανθικών στελεχών. Κάθε σκιάδιο φέρει 6-8 άνθη με χρώμα ανοιχτό πράσινο προς κίτρινο. Τα σέπαλα είναι μικρά κι οι καρποί έχουν σχήμα ωοειδές ελλειψοειδές, φελλώδη υφή και χρώμα πράσινο-ιώδες (Μαλούπα κ.ά., 2013), (Χα και Πετρόπουλος, 2014).



Σχήμα 7: Κρίταμο. (Πηγή: (SEA FENNEL | HGC-HANOS BE)

Είναι εντομόφιλα και η περίοδος άνθισης διαρκεί από τον Ιούνιο έως τον Οκτώβριο (Λάζαρη κ.ά., 2015). Οι σπόροι καλύπτονται από δύο περιβλήματα, με το εξωτερικό περίβλημα να περιέχει 20 κανάλια στα οποία υπάρχει υψηλή συγκέντρωση αιθερίων ελαίων, φαινολικών ουσιών και φλαβονοειδών. Το εσωτερικό περίβλημα του σπόρου συνιστά το ενδοσπέρμιο και περιέχει τα λίπη. Το κρίταμο μπορεί να αναπτυχθεί και σε ημισκιερές περιοχές, όμως προτιμά σημεία με ηλιοφάνεια. Είναι ανθεκτικό σε συνθήκες υψηλής αλατότητας, συναντάται σε πετρώδη εδάφη και προτιμά τα ελαφριά και αμμώδη. Οι ανάγκες για θρέψη και άρδευση είναι περιορισμένες αρκεί το έδαφος καλλιέργειας του να έχει καλή στράγγιση (Χα και Πετρόπουλος, 2014). Η εγκατάσταση γίνεται την άνοιξη με φυτά ηλικίας τουλάχιστον δύο μηνών. Τα φυτάρια φυτεύονται σε αποστάσεις 0,30 m μεταξύ των γραμμών και 0,60 – 0,70 m επί της γραμμής και ποτίζονται αμέσως (Μαλούπα κ.ά., 2013).

Πολλαπλασιασμός:

Τα κρίταμα πολλαπλασιάζονται με σπόρο εφόσον πρώτα υπάρχουν τα μητρικά φυτά από τα οποία θα χρησιμοποιηθούν τα σπέρματα για την αγενή αναπαραγωγή. Η επιλογή της ιστοκαλλιέργειας είναι η πιο αποτελεσματική και γρήγορη, όμως για μεγάλες εκτάσεις το κόστος είναι αρκετά αυξημένο οπότε γίνεται συνδυασμός μεθόδων (Μαλούπα κ.ά., 2013).

Εδαφικές απαιτήσεις – Λίπανση:

Το είδος μπορεί να αναπτυχθεί σε αλατούχα εδάφη και να ποτιστεί με αραιωμένο θαλασσινό νερό ή αραιωμένο υφάλμυρο νερό. Ωστόσο, κατά τη βλάστηση και τα πρώιμα στάδια ανάπτυξης, απαιτείται άρδευση με μη αλατόνερο (Atia et al., 2011).

Απόδοση:

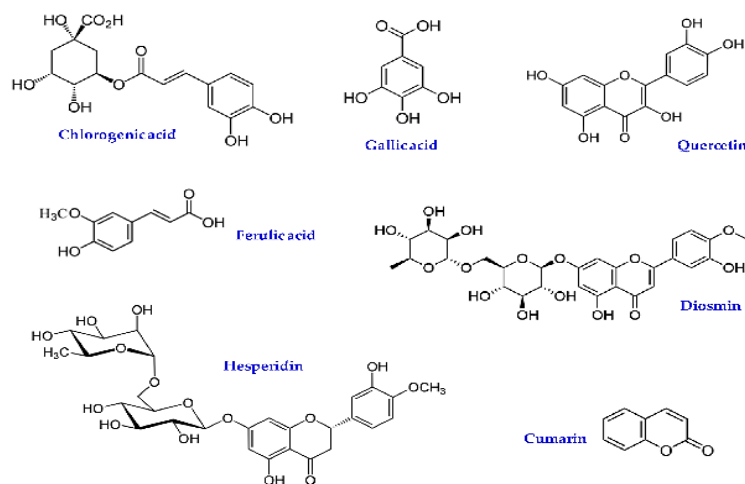
Μετά την ολοκλήρωση μιας συγκομιδής η απόδοση κυμαίνεται στα 1000-13000 kg/στρ., (335 g/φυτό κατά μέσο όρο) όσον αφορά το νωπό βάρος (Μαλούπα κ.ά., 2013).

1.4.3 ΧΡΗΣΕΙΣ, ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ

Το κρίταμο καταναλώνεται με διάφορους τρόπους: ελάχιστα βρασμένο ή φρέσκο σαν σαλάτα και σε ξύδι ή άλμη για μακροχρόνια διατήρηση (Λάζαρη, κ.ά., 2015). Τα φρέσκα φύλλα ή και οι βλαστοί συλλέγονται νωρίς την άνοιξη και με τη χρήση αλατιού φτιάχνεται το 'τουρσί', που έχει όλο και αυξανόμενη ζήτηση στη Μεσόγειο και το Ηνωμένο Βασίλειο λόγω της ιδιαίτερης γεύσης του. Μπορεί να αξιοποιηθεί και το θρεπτικό λάδι των σπερμάτων του το οποίο αποτελείται από λιπαρά οξέα παρόμοια με του ελαιόκαρπου (Χα και Πετρόπουλος, 2014). Έχει υψηλή διαθρεπτική αξία και πλούσια φαρμακευτική

δράση (Χα και Πετρόπουλος, 2014). Για παθήσεις του πεπτικού συστήματος και τη θεραπεία της νεφρικής ανεπάρκειας χρησιμοποιείται έγχυμα από τα φύλλα του κρίταμου (Λάζαρη κ.ά., 2015). Η ιατρική αξιοποιεί τα λιπαρά οξέα που συναντώνται στα βρώσιμα μέρη του φυτού, για τη ρύθμιση του μεταβολισμού και την αποτελεσματικότητα κατά των καρδιακών παθήσεων (Παπαγιαννίδου, 2021).

Λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε βιταμίνη C, δρα θεραπευτικά ως αντισκορβουτικό καθώς και ως διουρητικό. Περιέχει αλκοολικά και υδατικά εκχυλίσματα που είναι υψηλά σε θρεπτικές ουσίες, όπως αμινοξέα, βιταμίνες C, E, και K, ιώδιο και μεταλλικά άλατα. Στα εκχυλίσματα έχουν βρεθεί μεταξύ άλλων καροτενοειδή και φαινολικά παράγωγα (φαινολικά οξέα: χλωρογενικό οξύ και παράγωγά του, φλαβονοειδή: διοσμίνη, εσπεριδίνη και ταννίνες). Στα φύλλα περιέχονται πολυακετυλένια με τα δύο κυρίαρχα: την φαλκαρινόλη και την φαλκαρινδιόλη, ουσίες με επιβεβαιωμένα ισχυρή αντιμικροβιακή και κυτταροτοξική δράση. Σχετικά με τα οξέα είναι πλούσιο σε Ω3 και Ω6 λιπαρά οξέα, τα οποία έχουν αντιγηραντική δράση και ρυθμίζουν το μεταβολισμό (Λάζαρη κ.ά., 2015). Σχετικά με την εποχή συγκομιδής του φυτού, αυτή επηρεάζει την περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε φαινολικά παράγωγα. Την περίοδο άνθισης (φάση αναπαραγωγής) του, δηλαδή τους καλοκαιρινούς μήνες, το ποσοστό των φαινολικών ουσιών στο υπέργειο μέρος είναι μέγιστη (Χα και Πετρόπουλος, 2014).



Σχήμα 8: Χημική δομή ορισμένων βιολογικά ενεργών φαινολικών ενώσεων που βρίσκονται στο κρίταμο.

[Πηγή: (Renna, 2018)]

Σημαντικά ποσοστά αιθέριου ελαίου απαντώνται στα υπέργεια μέρη του φυτού με τη σύσταση του να διαφοροποιείται καθώς επηρεάζεται από την εποχή, τη γεωγραφική προέλευση και τη περίοδο συγκομιδής. Στον καρπό το ποσοστό των λιπιδίων φθάνει το 44,4% σε ξηρό βάρος. Το έλαιο του καρπού είναι πλούσιο σε ελαϊκό οξύ (78,6%), χαμηλό σε παλμιτικό οξύ (4,8%) και με μικρή ποσότητα λινοϊκού οξέος (15,4%). Αυτή η σύνθεση είναι παρόμοια με το ελαιόλαδο και το λάδι *capota*. Συστατικά που μπορούν να βρεθούν ως κύρια συστατικά στο έλαιο κρίταμου είναι μονοτερπένια όπως το σαβινένιο, λιμονένιο, g-τερπινένιο, μεθυλθυμόλη, θυμόλη μεθυλαιθέρας, τερπινεν-4-όλη, άνηθος απιόλη, ρ-κυμένιο, β-πινένιο και β-φελλανδρένιο (Λάζαρη κ.ά., 2015). Οι διαφορές στη χημική σύνθεση μπορεί να υποδηλώνουν διαφορετικούς χημειότυπους κρίταμου. Το αιθέριο έλαιο έχει έντονη αντιφλεγμονώδη,

αντιβακτηριδιακή και αντιοξειδωτική δράση και περιέχει ανηθοαπιόλη (14,3-40,2%), μεθυλεθαίρα θυμόλης (20,6-40,4%) και γ-τερπινένιο (19,3-30,6%). Τα παραπάνω συστατικά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το κρίταμο μπορεί να γίνει μια δυναμική καλλιέργεια σε διάφορους τομείς και βιομηχανίες που αξιοποιούν τις αντιμικροβιακές και αντιβακτηριακές, αντιοξειδωτικές, εντομοαπωθητικές, φαρμακευτικές και αρωματικές ιδιότητες του μέσω των αιθέριων ελαίων (Μαλούπα κ.ά., 2013). Η κατανάλωση του από άτομα με υπέρταση πρέπει να αποφεύγεται, διότι περιέχει υψηλές τιμές Na (290 mg ανά 100 gr νωπού προϊόντος) (Χα και Πετρόπουλος, 2014).

1.5 ΚΕΝΑ ΣΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Υπάρχουν πολυπληθείς έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στα φυτά και στο έδαφος, όμως δεν έχουν διερευνηθεί οι επιδράσεις τους σε πολλά είδη φυτών με εξαιρετικούς μηχανισμούς αντοχής. Το κρίταμο (*Crithmum maritimum*), ως ένα ανθεκτικό φυτό στις αβιοτικές καταπονήσεις κρίνεται αναγκαίο να μελετηθεί περαιτέρω. Επιπρόσθετα, δεν βρέθηκαν ολοκληρωμένες πηγές αξιολόγησης της κοπριάς και του ζεόλιθου σε σχέση με τα ρυπασμένα εδάφη στα οποία χορηγούνται.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του ζεόλιθου και της κοπριάς στα αλόφυτα κρίταμου σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα για την επιλογή τους ως καλλιέργεια φυτοεξυγίανσης εδαφών.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Τα αρχικά στάδια της εγκατάστασης του πειράματος έλαβαν χώρα στο αγρόκτημα του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, στο Βελεστίνο, ενώ οι λοιπές διεργασίες έγιναν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας στο Πανεπιστήμιο του ίδιου τμήματος.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος που ξεκίνησε στις 20/05/2021, χρησιμοποιήθηκαν 45 φυτά κρίταμου *Crithmum maritimum* σε δίσκους σποράς από φυτώριο στο Βόλο. Η πρότυπη γλάστρα για τις μετρήσεις είχε όγκο 2 L όπως κι οι γλάστρες μεταφύτευσης. Σχεδιάστηκαν οι βάσεις της γλάστρας (για τον πυθμένα) από διηθητικό χαρτί με σκοπό τη καλύτερη συγκράτηση του εδαφικού διαλύματος και στη συνέχεια προετοιμάστηκαν τα μίγματα του τελικού υποστρώματος των φυτών. Για τη δημιουργία τους χρειάστηκε μια γαβάθα 20 L, μια μεταλλική σπάτουλα, μια ζυγαριά και η πρότυπη γλάστρα που προαναφέρθηκε.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκαν 3 μεταχειρίσεις με 15 γλάστρες η κάθε μία.

Η πρώτη μεταχείριση ήταν ο Μάρτυρας (Control) και περιείχε έδαφος και περλίτη σε αναλογία 1:1 κατ' όγκο, συνολικού όγκου 1,5 L. Στη δεύτερη μεταχείριση κάθε γλάστρα είχε έδαφος και περλίτη σε αναλογία 1:1 και 50 g ζεόλιθο. Στη τρίτη μεταχείριση κάθε γλάστρα είχε έδαφος και περλίτη σε αναλογία 1:1 και 50 g ξηρής κοπριάς. Το ρυπασμένο έδαφος που εγκαταστάθηκαν τα φυτά προερχόταν από τη βιομηχανική περιοχή του Λαυρίου και ο ζεόλιθος ήταν Βουλγαρικής προέλευσης με κόκκους μεγέθους 0-0,8 mm (Vivolith 85). Έγιναν 15 επαναλήψεις για κάθε μεταχείριση και μετά τη μεταφύτευση στις γλάστρες, τα φυτά αρδεύτηκαν.

Την επόμενη μέρα στις 21/05/2021 ξεκίνησε το αυτόματο πότισμα το απόγευμα και στα φυτά έγινε με υδρολίπανση η πρώτη θρέψη. Οι επόμενες λιπάνσεις πραγματοποιήθηκαν στις 04/06/2021 και 18/06/21, δηλαδή ανά δυο εβδομάδες. Επιλέχθηκε το λίπασμα 20-20-20, αραιώθηκαν 100 g σε 100 L νερού και εφαρμόστηκαν 150 mL σε κάθε γλάστρα. Ταυτόχρονα, έγινε και απομάκρυνση των ζιζανίων για να μην ανταγωνίζονται το κρίταμο σε νερό και θρεπτικά. Η άρδευση συνεχιζόταν καθημερινά λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών κατά το καλοκαίρι.

Η τεχνική της δειγματοληψίας για το έδαφος και το υπέργειο τμήμα του φυτού ξεκίνησε στις 22/10/2021.

ΜΑΡΤΥΡΑΣ	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	ΚΟΠΡΙΑ
1 kg ΕΔΑΦΟΣ	1 kg ΕΔΑΦΟΣ	1 kg ΕΔΑΦΟΣ
1 kg ΠΕΡΛΙΤΗΣ	1 kg ΠΕΡΛΙΤΗΣ	1 kg ΠΕΡΛΙΤΗΣ
	50 g ΖΕΟΛΙΘΟΣ	50 g ΚΟΠΡΙΑ



Άρδευση
καθημερινά

Υδρολίπανση
20-20-20 ανά
2 εβδομάδες



2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Για τα **πρωτογενή** δεδομένα του πειράματος, έγιναν μετρήσεις της φυτομάζας του κρίταμου (νωπό και ξηρό βάρος) και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των μετάλλων. Στα φυτικά δείγματα ο προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο εκχύλισης με HCl 20% v/v, ενώ στα εδαφικά ακολουθήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης με διάλυμα DTPA.

Ως προς τα **δευτερογενή** δεδομένα, έγινε υπολογισμός της πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από το φυτό. Η πρόσληψη αφορά στα μg μετάλλου στο φυτό ανά μονάδα μάζας εδάφους (εδώ: 1 kg ή 1 γλάστρα) και μετρά το βαθμό μετακίνησης του μετάλλου από το φυτό στο έδαφος. Αντίθετα, η συγκέντρωση που μετρήθηκε πρόκειται για τα mg μετάλλου στο φυτό ανά 1 kg φυτού.

Για την εκτίμηση της καταλληλότητας του κρίταμου ως μέσο φυτοεξυγίανσης σε ένα ρυπασμένο έδαφος, έγινε υπολογισμός των ετών που χρειάζονται για τη συγκέντρωση του μετάλλου στα όρια. Βρέθηκαν, δηλαδή, πόσα έτη απαιτούνται από το κρίταμο για να απομακρύνει όλη τη ποσότητα ενός μετάλλου που βρίσκεται στο έδαφος.

Επιπλέον, προσδιορίστηκε ο δείκτης BAI (Bioaccumulation Index) ή συντελεστής μεταφοράς TC (Transfer coefficient). Είναι το κλάσμα $\frac{[M]}{[M]}$ στο φυτό/ $\frac{[M]} στο έδαφος όπου $[M]$ η συγκέντρωση του μετάλλου σε mg μετάλλου στο φυτό ανά 1 kg φυτού. Ο συντελεστής είναι ένδειξη της ταχύτητας μετακίνησης του μετάλλου από το έδαφος στο φυτό και εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου. Όσο μεγαλύτερος είναι, τόσο πιο μεγάλη είναι η μετακίνηση του μετάλλου.$

2.3 ΦΥΤΟ

Με την έναρξη της τεχνικής της δειγματοληψίας, έγινε κοπή του 80% του τμήματος του φυτού. Απορρίφθηκε το ανθικό στέλεχος, ζυγίστηκε το νωπό βάρος σε g, τοποθετήθηκε σε χάρτινες σακούλες με κωδικούς για κάθε δείγμα. Στο εργαστήριο, ακολούθησε η τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο στους 70 °C για 48 h μέσα σε χαρτόκουτες. Η ποσότητα που ζυγίστηκε μετά τη κοπή πρόκειται για το νωπό βάρος, ενώ αυτή που τοποθετήθηκε στο θερμοθάλαμο αποτελεί το ξηρό βάρος. Η ζύγιση έγινε σε πλαστικό σκεύος και χωρίς τη χαρτοσακούλα που ζύγιζε 11 g.

Αφού είχε ολοκληρωθεί η ξήρανση, ζυγίστηκε η χάρτινη σακούλα μαζί με το πλέον ξηρό φυτό και τα δείγματα εδάφους τοποθετήθηκαν στο θερμοθάλαμο στους 70 °C. Ζυγίστηκαν 3 άδειες χάρτινες σακούλες για το προσδιορισμό του Μέσου Όρου (σε g) και ακολούθησε ζύγιση των φυτών μαζί με τις σακούλες. Έπειτα έγινε κονιορτοποίηση σε μύλο άλεσης και κοσκίνισμα των ζυγισμένων αποξηραμένων φυτών. Βρέθηκε ο Μέσος Όρος (σε gr) από 3 πλαστικά φιαλίδια κι από το πλέον κονιορτοποιημένο φυτικό δείγμα, λήφθηκαν 2 g σκόνης και τοποθετήθηκαν κωδικοί στα φιαλίδια τύπου Falcon. Το κονιορτό (σκόνη αποξηραμένου κρίταμου), μεταφέρθηκε σε κεραμικές αριθμημένες πυρίμαχες κάψες. Από 10 δείγματα μετά από τυχαία επιλογή κάθε κωδικού ζυγίστηκε 1 g το οποίο και τοποθετήθηκε σε κάθε κάψα. Αυτές μπήκαν σε

φούρνο αρχικά στους 200 °C για 45', έπειτα στους 350 °C για 45' και τέλος στους 500 °C για 3:30h. Η αύξηση της θερμοκρασίας έγινε σταδιακά.

Για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς, ακολούθησε η διαδικασία της εκχύλισης με HCl 20% v/v. Παραλήφθηκαν οι κάψες με τη τέφρα από τον φούρνο, ζυγίστηκε το βάρος της ογκομετρικής φιάλης των 50 mL και προστέθηκε το εκχυλιστικό υγρό. Δηλαδή, με πιπέτα προστέθηκαν 10 ml HCl στις 3 ογκομετρικές φιάλες, αναμίχθηκαν για καθαρισμό οι κάψες με το HCl και αναδεύτηκαν με κεραμικό σκεύος. Τοποθετήθηκε διηθητικό χαρτί σε χωνί πάνω από τα φιαλίδια Falcon για τη διήθηση και ξεκίνησε η διαδικασία της εκχύλισης (X30 φορές).

Παραλήφθηκαν με αυτόματη πιπέτα 2,5 mL του παραπάνω δείγματος. Χρησιμοποιήθηκαν 3 ανταλλακτικά για τη πιπέτα για να αποφευχθούν τυχόν αναμειξεις από τα διαφορετικά δείγματα. Σε μικρές ογκομετρικές φιάλες των 25 mL προστίθενται οι κατάλληλοι κωδικοί και σε αυτές τοποθετήθηκαν 2,5 mL δείγματος και 25 mL απιονισμένου νερού με μη αυτόματη πιπέτα. Έτσι, ολοκληρώθηκε η αραίωση των φυτικών δειγμάτων, αναδεύτηκε το περιεχόμενο των ογκομετρικών φιαλών και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια Falcon. Το εκχύλισμα που προέκυψε μετρήθηκε στην ατομική απορρόφηση για τον υπολογισμό των μετάλλων Cd, Cu, Pb, και Zn.

2.4 ΕΔΑΦΟΣ

Στη πρώτη φάση της δειγματοληψίας, λήφθηκαν 30 g εδάφους και αφέθηκαν σε χώρο αεριζόμενο για φυσική ξήρανση. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε θερμοθάλαμο στους 70 °C για 48 h, κοσκινίστηκαν και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια Falcon.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης με διάλυμα DTPA (diethylo-triaminopenta-acetic acid, διαίθυλο-τριάμινο-πεντα-οξικό οξύ). Αυτό παρασκευάζεται με την ανάμιξη 9,835 g DTPA, 7,4 g CaCl₂·2H₂O και 74.5 g τριαιθανολαμίνης σε 5 L H₂O. Επίσης, ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στην τιμή 7,3 με μερικές σταγόνες υδροχλωρίου (HCl). Έγινε παραλαβή των κοσκινισμένων δειγμάτων εδάφους και για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση, σε 5 φιαλίδια Falcon (από κάθε κωδικό) ζυγίστηκαν 20g εδάφους. Στα 15 ζυγισμένα δείγματα προστέθηκε με ογκομετρικό κύλινδρο χωρίς αραίωση DTPA. Σε βάρος εδάφους 20 g προστίθονταν 20X2=40 mL DTPA. Το υγρό δείγμα εδάφους-DTPA αφέθηκε για 2 h στον ανακινητήρα. Παράλληλα, προετοιμάστηκαν νέα φιαλίδια Falcon με το χωνί και το διηθητικό χαρτί για να γίνει η εκχύλιση του αναδευμένου δείγματος.

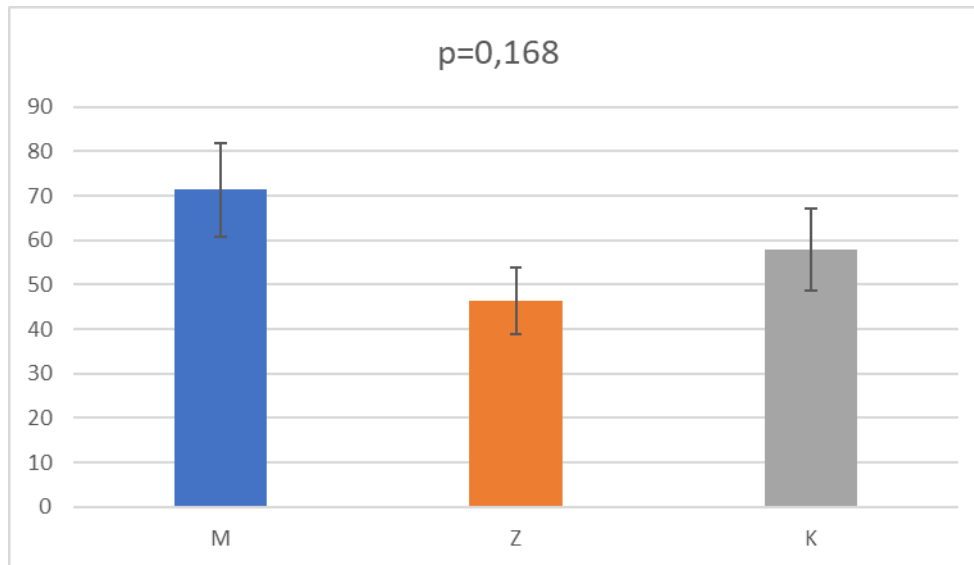
Παραλήφθηκαν με αυτόματη πιπέτα 2,5 mL του παραπάνω δείγματος. Χρησιμοποιήθηκαν 3 ανταλλακτικά για τη πιπέτα για να αποφευχθούν τυχόν αναμειξεις από τα διαφορετικά δείγματα. Σε μικρές ογκομετρικές φιάλες των 2 mL προστίθενται κωδικοί και σε αυτές τοποθετήθηκαν 2,5 mL δείγματος και 25 mL απιονισμένου νερού με μη αυτόματη πιπέτα. Ολοκληρώθηκε η αραίωση των εδαφικών δειγμάτων, αναδεύτηκε το περιεχόμενο των ογκομετρικών φιαλών και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια Falcon.

Στη τελική φάση, τα εδαφικά δείγματα που ήταν X10 αραιωμένα, λόγω αυξημένης περιεκτικότητας σε Zn αραιώθηκαν X100. Ξανά έγινε η μέτρηση των εκχυλισμάτων στην ατομική απορρόφηση και επαναλήφθηκε η προαναφερθείσα διαδικασία της αραιώσης.

2.5 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

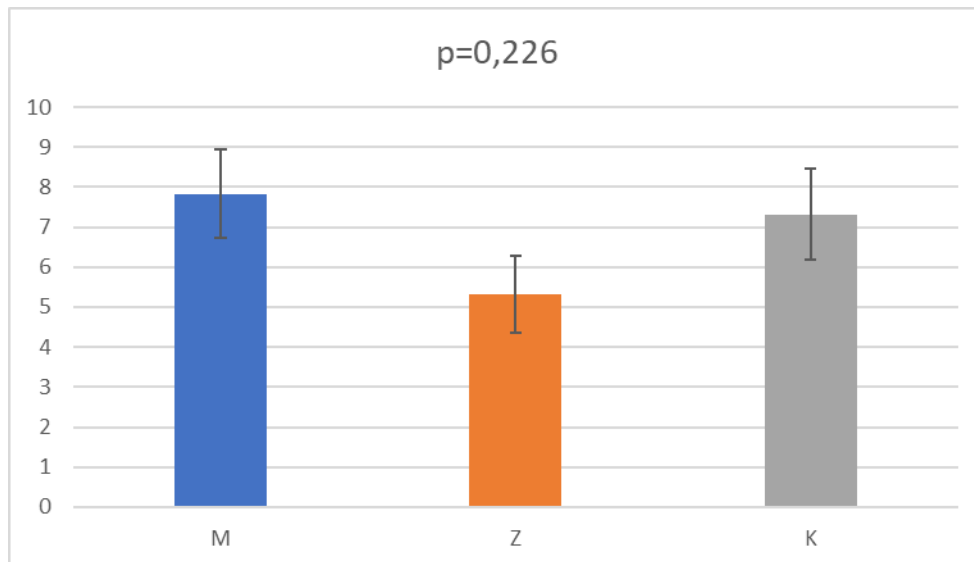
Το πείραμα ήταν πλήρως τυχαιοποιημένο και μονοπαραμετρικό. Τα πρωτογενή δεδομένα του πειράματος επεξεργάστηκαν με μονοπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) για να βρεθούν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων κάθε παραμέτρου σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



«Σχήμα 9: Νωπό Βάρος φυτού κρίταμου σε γραμμάρια (g) στις διάφορες μεταχειρίσεις του πειράματος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Παρατηρείται ότι το νωπό βάρος του υπέργειου τμήματος του φυτού είναι μεγαλύτερο κατά 24,9 g στο έδαφος χωρίς καμία προσθήκη, σε σχέση με το έδαφος που έχει ζεόλιθο. Επίσης, το έδαφος με κοπριά πρόσθεσε στο φυτό 13,3 g, σε σχέση με το έδαφος με τον ζεόλιθο. Είναι χαρακτηριστική, επομένως, αυτή η διαφορά στη τάση αύξησης του νωπού βάρους του κρίταμου ανάλογα με τη μεταχείριση, όμως θεωρείται στατιστικά μη σημαντική. Οι τιμές του νωπού βάρους των φυτών στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 71,3 g στον μάρτυρα, 46,4 g στο έδαφος με ζεόλιθο και 58 g στο έδαφος με κοπριά.

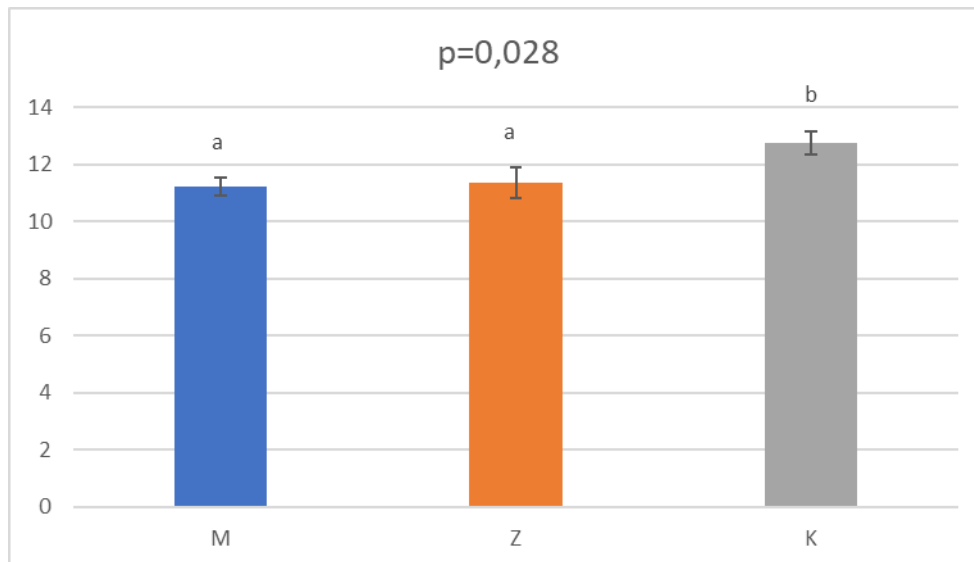


«Σχήμα 10: Ξηρό Βάρος φυτού κρίταμου σε γραμμάρια (g) στις τρεις μεταχειρίσεις του πειράματος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Οι αναλογίες είναι αντίστοιχες με αυτές του νωπού βάρους, επομένως κι εδώ το ξηρό βάρος του φυτού είναι μεγαλύτερο στον μάρτυρα και μικρότερο στη μεταχείριση με τον ζεόλιθο. Το φυτό ζυγίζει αθροιστικά μόλις 0,5 g λιγότερο σε σχέση με τον μάρτυρα. Οι τιμές του ξηρού βάρους των φυτών στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 7,8 g στον μάρτυρα, 5,3 g στο έδαφος με ζεόλιθο και 7,3 g στο έδαφος με κοπριά. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

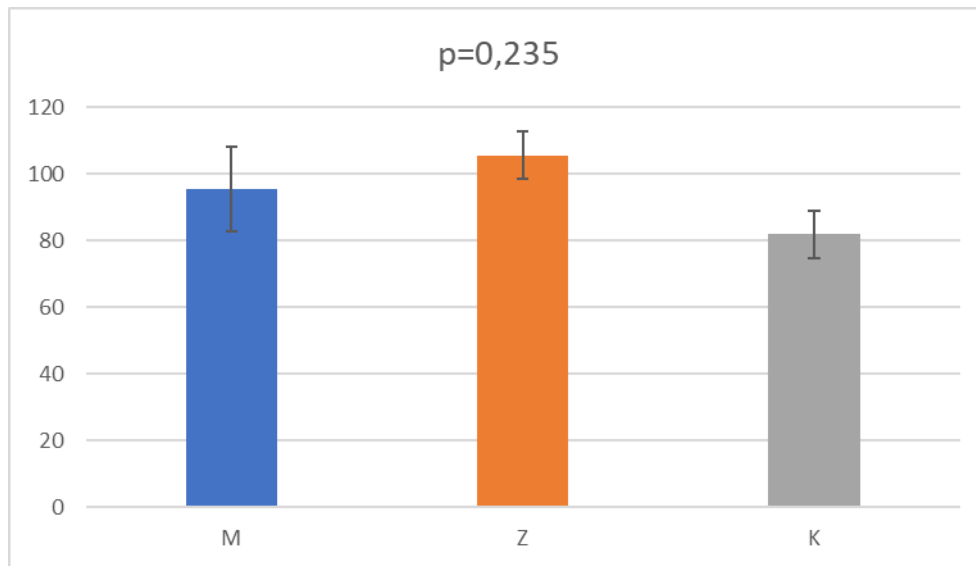
Σε μετρήσεις της βιομάζας σε πείραμα με δέντρα μηλιάς και φυτά ντοματιάς, ο ζεόλιθος προκάλεσε μερική αύξηση στο ξηρό βάρος. Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να απορροφούν μόρια CO₂, αυξάνοντας τη περιεκτικότητα του κοντά στα στομάτια δηλαδή, αυξάνεται η φωτοσύνθεση. Η διαφορά βέβαια ήταν στατιστικά μη σημαντική από τον μάρτυρα οπότε συνάδει με τα αποτελέσματα του σχήματος 1 και 2. (De Smedt, Steppe and Spanoghe, 2017) Σε άλλο πείραμα για την επίδραση του ζεόλιθου στην ανάπτυξη των φυτών φράουλας, αυξήθηκε επίσης η φωτοσυνθετική ικανότητα καθώς ο ζεόλιθος αύξησε τη διαθεσιμότητα διαφόρων θρεπτικών και νερού στο φυτό. Συγκεκριμένα, στο μάρτυρα το νωπό βάρος των βλαστών ήταν 29,6 g και το ξηρό βάρος 9,7 g και με τη χορήγηση μόλις 1 g ζεόλιθου αυξήθηκε σε 41,3 g και 12,5 g αντίστοιχα, επομένως η διαφορά ήταν στατιστικά σημαντική (Abdi, Khosh-Khui and Eshghi, 2006).

Σε πείραμα σε φασόλια *Vigna unguiculata* η επίδραση της κοπριάς στην ανάπτυξη του φυτού ήταν στατιστικά μη σημαντική σε σχέση με τον μάρτυρα. Το νωπό βάρος ζύγιζε 44 g και το ξηρό 14,9 g και με τη χορήγηση κοπριάς αγελάδας αυξήθηκε σε 47,6 g και 15,9 g αντίστοιχα (Fatahi, Mobasser and Akbarian, 2014). Πιο αυξητική τάση στο ξηρό βάρος των βλαστών κατά 25% παρατηρήθηκε στο αλόφυτο *Atriplex undulata* σε σχέση με τον μάρτυρα μετά τη προσθήκη κοπριάς (Khaitov et al., 2019).



«Σχήμα 11: Ποσοστό % Ξηρό/Νωπό βάρος φυτού κρίταμου στις τρεις μεταχειρίσεις. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα Χ είναι οι εξής: Μ: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Ζ: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, Κ: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα»

Ο λόγος ξηρό/νωπό βάρος παρατηρήθηκε να είναι μεγαλύτερος στη μεταχείριση με τη κοπριά. Τα ποσοστά για τον μάρτυρα και τη μεταχείριση με τον ζεόλιθο διαφέρουν κατά 0,1% και δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Αντίθετα, η μεταχείριση με την κοπριά διαφέρει στατιστικά σημαντικά με τις άλλες δύο. Τα ποσοστά του κλάσματος στις μεταχειρίσεις είναι τα παρακάτω: 11,2% στον μάρτυρα, 11,3% στο έδαφος με ζεόλιθο και 12,7% στο έδαφος με κοπριά.



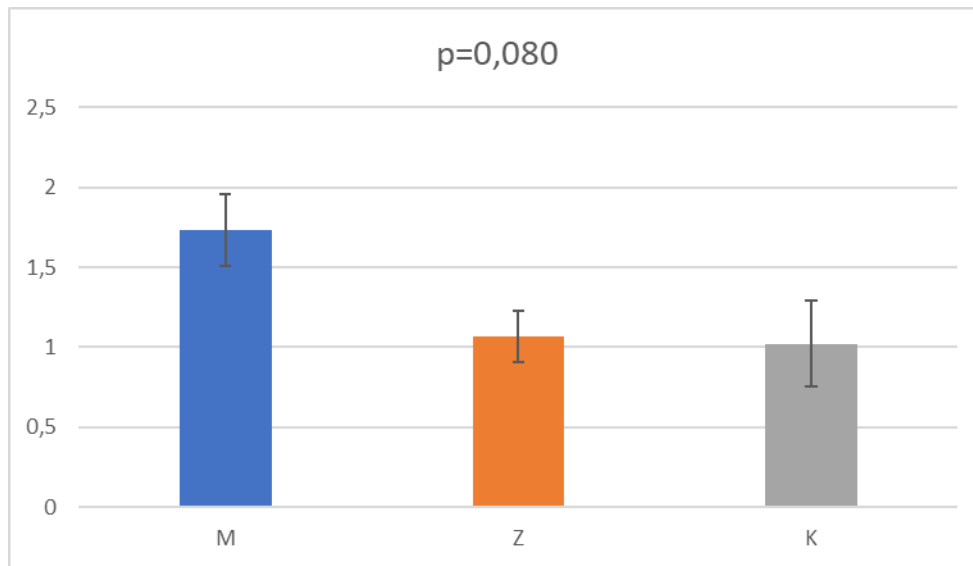
«Σχήμα 12: Συγκέντρωση Cd στο έδαφος σε mg kg⁻¹ εκχυλισμένο με τη μέθοδο DTPA. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Η συγκέντρωση του Cd στο έδαφος είναι αυξημένη στη μεταχείριση με τον ζεόλιθο και μειωμένη στη μεταχείριση με την κοπριά. Ο μάρτυρας έχει κατά 10 μονάδες λιγότερο κάδμιο σε σχέση με το έδαφος με ζεόλιθο. Οι τιμές της συγκέντρωσης Cd στο έδαφος στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 95,5 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 105,6 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 81,9 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μέγιστα ευρωπαϊκά όρια σε κάδμιο στο έδαφος είναι 3 ppm, κι εδώ βρέθηκε να είναι 30 φορές πιο πολλά.

Η έρευνα των Nasrabadí et. al, έγινε για την μελέτη των χαρακτηριστικών προσρόφησης του καδμίου από τον φυσικό ζεόλιθο σε 'κυκλικό αυλό.' Η αύξηση της δόσης του ζεόλιθου στο διάλυμα οδήγησε σε μείωση του ρυθμού προσρόφησης καδμίου ανά μονάδα μάζας, ενώ η συσσωρευτική προσρόφηση γίνεται υψηλότερη, γεγονός που οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των σωματιδίων ζεόλιθου (Nasrabadí et al., 2018). Τα αποτελέσματα άλλης μελέτης σε διαφορετικά εδάφη, έδειξαν ότι ο ζεόλιθος αύξησε την προσρόφηση Cd σε αυτά. Το ποσοστό του Cd που εκροφήθηκε μειώθηκε με την αύξηση του ρυθμού προσθήκης ζεόλιθου. Σε ποσοστό 10% ζεόλιθο, η ποσότητα του Cd που εκροφήθηκε μειώθηκε στο 38%! Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν το σημασία της προσθήκης ζεόλιθου στα εδάφη ως προς την ικανότητά τους να σταθεροποιούν το Cd, και συμφωνούν με τα αποτελέσματα του σχήματος 4. Αναφέρεται επίσης ότι το pH του εδάφους αύξησε την απορρόφηση Cd (εδώ έχουμε pH 7,3) (Tsadilas, Dimoyiannis and Samaras, 1997).

Σε πείραμα σιταριού σχετικά με την ανάπτυξη του παρουσία κοπριάς, βρέθηκε ότι αυτή αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης καδμίου στο έδαφος λόγω της σύστασης της σε οργανική ουσία. Δηλαδή, οι συγκεντρώσεις Cd στο έδαφος που εκχυλίζεται με DTPA αυξάνονται με τη προσθήκη οργανικής

ουσίας. Ωστόσο, επειδή το DTPA είναι ισχυρό εκχυλιστικό, αυτό δεν σημαίνει ότι όλο το DTPA-εκχυλίσιμο Cd είναι φυτοδιαθέσιμο (Grüter et al., 2017). Σε διαφορετική μελέτη για τη βιοδιαθεσιμότητα μετάλλων στα επιφανειακά εδάφη, η μακροπρόθεσμη προσθήκη κοπριάς επηρέασε σημαντικά τη συγκέντρωση του καδμίου που εκχυλίζεται με DTPA. Η εφαρμογή κοπριάς οδήγησε σε συσσώρευση Cd τόσο στα ανταλλάξιμα όσο και στα αναγώγιμα εδαφικά κλάσματα του (Wu et al., 2012).

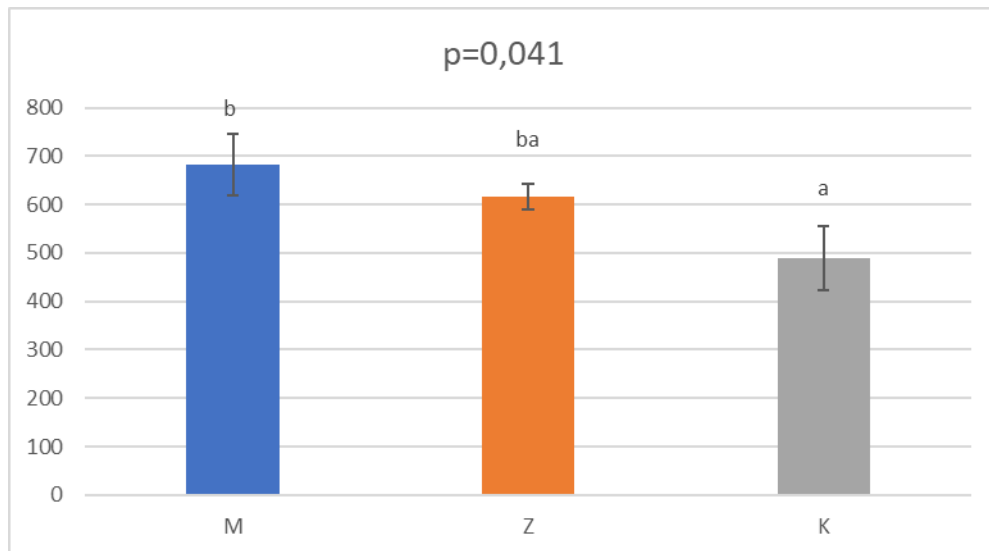


«Σχήμα 13: Συγκέντρωση Cu στο έδαφος σε mg kg⁻¹ εκχυλισμένο με τη μέθοδο DTPA. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Παρατηρείται ότι στον μάρτυρα η συγκέντρωση σε χαλκό ήταν αυξημένη κατά 0,7 μονάδες σε σχέσεις με τις μεταχειρίσεις που μεταξύ τους είχαν σχεδόν ίδια τιμή. Οι τιμές της συγκέντρωσης Cu στο έδαφος στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 1,7 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 1 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 1 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μέγιστα ευρωπαϊκά όρια σε χαλκό στο έδαφος είναι 140 ppm, κι εδώ βρέθηκε να είναι σε φυσιολογικές τιμές.

Στη μελέτη των ρυπασμένων εδαφών με την προσθήκη εδαφοβελτιωτικών, βρέθηκε ότι ο ζεόλιθος έχει πολύ υψηλή δέσμευση στο σύμπλεγμα απορρόφησης και η δράση του περιλαμβάνει μηχανισμούς μείωσης της κινητικότητας του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα. Βρέθηκε επίσης ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ του χαλκού και του ορυκτού αλλά οι αλλαγές στη συγκέντρωση του χαλκού δεν ήταν στατιστικά σημαντικές, όπως και στο σχήμα 5 (Żołnowski and Wyszowski, 2022).

Οι Bolan et al. το 2003, μελέτησαν την επίδραση της κοπριάς στους διάφορους μηχανισμούς του χαλκού. Η προσθήκη κοπριάς αύξησε την προσρόφηση και τη συμπλοκοποίηση του Cu από το έδαφος. Στο ίδιο επίπεδο ολικής προσθήκης οργανικού άνθρακα, βρέθηκε σημαντική διαφορά στην έκταση της προσρόφησης Cu μεταξύ των εδαφών που έχει προστεθεί κοπριά (Bolan et al., 2003).



« Σχήμα 14: Συγκέντρωση Pb στο έδαφος σε mg kg⁻¹ εκχυλισμένο με τη μέθοδο DTPA. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

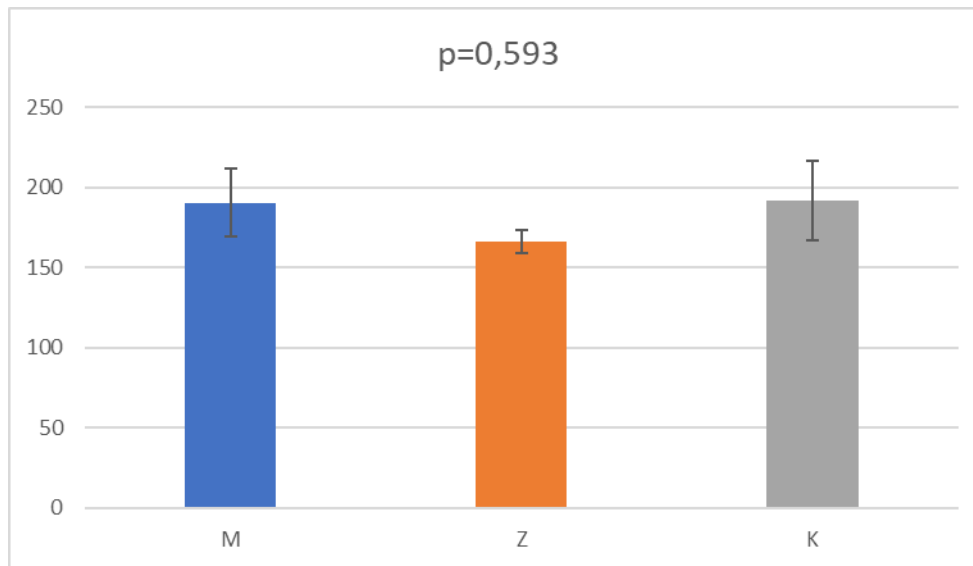
Ο μόλυβδος είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα στο έδαφος και στον μάρτυρα εντοπίστηκε η αυξημένη τιμή του. Μειωμένη ήταν στο έδαφος με κοπριά. Η μείωση αυτή παρουσίαζε στατιστικά σημαντική διαφορά. Επίσης, η προσθήκη ζεόλιθου και κοπριάς στο έδαφος παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές. Οι τιμές της συγκέντρωσης Pb στο έδαφος στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 682,1 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 616,4 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 490,2 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Τα μέγιστα ευρωπαϊκά όρια σε μόλυβδο στο έδαφος είναι 300 ppm, κι εδώ βρέθηκε να έχει διπλάσιες τιμές των ορίων.

Όπως προαναφέρθηκε, ο μόλυβδος (Pb) συγκεντρώνεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, είναι πάρα πολύ δυσκίνητος και δεν μετατοπίζεται σε χαμηλότερους ορίζοντες του εδάφους μέσω της έκπλυσης (Γκόλια, 2003) Αυτό απεικονίζεται και στο σχήμα 14, όπου παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφορά στις μεταχειρίσεις.

Σε αλόφυτο, με τη προσθήκη 5 g/kg ζεόλιθου, η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Pb δε παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές. Όμως όταν η δόση αυξήθηκε σε 10 g/kg, η αλλαγή ήταν στατιστικά σημαντική και μείωσε την συγκέντρωση του ανταλλάξιμου Pb στο έδαφος. Οι ερευνητές συμπέραναν ότι η μορφή του μόλυβδου στο έδαφος με ζεόλιθο τροποποιήθηκε στη μη διαθέσιμη μορφή του. Τα αποτελέσματα συνάδουν με το σχήμα 6 (Li et al., 2009).

Ακόμη, η έρευνα στο τριφύλλι άλφα-άλφα έδειξε ότι τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος με κοπριά εμφάνισαν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις Pb σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Αυτές οι τροποποιήσεις των ιδιοτήτων του εδάφους επηρέασαν τις συγκεντρώσεις των εκχυλίσμων

μετάλλων DTPA. Η κοπριά προβάτων μείωσε τις συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος έως και 34% σε σύγκριση με τον μάρτυρα και αυτό συμφωνεί με το σχήμα 14 (Elouear et al., 2016).

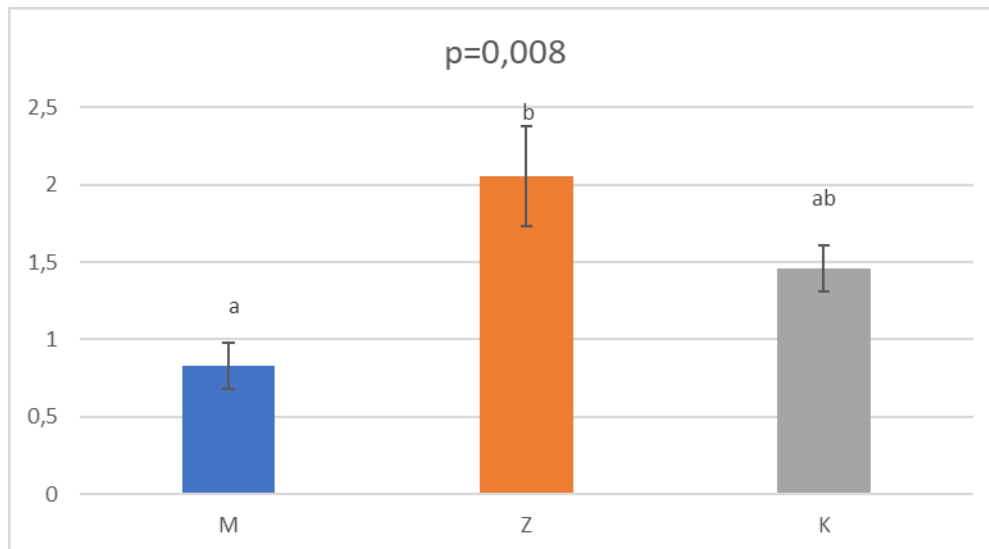


«Σχήμα 15: Συγκέντρωση Zn στο έδαφος σε mg kg⁻¹ εκχυλισμένο με τη μέθοδο DTPA. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Στον μάρτυρα εμφανίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, ακολουθεί η μεταχείριση με κοπριά με μόλις 1,2 μονάδες διαφορά. Φαίνεται ότι ο ζεόλιθος απομάκρυνε τη μεγαλύτερη ποσότητα του μετάλλου. Οι τιμές της συγκέντρωσης Zn στο έδαφος στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 190,6 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 166,3 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 191,8 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα μέγιστα ευρωπαϊκά όρια σε ψευδάργυρο στο έδαφος είναι 300 ppm, κι εδώ βρέθηκε να είναι σε φυσιολογικές τιμές.

Η έρευνα που συμφωνεί με τα παραπάνω αποτελέσματα απέδειξε ότι η συγκέντρωση του εκχυλίσμου με DPTA Zn του εδάφους αυξήθηκε με την προσθήκη κοπριάς, ενώ ο ζεόλιθος τη μείωσε. Η σημαντική αύξηση της τιμής του pH που προκαλείται από τον ζεόλιθο μπορεί να είναι ένας από τους λόγους για τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας Zn (Sun et al., 2022).

Μια έρευνα στο τριφύλλι άλφα-άλφα έδειξε ότι τα φυτά που αναπτύχθηκαν σε έδαφος με κοπριά εμφάνισαν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις Zn σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Αυτές οι τροποποιήσεις των ιδιοτήτων του εδάφους επηρέασαν τις συγκεντρώσεις των εκχυλίσμων μετάλλων DTPA. Η κοπριά προβάτων μείωσε τις συγκεντρώσεις Zn έδαφος έως και 34% σε σύγκριση με τον μάρτυρα και αυτό συμφωνεί με το σχήμα 15 (Elouear et al., 2016).

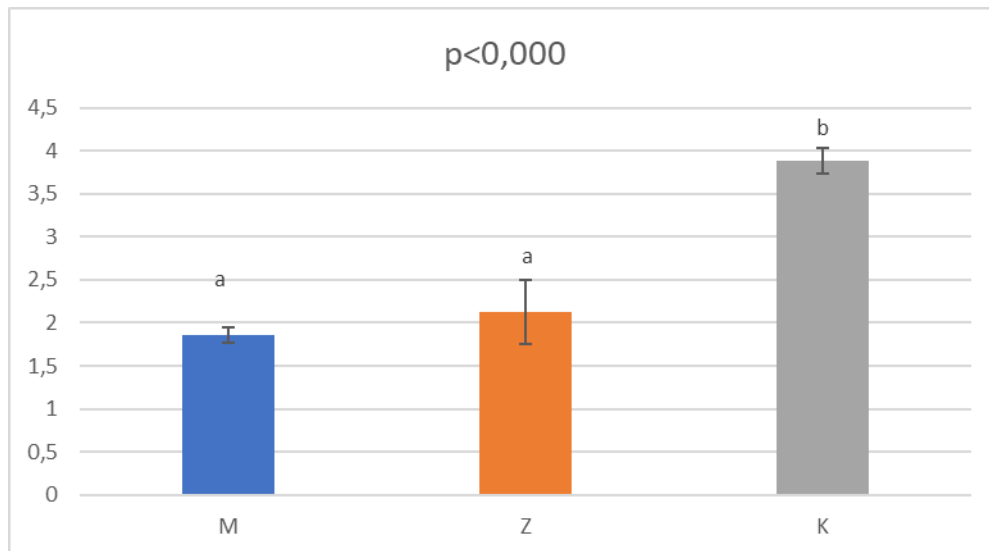


«Σχήμα 16: Συγκέντρωση Cd στο φυτό κρίταμου μετρημένο σε mg μετάλλου στο φυτό ανά kg φυτού. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Η συγκέντρωση καδμίου στον μάρτυρα είναι μικρότερη σε σχέση με τα εδάφη με ζεόλιθο και κοπριά. Συγκεκριμένα στον ζεόλιθο υπάρχει αύξηση κατά 1,2 μονάδες σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Εδώ εντοπίζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ όλων των μεταχειρίσεων. Οι τιμές της συγκέντρωσης Cd στη φυτομάζα του κρίταμου στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 0,8 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 2 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 1,4 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Είναι ένα μη απαραίτητο μέταλλο οπότε αναμένονταν να υπάρχουν 0 ppm, όμως εδώ είχε διπλάσια τιμή.

Έρευνα στο καστανό ρύζι έδειξε ότι η προσθήκη ζεόλιθου μείωσε τη μετατόπιση του Cd από τις ρίζες στα υπέργεια μέρη του φυτού ρυζιού, το οποίο έπαιξε ζωτικό ρόλο στην περιεκτικότητα σε Cd στις ρίζες, τους μίσχους και τα φύλλα (Guo et al., 2021).

Η αποτελεσματικότητα της κοπριάς στη μείωση της πρόσληψης Cd ήταν γενικά μικρή. Η ανάπτυξη του φυτού *Iromoea aquatica* cv. *Kankon* με κοπριά τροποποίησε μόνο τη βιομάζα και δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με του μάρτυρα (Chandra Shaha, Kashem and Osman, 2012). Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά που βρέθηκαν στο κρίταμο. Βέβαια, σε άλλη μελέτη σε αλόφυτο, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο φυτικό ιστό συμπεριλαμβανομένου και του καδμίου, μειώθηκαν στατιστικά σημαντικά με ($p < 0.05$) τη προσθήκη κοπριάς. Αυτά συμφωνούν με το σχήμα 16, οπότε οι μηχανισμοί είναι παρόμοιοι ανάλογα με τον γενότυπο των φυτών (Li et al., 2021).

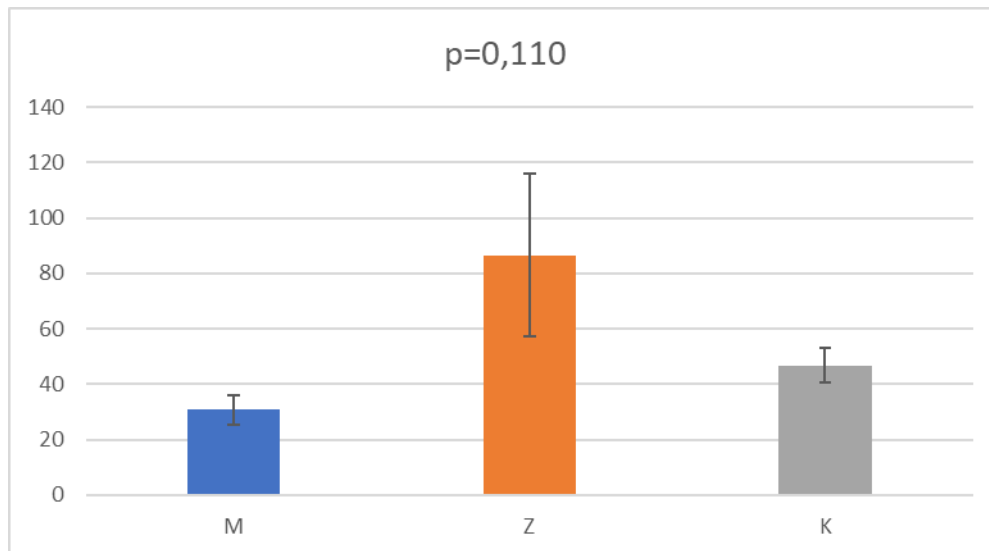


«Σχήμα 17: Συγκέντρωση Cu στο φυτό κρίταμου μετρημένο σε mg μετάλλου στο φυτό ανά kg φυτού. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Ο χαλκός συγκεντρώθηκε περισσότερο στο έδαφος με κοπριά ενώ μόλις κατά 0,3 μονάδες παραπάνω από τον μάρτυρα υπολογίστηκε στο έδαφος με ζεόλιθο. Μεταξύ του μάρτυρα και του εδάφους με ζεόλιθο δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Η μεταχείριση με κοπριά είχε στατιστικά σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις ενώ συνολικά το επίπεδο σημαντικότητας ήταν $p < 0$. Οι τιμές της συγκέντρωσης Cu στη φυτομάζα του κρίταμου στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 1,8 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 2,1 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 3,8 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Πιθανότατα η αυξημένη συγκέντρωση χαλκού στο έδαφος με κοπριά οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου και στην ίδια τη κοπριά πέρα από τη παρουσία του στο ρυπασμένο έδαφος.

Η εφαρμογή ζεόλιθου σε φυτά σόγιας αύξησε σημαντικά τις συγκεντρώσεις Cu στο βλαστό και τη ρίζα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων λήφθηκαν με προσθήκη 5 g/kg ζεόλιθου. Ομοίως παρατηρείται και στο σχήμα 17 (Mahmoodabadi et al., 2009).

Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cu στη κοπριά προέρχονταν σε μεγάλο βαθμό από ζωοτροφές που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα που περιείχαν υψηλά επίπεδα Cu. Επιπλέον, το μεγαλύτερο μέρος του διατροφικού Cu δεν απορροφάται στο σώμα των ζώων, αλλά απεκκρίνεται με την κοπριά των ζώων (Ko et al., 2008).

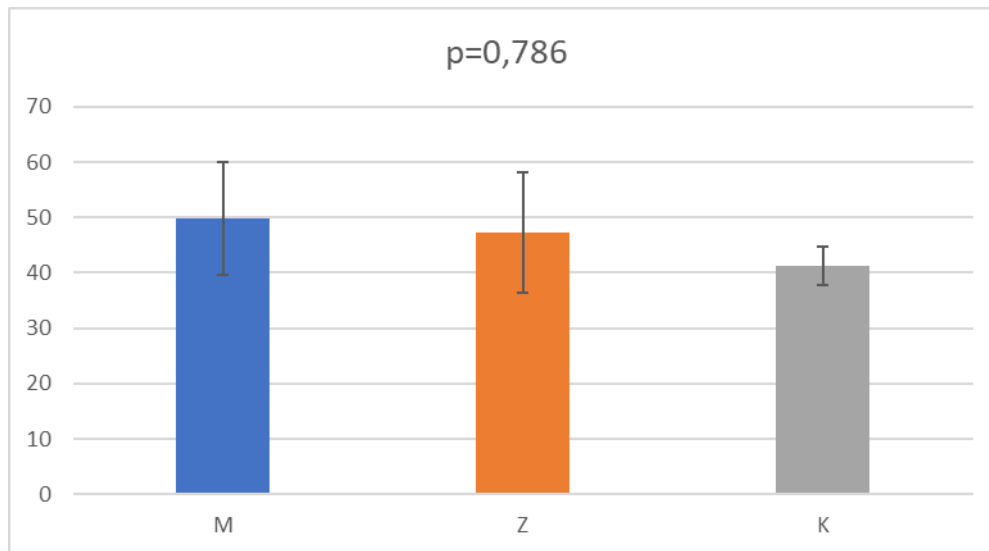


«Σχήμα 18: Συγκέντρωση Pb στο φυτό κρίταμου μετρημένο σε mg μετάλλου στο φυτό ανά kg φυτού. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Η συγκέντρωση του φυτού σε μόλυβδο είναι μικρότερη στον μάρτυρα, ενώ αυξάνεται κατά 56 μονάδες στο έδαφος με ζεόλιθο. Στη μεταχείριση με κοπριά υπάρχει επίσης παραπάνω μόλυβδος από όσο στον μάρτυρα. Οι τιμές της συγκέντρωσης Pb στη φυτομάζα του κρίταμου στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 30,7 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 86,7 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 46,7 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων. Είναι ένα μη απαραίτητο μέταλλο οπότε αναμένονταν να υπάρχουν 0 ppm, όμως εδώ είχε μη φυσιολογική τιμή.

Το μεγαλύτερο μέρος του Pb που απορροφάται από τα φυτά διατηρείται στις ρίζες και ένα μικρό ποσοστό μετακινείται προς τα πάνω (Naeem, Ansari and Gill, 2020). Αυτό ίσως να εμφανίζεται και στο γράφημα που απεικονίζεται ο μάρτυρας, όμως το δείγμα προερχόταν από φύλλα και βλαστούς.

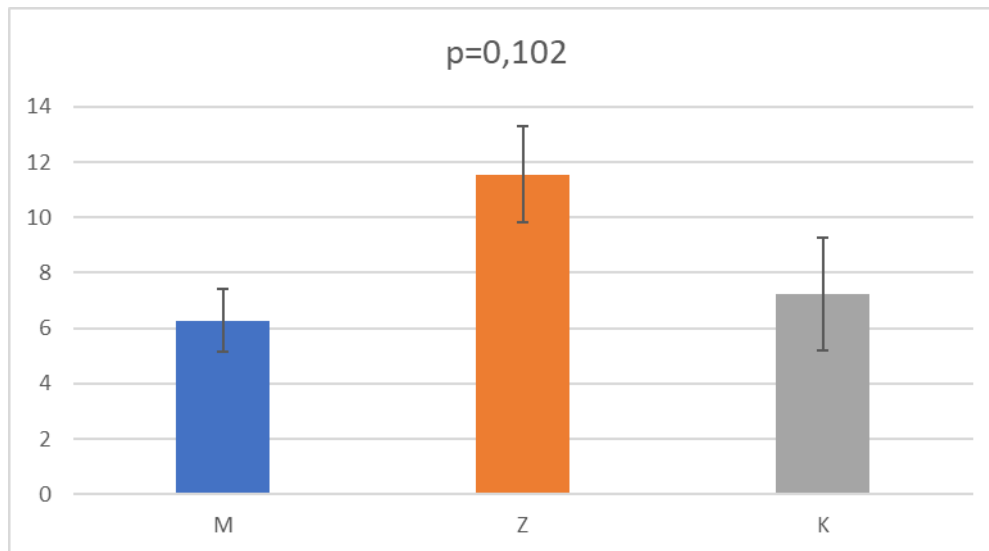
Διαφορετικά συμπεράσματα προέκυψαν στην έρευνα όπου τα φυτά ελαιοκράμβης στο έδαφος με προσθήκη 20 g/kg ζεόλιθου εμφάνισαν τη μικρότερη συγκέντρωση Pb από άλλα φυτά στο ίδιο επίπεδο επεξεργασίας Pb. Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση μόλυβδου στα βρώσιμα μέρη της ελαιοκράμβης εξακολουθούσε να μειώνεται αποτελεσματικά με την αύξηση των δόσεων ζεόλιθου, πράγμα αντίθετο με το σχήμα 18 (Li et al., 2009).



«Σχήμα 19: Συγκέντρωση Zn στο φυτό κρίταμου μετρημένο σε mg μετάλλου στο φυτό ανά kg φυτού. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Η συγκέντρωση του φυτού σε ψευδάργυρο είναι παρόμοια μεταξύ των μεταχειρίσεων με τον μάρτυρα να συγκρατεί τον περισσότερο και τη κοπριά τον λιγότερο. Το έδαφος με ζεόλιθο έχει μόλις κατά 2,6 μονάδες λιγότερο ψευδάργυρο σε σχέση με τον μάρτυρα. Οι τιμές της συγκέντρωσης Zn στη φυτομάζα του κρίταμου στις μεταχειρίσεις είναι οι παρακάτω: 49,8 mg kg⁻¹ στον μάρτυρα, 47,2 mg kg⁻¹ στο έδαφος με ζεόλιθο και 41,2 mg kg⁻¹ στο έδαφος με κοπριά. Δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.

Η εφαρμογή οργανικού λιπάσματος (κοπριά) αύξησε τη συγκέντρωση Zn στους βλαστούς του φυτού (κινέζικο λάχανο), ενώ η προσθήκη ζεόλιθου τη μείωσε σημαντικά (Sun et al., 2022). Η έρευνα αυτή δε συμφωνεί με τα παραπάνω αποτελέσματα.



«Σχήμα 20: Πρόσληψη Cd από φυτό κρίταμου μετρημένο σε μg μετάλλου στο φυτό ανά kg εδάφους. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Η πρόσληψη Cd από το φυτό ήταν αυξημένη στο έδαφος με ζεόλιθο και μειωμένη στον μάρτυρα κατά 5,3 μονάδες.

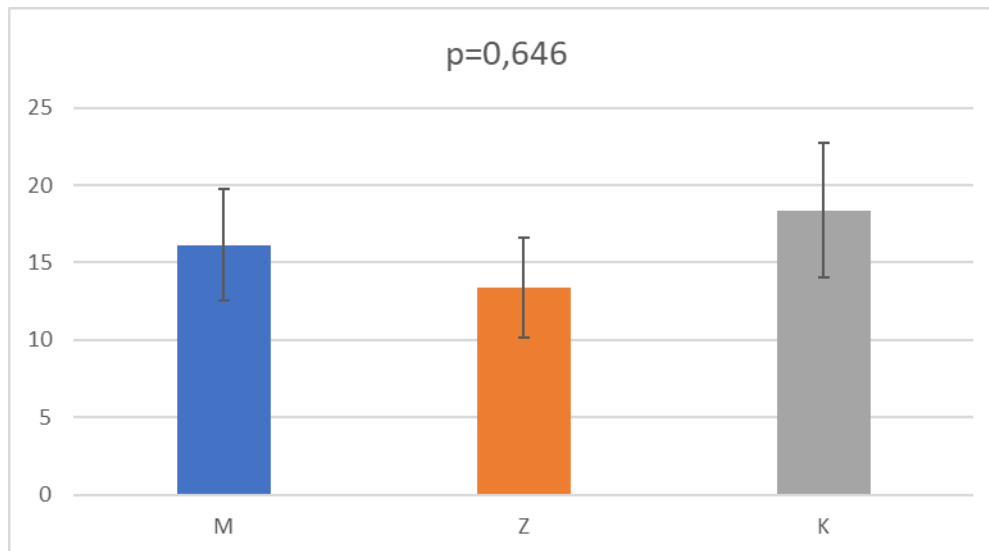
Οι τιμές της πρόσληψης του Cd από το κρίταμο για κάθε μεταχείριση είναι οι εξής: 6,2 μg ανά γλάστρα στο μάρτυρα, 11,5 μg ανά γλάστρα με έδαφος και ζεόλιθο και 7,2 μg ανά γλάστρα με έδαφος και κοπριά. Μεταξύ των μεταχειρίσεων δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η πρόσληψη Cd από τα φυτά του κρίταμου αφορά την ποσότητα που μπόρεσαν

να συσσωρεύσουν στο υπέργειο τμήμα τους. Η πρόσληψη του Cd από τα φυτά ελέγχεται από παράγοντες, όπως είναι τα φυτικών ειδών, ο γονότυπου τους, οι περιβαλλοντικές συνθήκες και η παρουσία άλλων ορυκτών και θρεπτικών ουσιών (Ismael et al., 2019).

Αντίθετα αποτελέσματα έδωσε η έρευνα μελέτης των μηχανισμών βαρέων μετάλλων σε μεγάλες καλλιέργειες. Βρέθηκε ότι η διαθεσιμότητα και η πρόσληψη του Cd από τα φυτά μειώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους (εδώ 7,3). Η υψηλότερη συσσώρευση Cd παρατηρήθηκε στα παλιά φύλλα κι ο ζεόλιθος μείωσε την κινητικότητα, όπως προσδιορίζεται από την εκχύλιση φυτικού ιστού (Chlopecka and Adriano, 1997).

Η κοπριά μείωσε το Cd στις ρίζες και τους βλαστούς κατά 20 και 40% σε σύγκριση με τον μάρτυρα (Li et al., 2021). Αυτό συνάδει με τα παραπάνω αποτελέσματα για το κρίταμο.

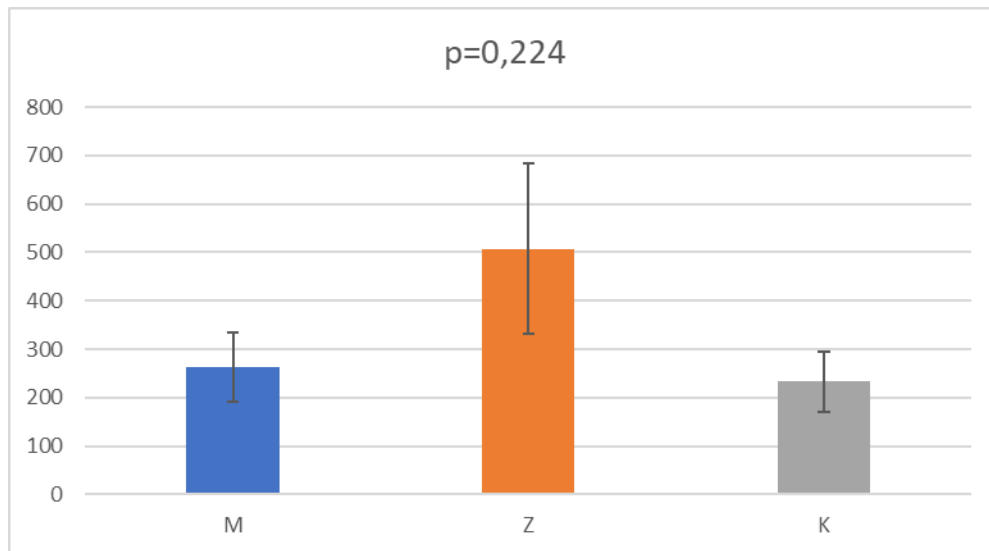


«Σχήμα 21: Πρόσληψη Cu από φυτό κρίταμου μετρημένο σε μg μετάλλου στο φυτό ανά kg εδάφους. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Η πρόσληψη χαλκού από το φυτό είναι μικρότερη στο έδαφος με ζεόλιθο και μεγαλύτερη στο έδαφος με κοπριά κατά 5 μονάδες. Στο μάρτυρα προσλήφθηκε παραπάνω χαλκός σε σχέση με το έδαφος με ζεόλιθο κατά 3,2 μονάδες. Οι τιμές της πρόσληψης του Cu από το κρίταμο για κάθε μεταχείριση είναι οι εξής: 16,1 μg ανά γλάστρα στο μάρτυρα, 13,3 μg ανά γλάστρα με έδαφος και ζεόλιθο και 18,3 μg ανά γλάστρα με έδαφος και κοπριά. Μεταξύ των μεταχειρίσεων δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η έρευνα σε φυτά μαρουλιού έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με τα παραπάνω. Συγκεκριμένα, η ποσότητα χαλκού στα φύλλα του που καλλιεργήθηκαν στο μολυσμένο έδαφος μειώθηκε, ανεξάρτητα από τον τύπο και τη δόση των ζεόλιθων, κατά 29-77% σε σύγκριση με τον μάρτυρα (Gworek, 1993).

Στην έρευνα που προαναφέρθηκε στο αλόφυτο *Atriplex undulata* η εφαρμογή κοπριάς μείωσε τη συγκέντρωση Cu στους βλαστούς κατά 7%, σε σύγκριση με τον έλεγχο (Li et al., 2021). Αυτό δε συνάδει με το σχήμα 21 πιθανότατα επειδή στη μεταχείριση με τη κοπριά, η παρουσία της οφείλεται και στο ρυπασμένο έδαφος και στην κοπριά.

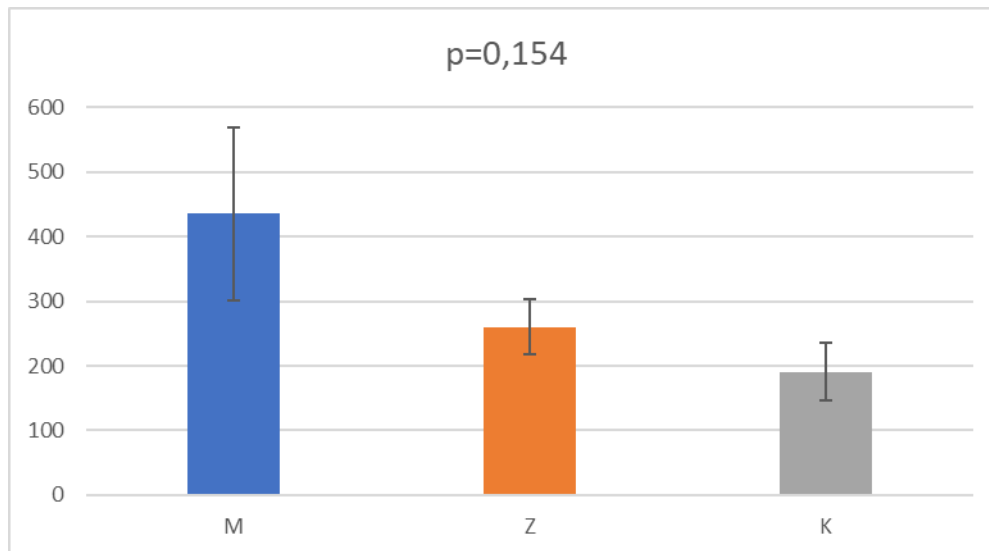


«Σχήμα 22: Πρόσληψη Pb από φυτό κρίταμου μετρημένο σε µg μετάλλου στο φυτό ανά kg εδάφους. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Στο έδαφος με ζεόλιθο το φυτό προσλαμβάνει τον περισσότερο μόλυβδο, ενώ στο έδαφος με κοπριά τον λιγότερο. Ο μάρτυρας είναι μειωμένος κατά 244,6 μονάδες σε σχέση με τη μεταχείριση με ζεόλιθο. Η πρόσληψη του μόλυβδου από το φυτό παρουσίασε ποσοτικά τις μεγαλύτερες τιμές σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα. Οι τιμές της πρόσληψης του Pb από το κρίταμο για κάθε μεταχείριση είναι οι εξής: 262,8 µg ανά γλάστρα στο μάρτυρα, 507,4 µg ανά γλάστρα με έδαφος και ζεόλιθο και 232,8 µg ανά γλάστρα με έδαφος και κοπριά. Μεταξύ των μεταχειρίσεων δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Στο πείραμα σε καλαμπόκι και κριθάρι, μόνο ένα μικρό ποσοστό Pb του εδάφους ήταν σε μορφή διαθέσιμη για τις ρίζες των φυτών και μόνο μια μικρή ποσότητα που λαμβάνεται από τις ρίζες των φυτών μεταφέρεται στους βλαστούς (Chlopecka and Adriano, 1997). Πιθανόν για αυτόν το λόγο στο μάρτυρα η πρόσληψη είναι μικρή σε σχέση με το έδαφος με ζεόλιθο που μπορεί και αλληλεπιδρά με το μέταλλο.

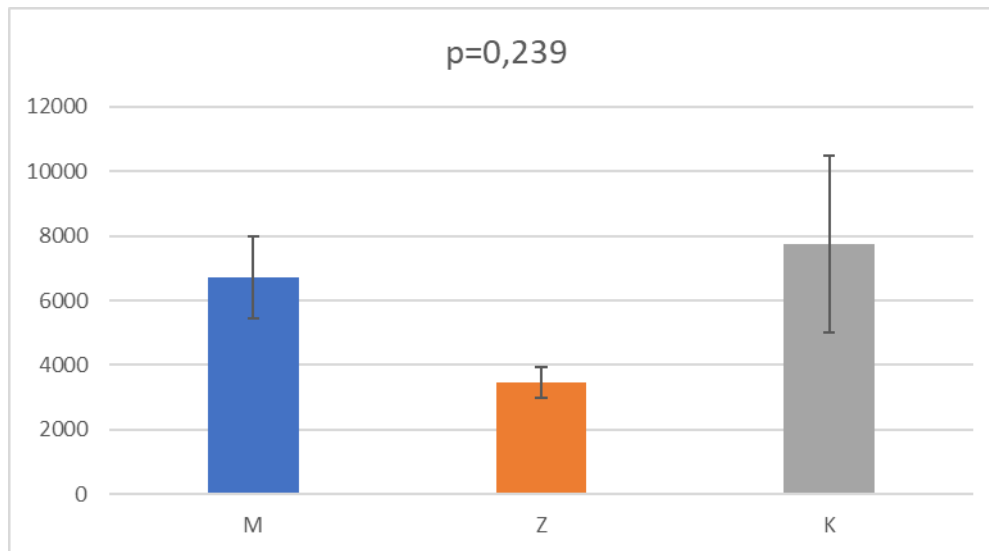
Η έρευνα στο αλόφυτο συμφωνεί με τα παραπάνω καθώς έδειξε ότι η κοπριά μείωσε τη πρόσληψη του μόλυβδου στο βλαστό των αλόφυτων κατά 10% σε σχέση με τον μάρτυρα (Li et al., 2021).



«Σχήμα 23: Πρόσληψη Zn από φυτό κρίταμου μετρημένο σε µg μετάλλου στο φυτό ανά kg εδάφους. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

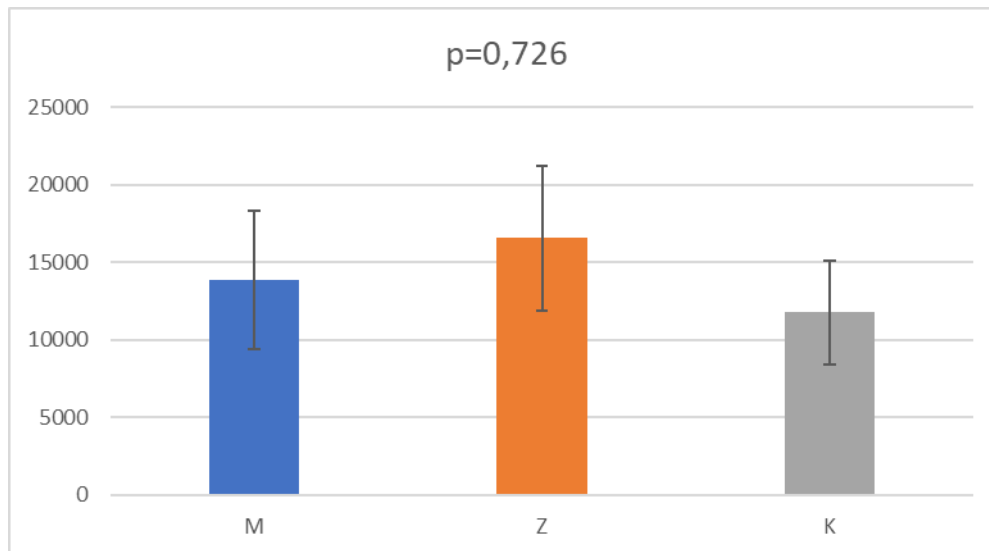
Εδώ, το φυτό προσλαμβάνει περισσότερο ψευδάργυρο στο μάρτυρα και λιγότερο στο έδαφος με κοπριά. Η διαφορά τους είναι κατά 244,4 μονάδες. Οι τιμές της πρόσληψης του Zn από το κρίταμο για κάθε μεταχείριση είναι οι εξής: 435,2 µg ανά γλάστρα στο μάρτυρα, 260,3 µg ανά γλάστρα με έδαφος και ζεόλιθο και 190,8 µg ανά γλάστρα με έδαφος και κοπριά. Μεταξύ των μεταχειρίσεων δε σημειώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η πρόσληψη ψευδαργύρου από το αλόφυτο με τη προσθήκη κοπριάς μειώθηκαν κατά 20%, παρομοίως με τα αποτελέσματα του σχήματος 23 (Li et al., 2021).



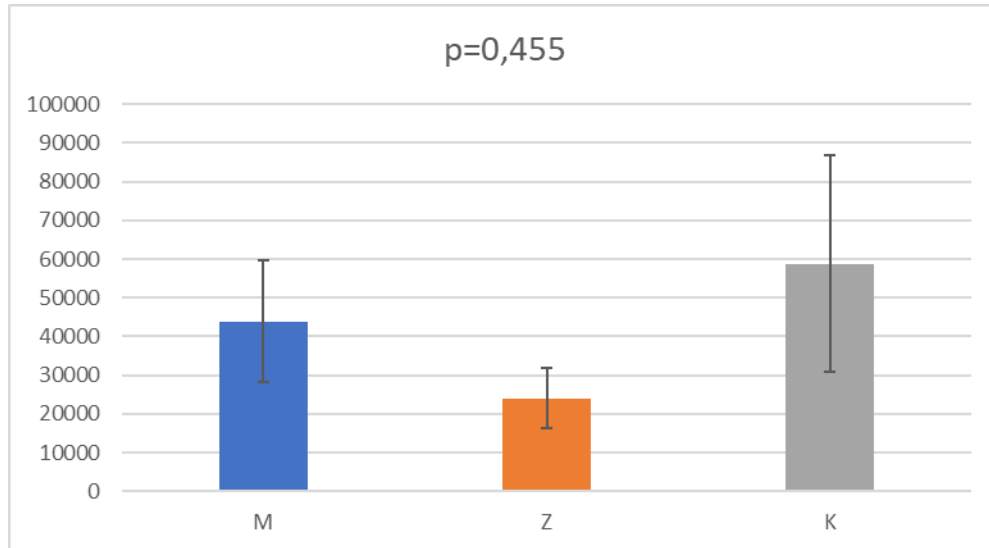
«Σχήμα 24: Έτη για συγκέντρωση Cd στα όρια. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Συνολικά υπολογίστηκε ότι στο έδαφος υπάρχουν 39,5 ppm Cd (ολικά), ενώ τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια είναι 3 ppm. Η πρόσληψη που παρουσιάστηκε στο σχήμα 20 δείχνει πόσο Cd 'σηκώνει' το κρίταμο από το έδαφος για κάθε μεταχείριση. Επομένως, στο μάρτυρα απαιτούνται 6701,5 έτη για να απομακρυνθεί όλη αυτή η ποσότητα μέσω του κρίταμου. Στη μεταχείριση με ζεόλιθο απαιτούνται 3446,9 έτη, ενώ στη μεταχείριση με κοπριά 7752,8 έτη. Επομένως το έδαφος με κοπριά απαιτεί τα περισσότερα χρόνια για να 'φυτοεξυγιανθεί' σε αντίθεση με αυτό που έχει προστεθεί ζεόλιθος. Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.



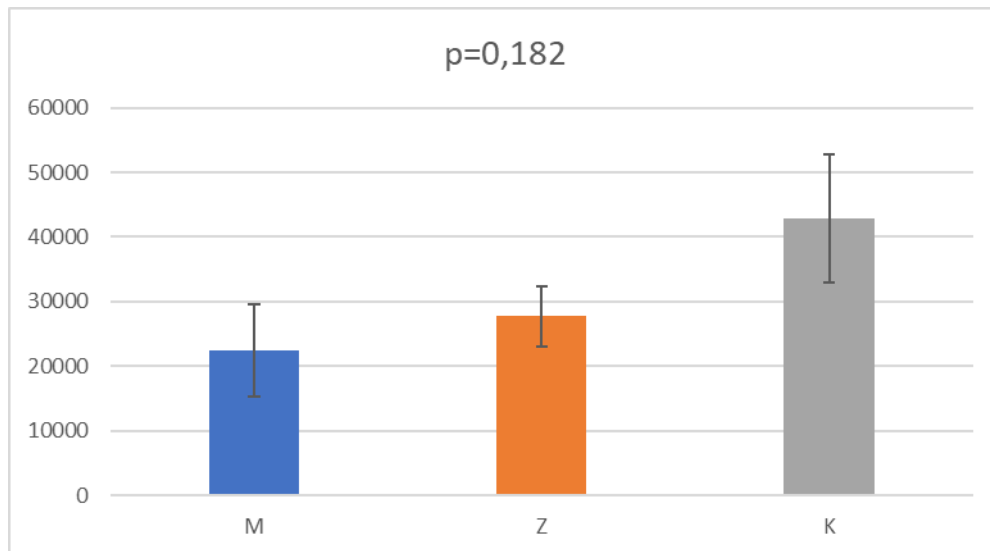
«Σχήμα 25: Έτη για συγκέντρωση Cu στα όρια. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Συνολικά υπολογίστηκε ότι στο έδαφος υπάρχουν 166,1 ppm Cu (ολικά), ενώ τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια είναι 140 ppm. Η πρόσληψη που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 21 δείχνει πόσο Cu το κρίταμο από το έδαφος για κάθε μεταχείριση. Επομένως, στο μάρτυρα απαιτούνται 13846,2 έτη για να απομακρυνθεί όλη αυτή η ποσότητα μέσω του κρίταμου και να φτάσει στα όρια. Στη μεταχείριση με ζεόλιθο απαιτούνται 16558 έτη, ενώ στη μεταχείριση με κοπριά 11765,6 έτη. Επομένως, το έδαφος με ζεόλιθο απαιτεί τα περισσότερα χρόνια για να 'φυτοεξυγιανθεί' σε αντίθεση με αυτό που έχει προστεθεί κοπριά. Δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.



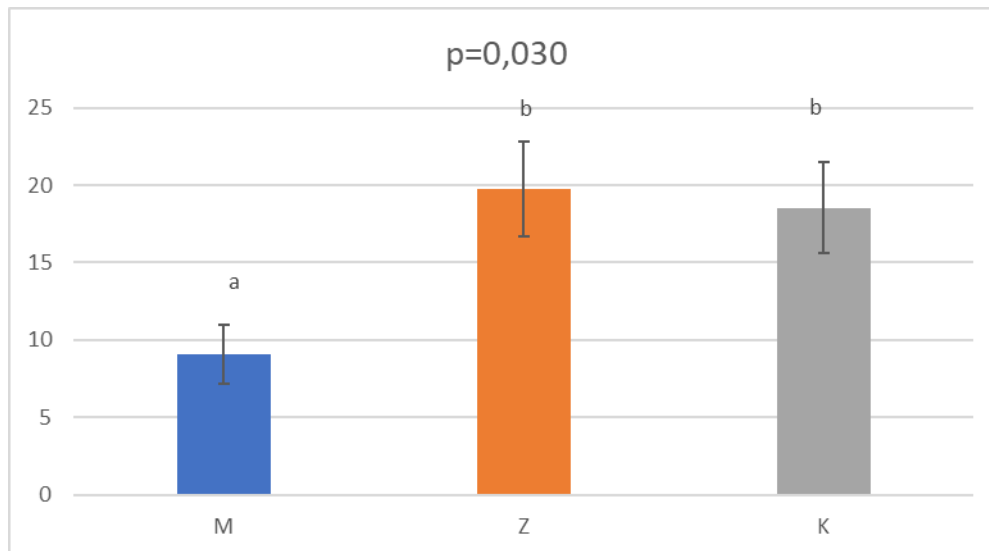
«Σχήμα 26: Έτη για συγκέντρωση Pb στα όρια. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Συνολικά υπολογίστηκε ότι στο έδαφος υπάρχουν 7844 mg Pb (ολικά), ενώ τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια είναι 300 ppm. Η πρόσληψη που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 22 δείχνει πόσο Pb 'σηκώνει' το κρίταμο από το έδαφος για κάθε μεταχείριση. Επομένως, στο μάρτυρα απαιτούνται 43907,5 έτη για να απομακρυνθεί όλη αυτή η ποσότητα μέσω του κρίταμου. Στη μεταχείριση με ζεόλιθο απαιτούνται 24071,5 έτη, ενώ στη μεταχείριση με κοπριά 58793,3 έτη. Δηλαδή, το έδαφος με ζεόλιθο απαιτεί τα λιγότερα χρόνια για να 'φυτοεξυγιανθεί' σε αντίθεση με αυτό που έχει προστεθεί κοπριά. Δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.



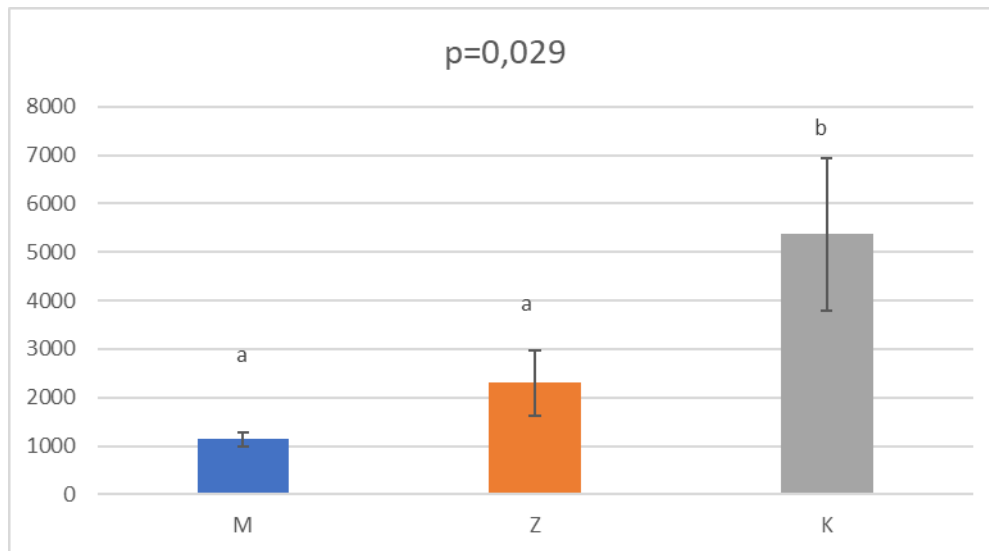
«Σχήμα 27: Έτη για συγκέντρωση Zn στα όρια. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς».

Συνολικά υπολογίστηκε ότι στο έδαφος υπάρχουν 6458 ppm Zn (ολικά), ενώ τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια είναι 300 ppm. Η πρόσληψη που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 23 δείχνει πόσο Zn 'σηκώνει' το κρίταμο από το έδαφος για κάθε μεταχείριση. Επομένως, στο μάρτυρα απαιτούνται 22478,1 έτη για να απομακρυνθεί όλη αυτή η ποσότητα μέσω του κρίταμου. Στη μεταχείριση με ζεόλιθο απαιτούνται 27689,5 έτη, ενώ στη μεταχείριση με κοπριά 42899,1 έτη. Δηλαδή, το έδαφος με κοπριά απαιτεί τα περισσότερα χρόνια για να 'φυτοεξυγιανθεί' και ο μάρτυρας λιγότερα κι από το έδαφος με ζεόλιθο. Δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.



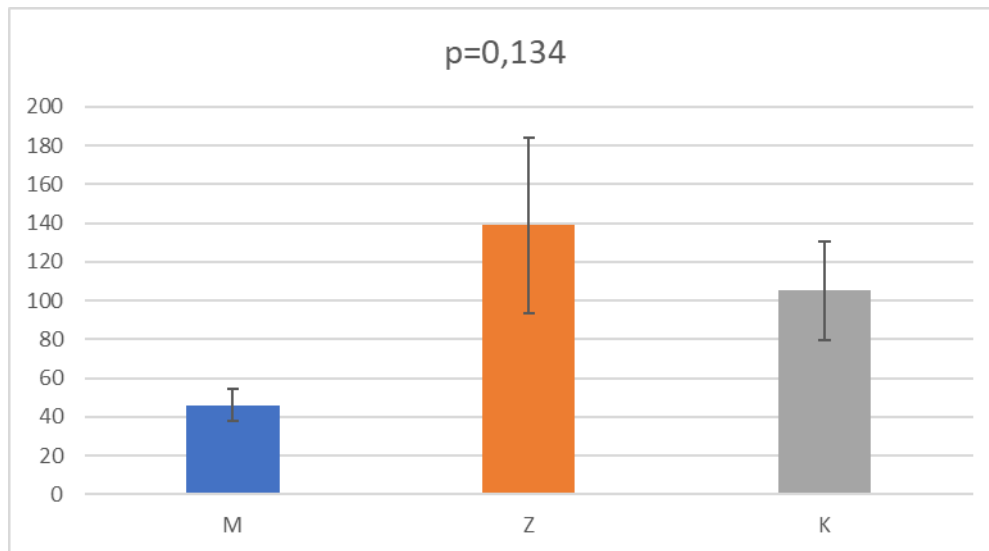
«Σχήμα 28: Δείκτης BAI: συγκέντρωση Cd στο φυτό ανά συγκέντρωση Cd στο έδαφος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Ο δείκτης BAI ή TC (Transfer Coefficient) αναφέρεται ως συντελεστής μεταφοράς μετάλλου από το έδαφος στο υπέργειο μέρος του φυτού. Υπολογίζεται από το κλάσμα $[M]$ στο φυτό / $[M]$ στο έδαφος, όπου $[M]$ η συγκέντρωση σε βαρύ μέταλλο σε $mg\ kg^{-1}$. Στο μάρτυρα έχει τη τιμή 9, στη μεταχείριση με ζεόλιθο 19,7 και στη μεταχείριση με κοπριά 18,5. Ο μάρτυρας έχει στατιστικά σημαντική διαφορά με τη μεταχείριση με ζεόλιθο και κοπριά. Στο ζεόλιθο που έχει και το μεγαλύτερο δείκτη, η στατιστικά σημαντική διαφορά είναι αμελητέα σε σχέση με το έδαφος με κοπριά. Ο μάρτυρας βρέθηκε να έχει τον μικρότερο δείκτη BAI.



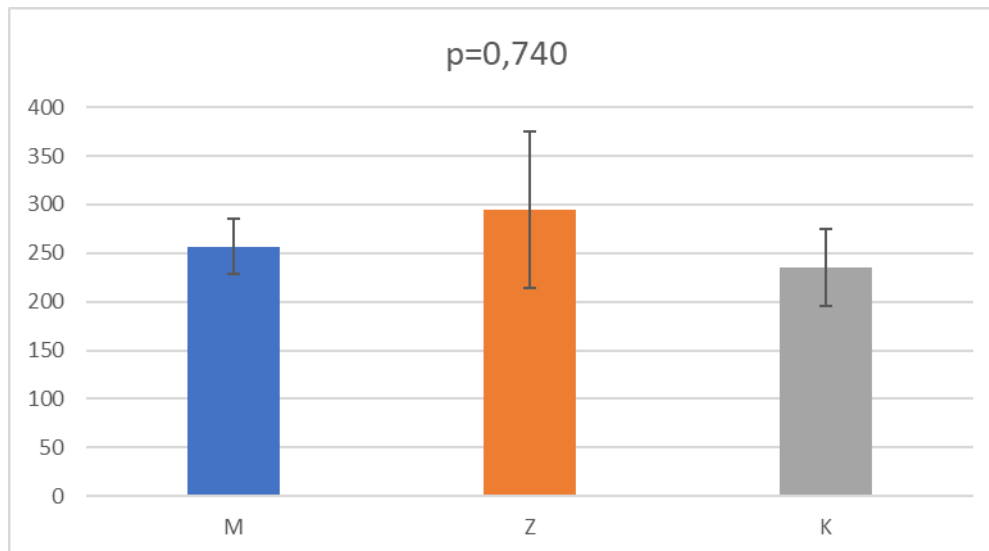
«Σχήμα 29: Δείκτης BAI: συγκέντρωση Cu στο φυτό ανά συγκέντρωση Cu στο έδαφος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Ο δείκτης BAI ή TC (Transfer Coefficient) αναφέρεται ως συντελεστής μεταφοράς μετάλλου από το έδαφος στο υπέργειο μέρος του φυτού. Υπολογίζεται από το κλάσμα $[M]$ στο φυτό / $[M]$ στο έδαφος, όπου $[M]$ η συγκέντρωση σε βαρύ μέταλλο σε $mg\ kg^{-1}$. Στο μάρτυρα έχει τη τιμή 1144,9, στη μεταχείριση με ζεόλιθο 2297,9 και στη μεταχείριση με κοπριά 5367,2. Όπως φαίνεται στο γράφημα, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ της μεταχείρισης με κοπριά και των δυο υπόλοιπων μεταχειρίσεων, ενώ ο μάρτυρας με τη μεταχείριση με ζεόλιθο δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά. Ο δείκτης BAI είναι μεγαλύτερος στη μεταχείριση με κοπριά και μικρότερος στο μάρτυρα.



«Σχήμα 30: Δείκτης BAI: συγκέντρωση Pb στο φυτό ανά συγκέντρωση Pb στο έδαφος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς. Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Ο δείκτης BAI ή TC (Transfer Coefficient) αναφέρεται ως συντελεστής μεταφοράς μετάλλου από το έδαφος στο υπέργειο μέρος του φυτού. Υπολογίζεται από το κλάσμα $[M]$ στο φυτό / $[M]$ στο έδαφος, όπου $[M]$ η συγκέντρωση σε βαρύ μέταλλο σε $mg\ kg^{-1}$. Στο μάρτυρα έχει τη μικρότερη τιμή (46,1), στη μεταχείριση με ζεόλιθο τη μεγαλύτερη (138,9) και στη μεταχείριση με κοπριά 105. Δε βρέθηκε να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων.



«Σχήμα 31: Δείκτης BAI: συγκέντρωση Zn στο φυτό ανά συγκέντρωση Zn στο έδαφος. Οι μεταχειρίσεις που φαίνονται στον άξονα X είναι οι εξής: M: Μάρτυρας (έδαφος χωρίς προσθήκες), Z: Έδαφος με προσθήκη 50 g ζεόλιθου, K: Έδαφος με προσθήκη 50 g κοπριάς Τα διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο επίπεδο p που αναγράφεται στο γράφημα».

Ο δείκτης BAI ή TC (Transfer Coefficient) αναφέρεται ως συντελεστής μεταφοράς μετάλλου από το έδαφος στο υπέργειο μέρος του φυτού. Υπολογίζεται από το κλάσμα $[M]$ στο φυτό/ $[M]$ στο έδαφος, όπου $[M]$ η συγκέντρωση σε βαρύ μέταλλο σε $mg\ kg^{-1}$. Στο μάρτυρα έχει τη τιμή 256,7, στη μεταχείριση με ζεόλιθο 294,5 και στη μεταχείριση με κοπριά 234,6. Δε βρέθηκε να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων. Η μεταχείριση με ζεόλιθο έχει το μεγαλύτερο συντελεστή σε αντίθεση με τη μεταχείριση με κοπριά.

Πρόσφατη μελέτη αναφέρει ότι ο συντελεστής μεταφοράς είναι μειωμένος, όταν τα φυτά καλλιεργούνται σε έδαφος με υψηλά ποσοστά σε βαρέα μέταλλα. Ομοίως πρόσφατα αναφέρεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο έδαφος τόσο μικρότερο ποσοστό απορροφά το φυτό (Antoniadis et al., 2017).

Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα φυτά εξαρτάται και από το είδος του φυτού. Στα σχήματα αναπαράστασης των τιμών BAI έχει γίνει πολλαπλασιασμός του κλάσματος $X1000$ για λόγους ευκολίας διεξαγωγής συμπερασμάτων. Η αποδοτικότητα των φυτών στην απορρόφηση των μετάλλων αξιολογείται με βάση το συντελεστή μεταφοράς του στοιχείου από το έδαφος στο φυτό. Οι υψηλότερες τιμές BAI (≥ 1000) υποδηλώνουν υψηλότερη απορρόφηση μετάλλου από το έδαφος, δηλαδή καλύτερη μετακίνηση στο φυτό και μεγαλύτερη καταλληλότητα του φυτού για φυτοεξυγίανση (Mirecki et al., 2015). Βέβαια στο κρίταμο βρέθηκε με την εδαφική εκχύλιση ότι τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλαμβάνει ο μόλυβδος και τη μικρότερη ο χαλκός. Δεύτερος στη σειρά είναι ο ψευδάργυρος και τρίτο το κάδμιο. Επομένως, τα παραπάνω συνάδουν με το πείραμα στο κρίταμο

καθώς ο μόλυβδος είναι αρκετά δυσκίνητος στο έδαφος (με ισχυρή δέσμευση από τα κολλοειδή του εδάφους), ο ψευδάργυρος είναι υδατοδιαλυτός και παίζει ρόλο στη θρέψη του φυτού, ενώ ο χαλκός έχει πράγματι τη μεγαλύτερη τιμή BAI.

Στα σχήματα φαίνεται ότι η προσθήκη του ζεόλιθου δίνει τις πιο μεγάλες τιμές του δείκτη BAI, με εξαίρεση το σχήμα για τον δείκτη BAI στο χαλκό (σχήμα 29) όπου η κοπριά δίνει τη στατιστικά σημαντική διαφορά και έχει το μεγαλύτερο ρυθμό μεταφοράς μετάλλου από το έδαφος στο κρίταμο.

Επομένως, παρατηρείται ότι το κρίταμο έχει τον μέγιστο ρυθμό απορρόφησης του χαλκού από το έδαφος, γεγονός που ίσως το συνιστά κατάλληλο για την απορρύπανση εδάφους πλούσιο σε αυτό το μέταλλο. Αντίστοιχα, είναι ακατάλληλο για την απομάκρυνση του καδμίου και μόλυβδου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η προσθήκη ζεόλιθου και κοπριάς δεν αύξησαν τη φυτομάζα του κρίταμου (νωπό και ξηρό βάρος). Η επίδραση αυτή σχετίζεται πιθανότατα με τον γενότυπο του φυτού.
- Το κρίταμο είναι ανθεκτικό στη τοξικότητα του Cd, Cu, Pb και Zn.
- Το συγκεκριμένο έδαφος λόγω της προέλευσης του περιέχει 30 φορές παραπάνω εδαφικό Cd σε σχέση με τα επιτρεπόμενα όρια και διπλάσιο Pb.
- Ο χαλκός παρουσίασε τον μεγαλύτερο δείκτη BAI, δηλαδή τη μεγαλύτερη κινητικότητα κατά τη μεταφορά από το έδαφος στο φυτό σε αντίθεση με τον δείκτη στο κάδμιο και τον μόλυβδο.
- Τα έτη για να συγκεντρωθούν τα βαρέα μέταλλα στα όρια είναι τουλάχιστον 3000 (στο κάδμιο), συνεπώς το κρίταμο είναι πρακτικά ακατάλληλο για τη φυτοεξυγίανση από τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν.
- Περαιτέρω έρευνα σε επίπεδο αγρού απαιτείται για την ολοκληρωμένη προσέγγιση στην επίδραση του ρυπασμένου εδάφους στο κρίταμο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Abdi Gh., Khosh-Khui M. and Eshghi S. 2006. Effects of natural zeolite on growth and flowering of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.). *Science Alert* 1, 384-389.
- 2) Alengebawy A., Abdelkhalek S., Qureshi S. and Wang M. 2021. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications. *Toxics* 9, 42.
- 3) Antoniadis V., Levizou E., Shaheen S., Ok Y., and Sebastian A. 2017. Trace elements in the soil-plant interface: phytoavailability, translocation and phytoremediation. *Earth-Science Reviews* 171, 621–645.
- 4) Atia A., Barhoumi R., Mokded R., Abdelly C. and Smaoui A. 2011. Environmental eco-physiology and economical potential of the halophyte *Crithmum maritimum* L. (Apiaceae). *Journal of Medicinal Plants Research* 5, 3564–3571.
- 5) Bolan N., Adriano D., Mani S. and Khan A. 2003. Adsorption, complexation, and phytoavailability of copper as influenced by organic manure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 450–456.
- 6) Chandra Shaha S., Kashem, M.A. and Osman, K.T. 2012. Effect of lime and farmyard manure on the concentration of cadmium in water spinach (*Ipomoea aquatica*). *International Scholarly Research Notices Agronomy* 2012, 6.
- 7) Chlopecka A. and Adriano D.C. 1997. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of The Total Environment* 207, 195–206.
- 8) De Smedt C., Steppe K. and Spanoghe P. 2017. Beneficial effects of zeolites on plant photosynthesis. *Advanced Material Science* 2, 1-11.
- 9) Elouear Z., Bouhamed F. and Bouzid J. 2016. Application of sheep manure and potassium fertilizer to contaminated soil and its effect on zinc, cadmium and lead accumulation by alfalfa plants. *Sustainable Environment Research* 26, 131–135.

- 10) Fatahi E., Mobasser H. and Akbarian M. 2014. Effect of organic fertilizer on wet weight, dry weight and number of leaves in cowpea. *Journal of Novel Applied Sciences* 3, 440-443.
- 11) Grüter R., Costerousse B., Mayer J. and Thonar C. 2017. Green manure and long-term fertilization effects on soil zinc and cadmium availability and uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.) at different growth stages. *Science of The Total Environment* 599, 1330–1343.
- 12) Guo J., Xie S., Huang Y., Chen M. 2021. Effects and mechanisms of Cd remediation with zeolite in brown rice (*Oryza sativa*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 226, 112-113.
- 13) Gworek B., 1993. The effect of zeolites on copper uptake by plants growing in contaminated soils. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 15, 1–7.
- 14) Ismael M.A., Elyamine A.M., Moussa M.G., Cai M., Zhao X. and Hu C. 2019. Cadmium in plants: uptake, toxicity, and its interactions with selenium fertilizers. *Metallomics* 11, 255–277.
- 15) Kachova V. 2015. Behavior of heavy metals in soils-distribution and mechanism of interaction with soil constituents. In book: *Soil Pollution and Phytoremediation b- Soil Pollutants Interaction and Mechanisms Pollutants Alteration, Transformation* pp. 3-9.
- 16) Karaca M. 2004. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research* 12, 183–189.
- 17) Khaitov B., Yun H.J., Lee Y., Ruziev F. and Le T.H. 2019. Impact of organic manure on growth, nutrient content and yield of chilli pepper under various temperature environments. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16, 3031.
- 18) Ko H.J., Kim K.Y., Kim H.T. and Umeda M. 2005. Evaluation of maturity parameters and heavy metal contents in composts made from animal manure. *Waste Management* 28, 813–820.
- 19) Li H., Shi E., Shao H. and Shao M. 2009. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1106–1111.
- 20) Li J., Chang Y., Al-Huquail A.A., Ding Z., Al-Harbi M., Ali E., Abeed H.A., Rekaby S.A., Eissa M.A., Ghoneim A. and Tammam S.A. 2021.

- Effect of manure and compost on the phytostabilization potential of heavy metals by the halophytic plant wavy-leaved saltbush. *Plants* 10, 2176.
- 21) Magdoff F. and Harold van Es. 2021. What is organic matter and why is it so important. In: Ch. 2 Building Soils for Better Crops. Sustainable Agriculture Research & Education pp. 13-17.
- 22) Mahmoodabadi M.R., Ronaghi A., Khayatb M. and Hadarbadi G. 2009. Effects of zeolite and cadmium on growth and chemical composition of soybean (*Glycine max* L.). *Tropical and Subtropical Agroecosystems* 10, 515-521.
- 23) McLean J. and Bledsoe B. 1992. Ground water issue: behavior of metals in soils. National Service Center for Environmental Publications (NSCEP) 540, 25.
- 24) Mirecki N., Agic R., Sunic L., Milenkovic L. and Ilic Z. 2015. Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants. *Fresenius Environmental Bulletin* 24, 4212–4219.
- 25) Naeem M., Ansari A.A. and Gill S.S. 2020. Effect of heavy metals on plant growth: an overview (I), heavy metals: source, toxicity mechanisms, health effects, nanotoxicology and their bioremediation (II) In: *Contaminants in agriculture: Sources, Impacts and Management*, Cham, Switzerland. Springer International Publishing pp. 79-100, 117-162.
- 26) Nasrabadi M., Omid M., Mahdavi M.A. 2018. Cadmium adsorption by natural zeolite in a circular flume. *International Journal of Environmental Technology and Management* 21, 174-177.
- 27) Nin Y., Diao P., Wang Q., Zhang Q., Ziliang Z. and Li Z. 2016. On-farm-produced organic amendments on maintaining and enhancing soil fertility and nitrogen availability in organic or low input agriculture. In: *Organic Fertilizers - From Basic Concepts to Applied Outcomes* pp.5.
- 28) Preet G. and Sidhu S. 2016. Heavy metal toxicity in soils: sources, remediation technologies and challenge. *Advances in Plants & Agriculture Research* 5, 445-446.
- 29) Rehakova M., Cuvanová S., Dzivak M., Rimar J. and Gavalova Z. 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the

- clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, 397–404.
- 30) Renna M. 2018. Reviewing the prospects of sea fennel (*Crithmum maritimum* L.) as emerging vegetable crop. *Plants* 7, 92.
- 31) Rhodes C.J. 2010. Properties and applications of zeolites. *Science Progress* 93, 223–284.
- 32) Selinus O., Alloway J., Centeno A., Finkelman R., Fuge R., Lindh U. and Smedley P.L. 2005. Uptake of elements from a chemical point of view (I), Bioavailability of elements in soil (II). In: *Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health*. 1st Edition. Springer Dordrecht Environmental Health Perspectives pp.75-100, 351-374.
- 33) Sun L., Li S., Gong P., Song K., Zhang H., Sun Y., Qin Q., Zhou B. and Zue Y. 2022. Stabilization of zinc in agricultural soil originated from commercial organic fertilizer by natural zeolite. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 1210.
- 34) Tsadilas C.D., Dimoyiannis D. and Samaras V. 1997. Effect of zeolite application and soil pH on cadmium sorption in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 28, 1591–1602.
- 35) Wei B. 2020. The availability and accumulation of heavy metals in greenhouse soils associated with intensive fertilizer application. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17, 5359.
- 36) Wu L., Tan C., Liu L., Zhu P., Peng C., Luo Y. and Christie P. 2012. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manure. *Geoderma* 173, 224–230.
- 37) Yadav M., Gupta R. and Sharma R. 2019. Ch.14 Green and sustainable pathways for wastewater purification. In: *Advances in Water Purification Techniques Meeting the Needs of Developed and Developing Countries* Elsevier 1st edition. pp. 355–383.
- 38) Żołnowski A.C. and Wyszowski M. 2022. Mineral neutralizers as a tool for improving the properties of soil contaminated with copper. *Minerals* 12, 895

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Βουλγαροπούλου Μ.Α. 2015. Ανάπτυξη μεθόδου μείωσης των βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη με τη χρησιμοποίηση πρόσθετων εδαφοβελτιωτικών. Μεταπτυχιακή διατριβή. Σχολή Γεωπονίας, Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, σελ. 17-22.
- 2) 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. Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, σελ. 16-46.
- 3) Μαλούπα Ε., Γρηγοριάδου Κ., Λάζαρη Δ. και Κρίγκας Ν. 2013. Καλλιέργεια, Μεταποίηση και Διασφάλιση Ποιότητας Των Ελληνικών Αρωματικών Φαρμακευτικών Φυτών: Βασικές Αρχές Κατετοποιημένης Παραγωγής. Ενημερωτικό δελτίο. ΓΕΩΤ.Ε.Ε Παράρτημα Ανατολικής Μακεδονίας, Καβάλα, σελ. 40.
- 4) Μιχαηλίδης Α. και Πόκκια Ά. 2007. Αγρονομική εκτίμηση της επίδρασης ζεόλιθου στο εδαφικό υπόστρωμα ανάπτυξης κηπευτικών σε θερμοκηπιακές συνθήκες. Τελική Έκθεση. Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τεχνολογικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο, σελ. 1-4.
- 5) Πολυζώης Θ. 2016. Επίδραση της τοξικότητας εξασθενούς χρωμίου σε σταμναγκάθι και τρόποι εξυγίανσης του εδάφους με χρήση κοπριάς και ζεόλιθου. Πτυχιακή διατριβή. Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, σελ. 5-7,14-16.
- 6) Τριγώνη Μ. 2017. Επίπεδα και Κινητικότητα Μετάλλων σε Μεταλλευτικά και Αγροτικά Εδάφη της Ελλάδας. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης. Τμήμα Χημείας, Εθνικό Και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, σελ: 27-29.
- 7) Τσιαράπα Μ. 2018. Δράση σκευασμάτων ζεόλιθου σε χρωμοσώματα ανθρώπου. Πτυχιακή διατριβή. Τμήμα Μοριακής Βιολογίας Και Γενετικής, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Αλεξανδρούπολη, σελ. 11,34.

- 8) Χα Α.Ι. και Πετρόπουλος Σ. 2014. Γενική Λαχανοκομία & Υπαίθρια Καλλιέργεια Λαχανικών. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, Βόλος.
- 9) Λάζαρη Δ., Τσίφτισογλου Ο. και Μαλούπα Ε. 2015. *Crithmum maritimum* L. (οικογένεια Apiaceae): Αλόφυτο στην υπηρεσία της Κοσμητολογίας. Ελληνική Εταιρεία Κοσμητολογίας, Περιοδικό Κοσμητολογίας: Το Καλλυντικό, Τεύχος 34, σελ. 25–28.
- 10) Παπαγιαννίδου Φ. 2021. Κρίταμο υπό συνθήκες ενυδρείοπονίας: φυσιολογικές αποκρίσεις σε διαφορετικά επίπεδα αλατότητας. Μεταπτυχιακή διατριβή. Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, σελ. 22.
- 11) Sustainable agriculture and soil conservation (SoCo) 2009. Συσχετισμός των διαδικασιών υποβάθμισης του εδάφους, των φιλικών προς το έδαφος γεωργικών πρακτικών και των μέτρων πολιτικής που αφορούν στο έδαφος. Ενημερωτικό Δελτίο Αρ. 3 & 10. Ευρωπαϊκές Κοινότητες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

- Εξώφυλλο <https://powerplantsphytoremediation.com/bio-1>
- Σχήμα 1 <https://medcraveonline.com/APAR/heavy-metal-toxicity-in-soils-sources-remediation-technologies-and-challenges.html>
- Σχήμα 2 <https://www.mdpi.com/2305-6304/9/3/42/htm>
- Σχήμα 7 [SEA FENNEL | HGC-HANOS BE \(no date\). Available at: https://www.hanos.be/en/Assortment/Potatoes%2C-vegetables-and-fruit/Vegetables/Sprouts-and-cresses/Koppert-cress/SEA-FENNEL/p/34299715.](https://www.hanos.be/en/Assortment/Potatoes%2C-vegetables-and-fruit/Vegetables/Sprouts-and-cresses/Koppert-cress/SEA-FENNEL/p/34299715)
- Σχήμα 5 [‘What is Zeolite?’ \(no date\). Available at: https://www.rotamining.com/what-is-zeolite](https://www.rotamining.com/what-is-zeolite)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Εικόνα 1: Ημέρα εγκατάστασης της καλλιέργειας 20/05/2021 α: Έδαφος συν κοπριά, β: Έδαφος συν ζεόλιθος, γ: Μάρτυρας, δ: Συνολική εγκατάσταση. Στη φωτογραφία οι 15 γλάστρες κάτω από αυτές με κρίταμο, περιέχουν ζωικό *Sonchus oleraceus* στα πλαίσια του αρχικού σχεδίου του πειράματος που τελικά δε προχώρησε



Εικόνα 2: Λίπασμα για την υδρολίπανση της καλλιέργειας



Εικόνα 3: Όψη φυτών στις 18/06/2021



Εικόνα 4: Μεταχείριση Έδαφος με κοπριά, Όψη φυτών στις 22/20/2021, την ημέρα της δειγματοληψίας



Εικόνα 5: Μεταχείριση Έδαφος με ζεόλιθο, Όψη φυτών στις 22/20/2021, την ημέρα της δειγματοληψίας



Εικόνα 6: Μεταχείριση 'Μάρτυρας', Όψη φυτών στις 22/20/2021, την ημέρα της δειγματοληψίας



Εικόνα 7: α,γ: Στάδια της δειγματοληψίας (Κοπή, ομαδοποίηση σε σακούλες), β: Ταξιανθία κρίταμου και δ: Θερμοθάλαμος για ξήρανση



Εικόνα 8: Υπολογισμός ξηρού βάρους κονιορτοποιημένων και μη δειγμάτων, τοποθέτηση σε φιαλίδια Falcon



Εικόνα 9: Τοποθέτηση δειγμάτων στις πυρίμαχες κάψες, ζύγιση και ομαδοποίηση

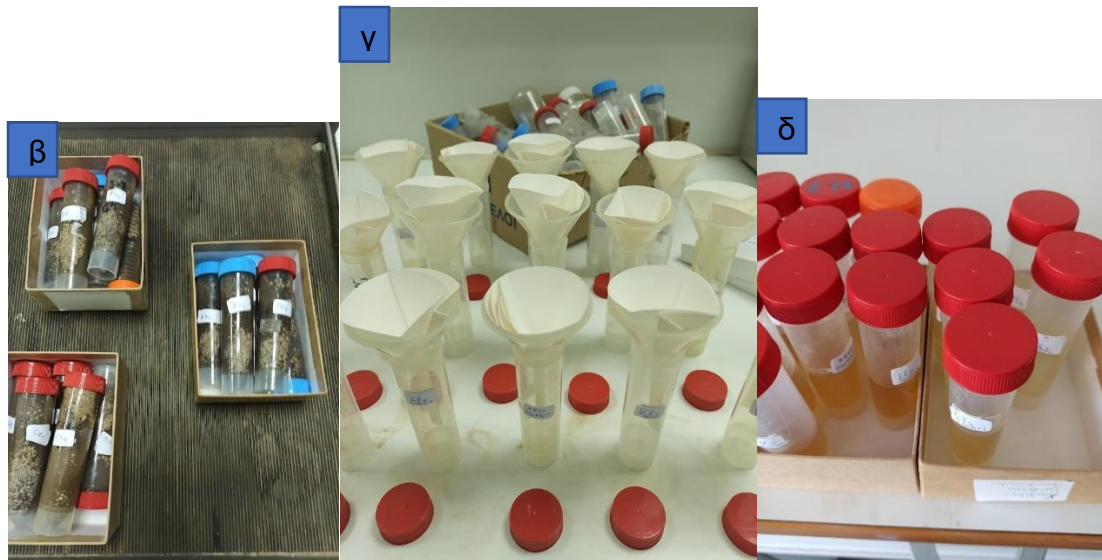


Εικόνα 10: Θερμοθάλαμος με κάψες και θερμοστάτης



Εικόνα 11: α: Εκχύλιση φυτικών δειγμάτων με HCl 20% v/v, β: Κάψες με τέφρα κρίταμου, γ: Διήθηση σε φιαλίδια Falcon για την ολοκλήρωση της εκχύλισης





Εικόνα 12: α,γ,δ: Εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων με διάλυμα DTPA, β: Ανακίνηση δειγμάτων, γ: Διήθηση για την ολοκλήρωση της εκχύλισης, δ: Τελικό εκχύλισμα



Εικόνα 13: Αραίωση φυτικών και εδαφικών εκχυλισμάτων για μέτρηση βαρέων μετάλλων στην ατομική απορρόφηση