



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΚΑΙ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**



ΚΟΣΜΑ Χ. ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ

**ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ.
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΙΩΝΟΥΝ ΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ.**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΑΓΡΙΝΙΟ 2009



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000321921



**ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ.
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΙΩΝΟΥΝ ΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ.**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων
του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπό

ΧΑΡΙΚΛΕΙΑΣ Χ. ΚΟΣΜΑ

Για την απόκτηση του Τίτλου του
Διδάκτορα του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών
Πόρων
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΑΓΡΙΝΙΟ 2009



**ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ.
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΙΩΝΟΥΝ ΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ.**

Υπό

ΧΑΡΙΚΛΕΙΑΣ Χ. ΚΟΣΜΑ

Εργαστήριο Φυτικοχημείας και Ενόργανης Περιβαλλοντικής Ανάλυσης

Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων

Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δελγιαννάκης Ιωάννης (Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων Καθηγητής)

Σαλάχας Γεώργιος (Καθηγητής, μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)

Βαγενάς Δημήτριος (Καθηγητής, μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)

Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επ. Καθηγητής, μέλος εξεταστικής επιτροπής)

Καλαβρουζιώτης Ιωάννης (Επ. Καθηγητής, μέλος εξεταστικής επιτροπής)

Ζαχαρίας Ιερόθεος (Επ. Καθηγητής, μέλος εξεταστικής επιτροπής)

Χελά Δήμητρα (Επ. Καθηγήτρια, μέλος εξεταστικής επιτροπής)



Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

- **80% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση-Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο**
 - **20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο-Υπουργείο Ανάπτυξης-Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας**
 - **και από το Ιδιωτικό Τομέα**
- στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.**



ΠΡΑΚΤΙΚΟ
ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ, ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ 236-09
ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΤΗΣ
Κ. ΧΑΡΙΚΛΕΙΑΣ ΚΟΣΜΑ

Την Τρίτη, 16 Ιουνίου 2009 και ώρα 13:00 στην Αίθουσα Συνεδριάσεων της Πανεπιστημιακής Σχολής Αγρινίου πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 13 παρ. 1 εδ. ζ του Ν. 2083/92, η διαδικασία της δημόσιας παρουσίασης, εξέτασης και αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής της υποψήφιας διδάκτορας κας Χαρίκλειας Κοσμά, με θέμα: «Συστηματικός Έλεγχος των υπολειμμάτων νιτρικών ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά και το περιβάλλον του Νομού Αιτωλοακαρνανίας. Παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση των νιτρικών ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά».

Η παρουσίαση έγινε ενώπιον της εξεταστικής Επιτροπής που προβλέπει το άρθρο 13 του Νόμου 2083/92 και ακροατηρίου φοιτητών και άλλων μελών ΔΕΠ. Την επταμελή εξεταστική επιτροπή, που συγκροτήθηκε με απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων (Συνεδρία αριθμ συν 55/11-6-2009), αποτελούν οι κ.κ.: Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Βαγενάς Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σαλάχας Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Θερμοκηπιακών Καλλιεργειών και Ανθοκομίας του ΑΤΕΙ Μεσολογγίου, Κωνσταντίνου Ιωάννης, Επίκουρος Καθηγητής, Καλαβρουζιώτης Ιωάννης, Επίκουρος Καθηγητής, Ιερόθεος Ζαχαρίας, Επίκουρος Καθηγητής και Χελό Δήμητρα, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Παρευρέθηκαν και τα επτά μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής. Πρόεδρος ανέλαβε ο κ. Δεληγιαννάκης Ιωάννης. Η υποψήφια εκλήθη από τον πρόεδρο να αναπτύξει το θέμα της διατριβής σε πενήντα λεπτά.

Ακολούθησε η ανάπτυξη και παρουσίαση του θέματος από την υποψήφια. Στη συνέχεια η υποψήφια απάντησε στις ερωτήσεις που της υπέβαλαν τα μέλη της επιτροπής. Η εξεταστική επιτροπή εισήλθε στη διαδικασία αξιολόγησης της υποψήφιας και της τελικής κρίσης της διατριβής.

Μετά τη συζήτηση η εξεταστική επιτροπή, ομόφωνα κατέληξε στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

- α) Η υποψήφια διδάκτωρ κα Χαρίκλεια Κοσμά ανέπτυξε επαρκώς και παρουσίασε με επιτυχία το θέμα της διδακτορικής διατριβής.
- β) Η συγγραφή της διατριβής έγινε με τρόπο που δείχνει γνώση της βιβλιογραφίας της σχετικής με το θέμα της διατριβής.
- γ) Η επάρκεια της υποψήφιας στο γνωστικό αντικείμενο της διατριβής είναι ικανοποιητική.
- δ) Το περιεχόμενο της διδακτορικής διατριβής είναι πρωτότυπο και αποτελεί συμβολή στην Επιστήμη του Περιβάλλοντος.



ε) Επιβάλλεται ωστόσο για την πληρέστερη εμφάνιση της διδακτορικής διατριβής πριν από τη δημοσίευσή της στην τελική της μορφή να ληφθούν οπωσδήποτε υπόψη και να ενσωματωθούν στην τελική της μορφή οι παρατηρήσεις και υποδείξεις των μελών της Εξεταστικής Επιτροπής.

Με βάση το ανωτέρω η επιτροπή ενέκρινε τη διδακτορική διατριβή της κας Χαρίκλειας Κοσμά και αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει την απονομή του τίτλου του διδάκτορα με βαθμό «άριστα».

Η εξεταστική επιτροπή:

Δελγιαννάκης Ιωάννης

Βαγενάς Δημήτριος

Σαλάχας Γεώργιος

Κωνσταντίνου Ιωάννης

Καλαβρουζιώτης Ιωάννης

Ζαχαρίας Ιερόθεος

Χελά Δήμητρα



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Ενόργανης Περιβαλλοντικής Ανάλυσης του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε συνεργασία με το τμήμα ΘΕ.Κ.Α. του Τ.Ε.Ι. Μεσολογγίου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση της συγκεκριμένης μελέτης, την άψογη επιστημονική καθοδήγηση, την αμέριστη εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και την ηθική του συμπαράσταση, όχι μόνο κατά το διάστημα εκπόνησης της διατριβής μου, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ τον κ. Σαλάχα Γεώργιο, Καθηγητή του Τμήματος Θερμοκηπιακών Καλλιεργειών και Ανθοκομίας του Τ.Ε.Ι. Μεσολογγίου και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τη συνεπίβλεψή του, την πολύτιμη βοήθειά του, και την επιστημονική του καθοδήγηση στο γεωπονικό μέρος και τη συγγραφή της διατριβής, αλλά και για την εμπιστοσύνη και συμπαράσταση που μου έδειξε.

Ευχαριστώ τον κ. Βαγενά Δημήτριο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις χρήσιμες συζητήσεις που είχα μαζί του και τις υποδείξεις του κατά την εκπόνηση και συγγραφή της διατριβής. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την στήριξή του σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την κ. Χελά Δήμητρα, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, μέλη της εξεταστικής επιτροπής, οι οποίοι μου προσέφεραν την πολύτιμη βοήθειά τους τόσο με τις επιστημονικές τους συμβουλές, όσο και με τη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.

Ευχαριστώ τον κ. Καλαβρουζιώτη Ιωάννη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τον κ. Ζαχαρία Ιερόθεο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για το



ενδιαφέρον τους και γιατί ήταν πάντα πρόθυμοι να μου προσφέρουν τη βοήθειά τους και να απαντήσουν σε οτιδήποτε χρειάστηκα κατά την εκπόνηση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ τον κ. Μπιλάλη Δημήτριο, Επίκουρο Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για τις χρήσιμες συζητήσεις που είχα μαζί του και τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Επιθυμώ να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Παπασάββα Άγγελο και Κωνσταντοπούλου Ελένη από το εργαστήριο Λαχανοκομίας του Τμήματος Θερμοκηπιακών Καλλιεργειών και Ανθοκομίας του Τ.Ε.Ι. Μεσολογγίου, οι οποίοι με βοήθησαν στο γεωπονικό μέρος της διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιστημονική ομάδα του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Ενόργανης Περιβαλλοντικής Ανάλυσης: Γιαννακόπουλο Ευάγγελο, Δρόσο Μάριο, Μπαλωμένου Γεωργία, Παπαδά Ιωάννη, Στάθη Παναγιώτα και Χριστοφορίδη Κωνσταντίνο, για το ευχάριστο κλίμα που μου εξασφάλισαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου, αλλά και γιατί ήταν πάντα πρόθυμοι να μου προσφέρουν τη βοήθειά τους. Ιδιαίτερος επιθυμώ να ευχαριστήσω τους Μπαλωμένου Γεωργία και Παπαδά Ιωάννη με τους οποίους συνεργάστηκα κατά τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στους γονείς μου Χαράλαμπο και Μαρία για την αγάπη τους και την υποστήριξή τους σε κάθε στάδιο της ζωής μου. Ξεχωριστά, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Τριανταφυλλίδη Βασίλειο, Λέκτορα (Π.Δ./407) του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, ο οποίος με προέτρεψε να εκπονήσω την παρούσα διατριβή. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά που όλα αυτά τα χρόνια ήταν δίπλα μου τόσο με τις επιστημονικές του υποδείξεις, αλλά πολύ περισσότερο με την ηθική του συμπαράσταση και ενθάρρυνση. Στους τελευταίους αφιερώνω την παρούσα εργασία ως μία ελάχιστη ανταμοιβή για όλα όσα μου έχουν προσφέρει μέχρι σήμερα.

Ευχαριστίες : Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 03 (Κωδικό 03ΕΔ 539) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) ανιχνεύονται σε όλα τα περιβαλλοντικά συστήματα. Αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων ενδέχεται να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας (μέσω της παραγωγής των καρκινογενών νιτροζαμίνων), όπως μεθαιμοσφαιριναιμία (blue baby syndrome) στα βρέφη και σε ορισμένες περιπτώσεις καρκίνο του στομάχου και του εντέρου καθώς και πρόκληση υπερθυρεοειδισμού. Για το λόγο αυτό η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατα επιτρεπτά όρια για την προστασία της ανθρώπινης υγείας.

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε συστηματικός έλεγχος της κατανομής των NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον (νερό, φυλλώδη λαχανικά, έδαφος) του νομού Αιτωλοακαρνανίας και μελετήθηκαν οι παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

- Σε όλα τα δείγματα, οι συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν ήταν χαμηλές και μέσα στα όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Το γεγονός αυτό αποδίδεται κυρίως στην έντονη και μεγάλης διάρκειας ηλιοφάνεια που παρατηρείται στην περιοχή, καθώς και στο μεγάλο υδάτινο δυναμικό του νομού Αιτωλοακαρνανίας (βροχοπτώσεις, υδάτινοι ταμιευτήρες). Επιπλέον, οι παράγοντες που βρέθηκε ότι μειώνουν τη συσσώρευση στα φυλλώδη λαχανικά ήταν το είδος λιπάσματος και ο τρόπος καλλιέργειας (βιολογική καλλιέργεια) και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Μελετήθηκε η επίδραση των NO_3^- και άλλων ιόντων ηλεκτρολύτη (Mg^{2+} και SO_4^{2-}), στη δέσμευση καδμίου σε συστατικά του εδάφους $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δέσμευση του Cd^{2+} στη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ρυθμίζεται από τα ιόντα ηλεκτρολύτη μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού.

α) Σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρεμποδίζεται. Η θεωρητική ανάλυση μέσω των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης έδειξε ότι το φαινόμενο αυτό αποδίδεται μερικώς στα φαινόμενα υψηλής ιοντικής ισχύος, ενώ η μεγαλύτερη παρεμπόδιση οφείλεται στον άμεσο ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Mg^{2+} και Cd^{2+} για τις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SO}^-$ της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

β) Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενισχύεται εξαιτίας της συνεργιστικής συμπροσρόφησης του Cd^{2+} και των ιόντων ηλεκτρολύτη, κυρίως για τα SO_4^{2-} και σε μικρότερο βαθμό για τα NO_3^- ιόντα. Η



θεωρητική ανάλυση έδειξε ότι η συμπορόφηση αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό των τριαδικών επιφανειακών χημικών ειδών ($\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$) και ($\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$), τα οποία ενισχύουν την πρόσληψη του Cd^{2+} σε τιμές pH μικρότερες από το σημείο μηδενικού φορτίου της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο δυαδικό οξείδιο [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$] που χρησιμοποιείται ευρέως ως υπόστρωμα καλλιέργειας δηλαδή περλίτης (80% SiO_2 , 20% Al_2O_3). Προσδιορίστηκε το σημείο του μηδενικού του φορτίου (pH_{PZC}) ενώ διαπιστώθηκε πως ο μη-διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το διογκωμένο-περλίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην απώλεια λειτουργικών θέσεων στην επιφάνεια του περλίτη, εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί (υαλοποίηση).



ABSTRACT

Nitrates are ubiquitous within environmental systems. Elevated nitrates concentrations can cause methemoglobinemia (blue baby syndrome) and several types of cancer due to the potential toxicity of their compounds (nitrosamines). For this reason European Union has established maximum nitrates levels in order to protect human health.

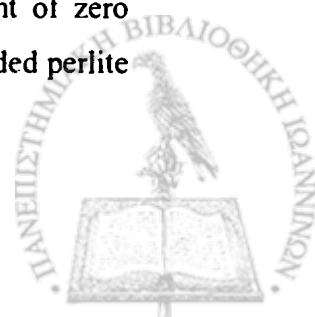
The aim of this PhD thesis was the systematic monitoring of nitrate distribution in Aitolokarnania region (water, plants, soil), as well as the factors which can decrease nitrate accumulation in leafy vegetables.

- In all samples, the determined nitrate concentrations were low and with the limits of E.U. This can be attributed to intensive and longtime period of sunshine at the area, as well as to the great water potential of the region (rainfalls, water resources). Moreover, the factors which were found to decrease nitrate accumulation in leafy vegetables were the type of fertilizer (organic cultivation) and the sun intensity.
- Furthermore, Cd^{2+} binding on soil components $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , was studied in the presence of common electrolyte ions Mg^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- . The experimental data reveal that Cd^{2+} binding on soil components $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 is modulated by the electrolyte ions in a complex manner.

a) At high electrolyte concentration, Cd^{2+} uptake by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is inhibited. Theoretical analysis by a Surface Complexation Model shows that this effect can be attributed partially to bulk, ionic strength, effect of the electrolyte while the most significant inhibition is due to direct competition between Mg^{2+} and Cd^{2+} ions for the $\equiv\text{SO}^-$ surface sites of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

b) At low concentration of electrolyte ions, Cd^{2+} uptake by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be enhanced due to synergistic co-adsorption of Cd^{2+} and electrolyte anions, particularly SO_4^{2-} and to a lesser extent NO_3^- . The theoretical analysis shows that this co-adsorption is due to formation of ternary surface species ($\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$) and ($\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$) which enhance Cd-uptake at pH values well below the point of zero charge of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- The above results were obtained for the binary oxide of perlite (80% SiO_2 , 20% Al_2O_3), which until now was considered inactive. At this work, the point of zero charge (pH_{PZC}) was determined, while what was observed was that unexpanded perlite



shows greater ion adsorption than expanded perlite. This can be attributed to the loss of reactive sites on the perlite surface, due to its thermal treatment (vitrification).



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	III
ABSTRACT.....	V

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συσσώρευση NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.....	3
1.2.1 Φυτικοί - Γενετικοί παράγοντες.....	3
1.2.2 Θερμοκρασία.....	4
1.2.3 Φωτισμός.....	5
1.2.4 Λίπανση.....	8
A. Κύρια θρεπτικά στοιχεία.....	10
B. Δευτερεύοντα θρεπτικά στοιχεία.....	11
Γ. Βαρέα Μέταλλα.....	12
1.2.5 Υπόστρωμα Καλλιέργειας.....	14
1.2.5.1 Έδαφος.....	15
1.3 Φυσικοχημικές διεργασίες στο έδαφος.....	16
1.3.1 Μετατροπή του αζώτου στο έδαφος.....	16
1.3.2.1 Δέσμευση NO_3^- στο έδαφος.....	17
1.3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση NO_3^-	18
1.3.2.3 Πρόσληψη NO_3^- από τα φυτά.....	18
1.3.2.4 Κατανομή NO_3^- στα φυτά.....	19
1.4 Φυσιολογικές παράμετροι των φυτών.....	20
2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	
2.1 Έδαφος.....	23
2.2 Βασικοί κανόνες αλληλεπιδράσεων.....	29
2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους.....	31



2.3.1 Ιοντική ανταλλαγή.....	32
2.3.1.1 Η ανταλλαγή κατιόντων- ανταλλάξιμα κατίοντα.....	32
2.3.1.2 Η ανταλλαγή ανιόντων.....	35
2.4 Αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - ιόντων - μετάλλου (Τριαδικά συστήματα)	36
2.4.1 Ιόντα- οξείδια.....	36
2.4.2 Μέταλλα- οξείδια.....	37
2.4.3 Μέταλλα - ιόντα – οξείδια.....	37
2.5 Αλληλεπίδραση (μετάλλου-θρεπτικού διαλύματος- NO_3^-).....	40
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ- ΜΟΝΤΕΛΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ	
3.1 Εισαγωγή.....	43
3.2 Δημιουργία επιφανειακού φορτίου.....	43
3.3 Επιφανειακό φορτίο και σημείο μηδενικού φορτίου.....	45
3.4 Επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ένταξης.....	47
3.5 Μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης.....	48
4. ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	52

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	
5. Πειραματικές μέθοδοι.....	55
5.1 Ιοντική χρωματογραφία – Βασικές Αρχές.....	55
5.2 Όργανα.....	56
5.2.1 Ιοντικός Χρωματογράφος.....	56
5.2.2 Αναδιαλυτική Βολταμετρία.....	58
5.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry- ΛΑΣ).....	59
5.2.4 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις.....	60
5.2.5 Φορητό φασματοφωτόμετρο RQ-Flex 10.....	61
5.2.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl.....	61
5.2.7 Μέτρηση φυσιολογικών παραμέτρων των φυτών με το όργανο LCI (θάλαμος φορητού συστήματος φωτοσύνθεσης).....	62
5.2.8 Μετρήσεις pH και αγωγιμότητας.....	62



5.2.9 Αναδευτήρας χωμάτων	62
5.2.10 Ηλεκτρικός αποχυμωτής (Blender).....	62
5.2.11 Κλίβανος ξήρασης	62
5.2.12 Σύστημα παραγωγής υπερκαθαρού νερού (ultra pure) water Milli-Q.....	62
5.2.13 Ζυγός- Φυγόκεντρος- Μικροπιπέτες.....	62
5.3. Οξείδια εδάφους- Υλικά καλλιεργειών	63
5.3.1 γ-Αλούμινα (γ- Al_2O_3 / Aluminumoxide)	63
5.3.2 Σίλικα (SiO_2 /Διοξείδιο του πυριτίου).....	63
5.3.3 Περγλίτης (μίγμα 80% SiO_2 -20% Al_2O_3).....	63
5.4. Αντιδραστήρια.....	66
5.4.1 Ρυθμιστικό διάλυμα (MES-HEPES) συγκέντρωσης 20 mM	66
5.4.2 Πρότυπα διαλύματα μετάλλων.....	66
5.4.3 Πρότυπα διαλύματα για τον Ιοντικό Χρωματογράφο.....	66
5.4.4 Πρότυπα διαλύματα ηλεκτρολυτών.....	67
5.4.5 Σύσταση θρεπτικού διαλύματος.....	67
5.4.6 Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας του εδάφους.....	68
5.4.7 Αντιδραστήρια για την εδαφολογική ανάλυση.....	68
5.4.8 Αντιδραστήρια για Kjeldahl.....	68
5.5 Πειραματική διαδικασία.....	69
5.5.1 Πειράματα στο πεδίο	69
5.5.2. Αναλύσεις δειγμάτων για το συστηματικός έλεγχο των NO_3^-.....	69
5.5.2.1 Νερό.....	69
5.5.2.2 Φυλλώδη λαχανικά.....	70
5.5.2.3 Έδαφος.....	71
5.5.2.4 Λεπτομερής ανάλυση εδάφους θερμοκηπίων βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας μαρουλιού.....	71
5.5.3 Πειράματα για τους παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.....	75
5.5.3.1 Φωτισμός.....	75
5.4 Πειράματα στο εργαστήριο	79
5.4.1 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.....	79



5.4.2 Τιτλοδότηση μάζας.....	80
5.4.3 Πειράματα προσρόφησης.....	80
5.5 Ο ρόλος της Ιοντικής Ισχύος.....	83

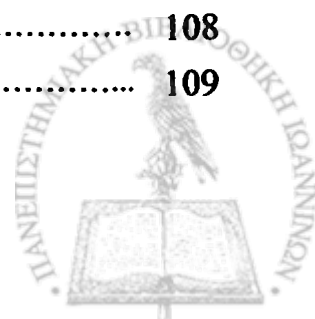
ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
Α. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ

6. ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ

6.1 Γενικά.....	85
6.2 Συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα ύδατα του νομού Αιτωλοακαρνανίας.....	85
6.2.1 Επιφανειακά Ύδατα	85
6.2.1.1 Πόσιμο νερό.....	85
6.2.1.2 Νερό ποταμών.....	86
6.2.1.3 Νερό λιμνών	88
6.2.2 Υπόγεια ύδατα.....	89
6.3 Συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά του νομού Αιτωλοακαρνανίας.....	93
6.3.1 Μαρούλι.....	93
6.3.2 Σπανάκι	94
6.4 Συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο έδαφος του νομού Αιτωλοακαρνανίας.....	95
6.5 Σύγκριση εδάφους βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας.....	98
6.6 Συζήτηση.....	102
6.7 Συμπεράσματα.....	104

7. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ ΣΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

7.1 Γενικά.....	105
7.2. Καλλιέργεια μαρουλιού περιόδου 10 Νοεμβρίου- 28 Δεκεμβρίου 2006.....	107
7.2.1.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά.....	107
7.2.1.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών.....	108
7.2.1.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής	109



7.2.1.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας	111
7.2.1.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^-	112
7.3. Καλλιέργεια μαρουλιού περιόδου 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007	113
7.3.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά.....	113
7.3.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών.....	115
7.3.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής	116
7.3.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας.....	117
7.3.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^-	118
7.4 Καλλιέργεια σπανακιού περιόδου 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007	120
7.4.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά	120
7.4.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών.....	121
7.4.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής.....	122
7.4.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας.....	123
7.4.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^-	124
7.5 Σύγκριση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και συσσώρευσης NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά σε δύο διαφορετικές εποχές	126
7.5.1 Προσπίπτουσα ακτινοβολία.....	126
7.5.2 Συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.....	127
7.6 Συζήτηση	128
7.7 Συμπεράσματα	130
Ανακεφαλαίωση πειραμάτων πεδίου	131

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ.

8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ Cd^{2+} ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΝΕΡΓΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

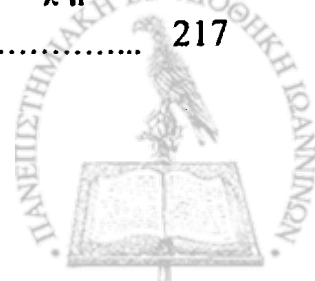
8.1 Εισαγωγή	134
8.2 Επιφανειακό φορτίο της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	134
8.3 Πρόσληψη Cd^{2+}	135
8.3.1 Πρόσληψη Cd^{2+} : Υψηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	135



8.3.2 Πρόσληψη Cd^{2+} : Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	138
8.4 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη (NO_3^- και SO_4^{2-}).....	139
8.4.1 Πρόσληψη ανιόντων συναρτήσει του pH.....	140
8.4.2 Ισόθερμες προσρόφησης ανιόντων.....	141
8.5 Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων.....	142
8.5.1 Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	147
8.5.2 Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	154
8.6 Συζήτηση.....	160
8.6.1 Προσρόφηση στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	161
8.6.2 Προσρόφηση στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	164
8.7 Συμπεράσματα.....	167

9. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ Cd^{2+} ΣΤΟ ΔΥΑΔΙΚΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΕΡΛΙΤΗ

9.1 Εισαγωγή.....	169
9.2 Επιφανειακό φορτίο του περλίτη.....	169
9.3 Πρόσληψη Cd^{2+}	170
9.3.1 Πρόσληψη Cd^{2+} : Υψηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	171
9.3.2 Πρόσληψη Cd^{2+} : Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	174
9.4 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη (NO_3^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}).....	176
9.4.1 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη συναρτήσει του pH.....	177
9.4.2 Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων ηλεκτρολύτη.....	178
9.5 Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων.....	179
9.5.1 Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	185
9.5.2 Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη.....	197
9.6 Συζήτηση.....	209
9.6.1 Προσρόφηση στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	210
9.6.2 Προσρόφηση στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.....	213
9.7 Συμπεράσματα.....	216
9.8 Ρόλος των Ιόντων Ηλεκτρολύτη σε Περιβαλλοντικά Φυσικοχημικά συστήματα.....	217



Ανακεφαλαίωση πειραμάτων αλληλεπίδρασης ιόντων με τα συστατικά του εδάφους.....	219
---	-----

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	223
-------------------------------	-----

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	229
-------------------	-----



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Τα φυτά είναι η κύρια πηγή αζώτου για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς (με εξαίρεση ορισμένους μικροοργανισμούς) και το απορροφούν κυρίως υπό τη μορφή του νιτρικού ανιόντος NO_3^- .

Τις τελευταίες δεκαετίες, η υπερβολική χρήση νιτρικών λιπασμάτων στις αγροτικές περιοχές όπου καλλιεργούνται κυρίως λαχανικά ή άλλες αζωτοβόρες καλλιέργειες, αποτέλεσε την κύρια πηγή νιτρορύπανσης για τα υδάτινα οικοσυστήματα και το πόσιμο νερό. Επιπλέον η υπερβολική χρήση νιτρικών λιπασμάτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.

Η κατανάλωση λαχανικών θεωρείται η κύρια πηγή εισροής NO_3^- στον ανθρώπινο οργανισμό (συνεισφέρουν περίπου το 80%, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από το νερό και τις τροφές ζωικής προέλευσης). Η υψηλή συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά και το πόσιμο νερό έχει συνδεθεί σε ορισμένες περιπτώσεις με σοβαρές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία και ιδιαίτερα στα έμβρυα και τα βρέφη. Ένα μέρος των NO_3^- περίπου 5% που εισάγονται στο στομάχι μετατρέπονται σε NO_2^- , τα οποία μπορεί να προκαλέσουν μεθαιμοσφαιριναιμία (blue baby syndrome) στα βρέφη, αντιδρώντας με την αιμογλοβίνη και εμποδίζοντας τη μεταφορά του O_2 στο αίμα. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων NO_2^- στο στομάχι έχει επίσης ενοχοποιηθεί για ορισμένες περιπτώσεις καρκίνου του στομάχου και του εντέρου (μέσω της παραγωγής των καρκινογόνων νιτροζαμίνων) καθώς και πρόκληση υπερθυρεοειδισμού¹.

Για την προστασία της ανθρώπινης υγείας έχουν τεθεί ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης για το νερό (50 mg/l NO_3^-), από την EPA (Environmental Pollution Agency) και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Drinking Water Directive (80-778-EEC)). Το ίδιο έγινε και από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή από το 1997 (EC No. 194/97) για τα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι και σπανάκι). Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που ισχύουν σήμερα για τα δύο αυτά πιο σημαντικά φυλλώδη λαχανικά τα οποία συσσωρεύουν πολύ υψηλές ποσότητες NO_3^- στα φύλλα, είναι:

- Για το φρέσκο σπανάκι 3000 mg/kg για την περίοδο Νοεμβρίου –Μαρτίου και 2500 mg/kg για την περίοδο Απριλίου-Οκτωβρίου.



- Για το φρέσκο μαρούλι 4500 mg/kg για την περίοδο Νοεμβρίου –Μαρτίου και 3500 mg/kg για την περίοδο Απριλίου-Οκτωβρίου (βλέπε Πίνακα 1.1) ².

Πίνακας 1.1. Ανώτατα επιτρεπτά όρια NO₃⁻ στα φυλλώδη λαχανικά από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Εποχή δειγματοληψίας	Συγκέντρωση NO ₃ ⁻ στο μαρούλι (mg/kg)	Συγκέντρωση NO ₃ ⁻ στο σπανάκι (mg/kg)
Νοέμβριος-Μάρτιος	4500	3000
Απρίλιος- Οκτώβριος	3500	2500

Συστηματικές μακροχρόνιες έρευνες έδειξαν ότι η νωπή ζωική κοπριά όταν χρησιμοποιείται ως αζωτούχος λίπανση, τόσο στη Συμβατική όσο και στη Βιολογική Γεωργία, περιέχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αζωτούχων ενώσεων. Για το λόγο αυτό, η εφαρμογή της στους αγρούς πρέπει να γίνεται υπό προϋποθέσεις (χώνευση κοπριάς σε ειδικούς χώρους).

Σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες αλλά και στις ΗΠΑ, σε ορισμένες περιπτώσεις η συγκέντρωση NO₃⁻ στο πόσιμο νερό υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια καθιστώντας το επιβλαβές και ακατάλληλο για τον άνθρωπο.

Σε ορισμένες περιοχές στο εξωτερικό αλλά και στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται προγράμματα μείωσης της νιτρορύπανσης που αποσκοπούν στη μείωση κατά 50% των εισροών NO₃⁻ από τη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων.

Η Ε.Ε. εφαρμόζει Προγράμματα Δράσης για τις ευπρόσβλητες ζώνες της Ελλάδας οι οποίες με βάση την Οδηγία 91/676, είναι η Θεσσαλία, η Θεσσαλονίκη, οι Σέρρες, η Άρτα και η Πρέβεζα.

Η ΥΑ 161/1997/Β-519, που αφορά την «Προστασία των υδάτων από νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης», ορίζει ως νιτρορύπανση την άμεση ή έμμεση απόρριψη στο υδάτινο περιβάλλον αζωτούχων ενώσεων γεωργικής προέλευσης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται για την ανθρώπινη υγεία, βλάβες στους ζώντες οργανισμούς και στα υδατικά οικοσυστήματα ή ζημιές στις εγκαταστάσεις αναψυχής ή να παρακωλύονται άλλες θεμιτές χρήσεις των υδάτων. Η κύρια πηγή αζωτούχων ενώσεων είναι τα γεωργικά λιπάσματα (οργανικά και ανόργανα), τα οποία χρησιμοποιούνται με σκοπό την τόνωση της ανάπτυξης των φυτών. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται σύμφωνα με την παραπάνω απόφαση η ζωική κοπριά, τα κατάλοιπα ιχθυοτροφείων και η λυματολάσπη.



1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συσσώρευση NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τους φυσικοχημικούς και βιοτικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- 1) Γενετικοί παράγοντες
- 2) Θερμοκρασία
- 3) Φωτισμός
- 4) Λίπανση
- 5) Υπόστρωμα

Στη συνέχεια γίνεται ανασκόπηση αυτών των παραγόντων και του σχετικού τους ρόλου.

1.2.1 Φυτικοί - Γενετικοί παράγοντες

Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε NO_3^- ιόντα επηρεάζεται σημαντικά και από το είδος του φυτού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Περιεκτικότητα του βρώσιμου τμήματος ορισμένων λαχανικών σε NO_3^- ιόντα^{3,4}.

Είδος φυτού	mg NO_3^- /kg νωπής μάζας
Παντζάρι	150-5700
Σπανάκι	350-3900
Μαρούλι	380-3500
Ραπανάκι	260-1200
Φασολάκι	80-820
Κουνουπίδι	60-660
Αγγούρι	20-300
Τομάτα	10-100

Οι ποικιλίες σπανακιού με λεία φύλλα περιέχουν πολύ λιγότερα NO_3^- , σε σύγκριση με τις ποικιλίες που έχουν σγουρά φύλλα^{5,6}. Στα μαρούλια οι μικρότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα κεφαλόμορφα⁷. Εν γένει διαφορές στις συγκεντρώσεις NO_3^- μπορεί να σχετίζονται με διαφορές (α) στην πρόσληψη, (β) αφομοίωση ή (γ) μεταφορά των NO_3^- . Στις ποικιλίες με λεία φύλλα η δραστηριότητα του ενζύμου



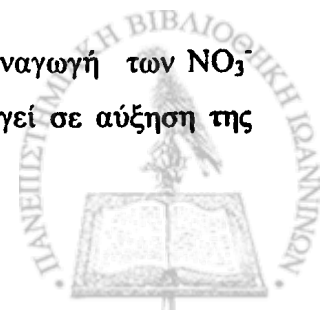
Νιτρική Αναγωγή (NR) είναι πολύ μεγαλύτερη, σε σύγκριση με τις σγουρές ποικιλίες. Πολλές φορές παρατηρείται συγκέντρωση NO_3^- στους μίσχους, διότι η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι μικρή⁸. Η επιλογή γενότυπων με υψηλή δραστηριότητα NR τόσο στο υπέργειο τμήμα όσο και στις ρίζες, εξασφαλίζει την αναγωγή NO_3^- . Η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι ένα χαρακτηριστικό που κληρονομείται⁹.

Αρχικά, ο Reed et al., υποστηρίζουν ότι το είδος του φυτού είναι αυτό που καθορίζει τη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα του. Τα φυτά που έχουν την τάση να συσσωρεύουν τα περισσότερα NO_3^- είναι τα φυλλώδη λαχανικά και συγκεκριμένα το μαρούλι και το σπανάκι¹⁰. Οι Behr et al., και Blom-Zandstra et al. υποστηρίζουν πως εκτός από το είδος του λαχανικού, (στο μαρούλι), καθοριστικό ρόλο για τη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα, παίζει η ποικιλία και ο γενότυπος στον οποίο ανήκει^{11,12}. Πειράματα που έγιναν σε μαρούλια διαφορετικών ποικιλιών, έδειξαν διαφορετικές συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα φύλλα. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι το κάθε είδος έχει τη δική του φυσιολογία και οι φυσικοχημικές διεργασίες και αντιδράσεις που γίνονται σε αυτό ποικίλουν ανάλογα. Συγκεκριμένα, σε ορισμένα είδη μαρουλιού η αυξημένη παρουσία υδρογονανθράκων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των NO_3^- , ενώ σε άλλα ισχύει ακριβώς το αντίθετο¹¹. Τον παράγοντα «γενότυπο» για τη συσσώρευση των NO_3^- στο μαρούλι, υποστηρίζει και ο Reinink¹³.

Παρόλα τα πειράματα, όμως, που έγιναν σε διαφορετικές ποικιλίες μαρουλιού προκειμένου να επιτευχθεί η μείωση των NO_3^- , δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Τα επιθυμητά αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν μόνο υπό ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες και σε συγκεκριμένη περίοδο του έτους. Επίσης, για να μπορέσει να αναλυθεί πλήρως ένας γενότυπος, είναι απαραίτητη η γνώση των αρχικών του γονιδίων, έτσι ώστε να μπορέσουν να μελετηθούν πλήρως οι μηχανισμοί συσσώρευσης των NO_3^- και να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Όλα αυτά δρουν περιοριστικά και καθιστούν απαραίτητη την πραγματοποίηση επιπλέον πειραμάτων που να συνδυάζουν κι άλλους παράγοντες πέραν του γενότυπου.

1.2.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει την προσρόφηση, μεταφορά και αναγωγή των NO_3^- ιόντων στα φύλλα των φυτών. Η πτώση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της



συγκέντρωσης NO_3^- εξαιτίας της μείωσης της δραστηριότητας της Αναγωγάσης των Νιτρικών (Nitrate Reductase- NR) ¹⁴. Η πτώση της θερμοκρασίας τη νύχτα δεν έχει τόσο μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση NO_3^- , όσο στην αναγωγή τους σε NO_2^- . Ωστόσο, σε ορισμένα φυτικά είδη, μείωση της δραστηριότητας της Αναγωγάσης των Νιτρικών μπορεί να επέλθει και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 30 °C. Το ένζυμο νιτρική αναγωγάση (NR) είναι μια μεταλλοφλαβοπρωτεΐνη η οποία συντελεί στο πρώτο στάδιο της αναγωγής των NO_3^- σε NO_2^- . Το στάδιο αυτό είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αναγωγής. Το ένζυμο (NR) είναι φωτοενεργοποιούμενο και χάνει την αναγωγική του ικανότητα πολύ γρήγορα στο σκοτάδι. Γενικά η ένταση του φωτός και η θερμοκρασία αλληλεπιδρούν στην ταχύτητα αναγωγής των NO_3^- στα φύλλα των φυτών ^{11,13,15}.

1.2.3 Φωτισμός

Ένας καθοριστικός παράγοντας για τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά, είναι ο φωτισμός. Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει την επίδραση του φωτός κάτω από διαφορετικές συνθήκες καταλήγοντας ωστόσο σε διαφορετικά αποτελέσματα.

Υπό συνθήκες φυσικού φωτισμού, το γεωγραφικό πλάτος και οι κλιματικοί παράγοντες, π.χ. νέφωση, ηλιοφάνεια επηρεάζουν τη συγκέντρωση NO_3^- μακροπρόθεσμα και βραχυπρόθεσμα. Αρχικά, η ένταση του φωτισμού είναι αυτή που ρυθμίζει την ανάπτυξη των φυτών και φυσικά το ρυθμό φωτοσύνθεσης ¹⁶. Γενικά, ελάχιστη συγκέντρωση NO_3^- παρατηρείται στις 16.00 το απόγευμα, ενώ η μέγιστη στις 4.00 έως 8.00 το πρωί ^{5,8,15,17}.

Ωστόσο, ο Hardgrave¹⁸ και Ysart¹⁹ σε πειράματά που πραγματοποίησε σε διαφορετικές εποχές έδειξαν ότι η ώρα συγκομιδής των φυτών παρουσιάζει μικρή επίδραση στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φύλλα, ενώ το βασικότερο λόγο παίζει η εποχιακή διακύμανση εξαιτίας της διαφορετικής έντασης και διάρκειας της ηλιακής ακτινοβολίας ¹⁹. Δεδομένου ότι σε συνθήκες μειωμένου φωτισμού η δραστηριότητα της NR περιορίζεται, η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αναστέλλεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσής τους στα φυτά ²⁰.

Η επίδραση της εποχιακής διακύμανσης στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά επιβεβαιώνεται και από τα διαφορετικά όρια τα οποία έχει θεσπίσει η Ε.Ε. για τα φυλλώδη λαχανικά ανάλογα με την εποχή (Πίνακας 1.1).



Ο Siomos et al.²¹, μελέτησε εκτενώς την επίδραση που έχει η διακύμανση του φωτισμού -εξαιτίας της επύχης και της γεωγραφικής θέσης- στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά. Διαπιστώθηκε πως αύξηση στα επίπεδα των NO_3^- ιόντων δεν παρατηρήθηκε μόνο εξαιτίας της μείωσης της ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια του χειμώνα, αλλά και λόγω γεωγραφικής θέσης. Παρόμοιες εποχιακές διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν και από άλλους ερευνητές^{22,23}.

Συγκεκριμένα, στις χώρες της Βορειοδυτικής Ευρώπης (Ολλανδία, Γερμανία, Ελβετία, Βέλγιο και Αυστρία), οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά ήταν πολύ υψηλότερες από αυτές των χωρών της Νοτίου Ευρώπης²⁴⁻²⁸. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται στις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες ανάπτυξης των φυτών και ειδικά στην ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας²⁹.

Για πιο ολοκληρωμένη και ακριβή μελέτη της επίδρασης του φωτισμού στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά, πολλοί ερευνητές εξέτασαν την παράμετρο αυτή κάτω από αυστηρά καθορισμένες συνθήκες εργαστηρίου.

Αρχικά, ο Beever et al.⁹, υποστηρίζουν ότι μείωση της έντασης του φωτός ακολουθείται από αυξημένη συγκέντρωση NO_3^- . Για την ίδια ένταση φωτός η βράχυνση της φωτοπερίόδου αυξάνει τη συγκέντρωση NO_3^- . Όσον αφορά στα χαρακτηριστικά του φωτός, η δραστηριότητα του ενζύμου (NR) είναι μεγαλύτερη στο κυανό φως (380-470 nm) και άρα η συγκέντρωση NO_3^- είναι μικρότερη σε αυτό από ότι στο ερυθρό (680-740 nm)⁹.

Τη δράση του ενζύμου (NR) και την επίδρασή του στη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα του σπανακιού, εξέτασαν ο Huber et al.³⁰. Μετά από πειράματα κατέληξαν ότι το ένζυμο αυτό επηρεάζεται από σύντομες διακυμάνσεις του φωτός και του σκοταδιού. Συγκεκριμένα ενεργοποιείται στο φως και αδρανεί στο σκοτάδι³⁰.

Ο Steingröver³¹, μελέτησε τη συσσώρευση των NO_3^- στο σπανάκι σε περιόδους καλλιέργειας με απόλυτο σκοτάδι και σε περιόδους όπου υπήρχε ελαφρύς φωτισμός. Όταν η συγκομιδή των δειγμάτων γινόταν μετά την εφαρμογή του φωτός, παρατηρούνταν μείωση τη συγκέντρωσης των NO_3^- ³¹.

Οι Behr et al. και Maynard et al. 1976^{8,11}, υποστηρίζουν στις εργασίες τους πως υπάρχει αντίστροφη σχέση μεταξύ του ρυθμού φωτοσύνθεσης και της συσσώρευσης NO_3^- στα φύλλα του μαρουλιού.

Παρόλα αυτά, όμως, η επίδραση της έντασης του φωτός στη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα δεν είναι τόσο απλό να εξηγηθεί. Για το λόγο αυτό αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει παράλληλα με το φωτισμό και άλλους παράγοντες.



Ο Reinink¹³ μελέτησε την επίδραση του φωτισμού στη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα του μαρουλιού, εξετάζοντας παράλληλα και το γενότυπό του. Έτσι, κατέληξε πως σε ορισμένους γενότυπους η αύξηση της έντασης του φωτισμού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των NO_3^- , ενώ αντίθετα σε άλλους γενότυπους η αύξηση της έντασης του φωτισμού είχε ως αποτέλεσμα την παράλληλη αύξηση των NO_3^- .

Οι Behr et al.¹¹, και Blom-Zandstra et al.³² μελέτησαν επίσης τη συσχέτιση του φωτισμού και του γενότυπου στη συσσώρευση των NO_3^- αλλά τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν ήταν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Από τη μία η αύξηση της έντασης του φωτισμού οδηγεί σε μείωση των NO_3^- , ενώ από την άλλη ανάλογο ρόλο παίζει και ο γενότυπος ο οποίος καθορίζει τη φυσιολογία του φυτού και συνεπώς τη συσσώρευση των NO_3^- .

Με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα φαίνεται ότι συσχετίζοντας τους παράγοντες φωτισμό και γενότυπο δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, και γι' αυτό το λόγο οι Reed et al.¹⁰, πρόσθεσαν έναν ακόμα παράγοντα. Οι καλλιέργειες για τα διάφορα είδη πραγματοποιήθηκαν και σε συνθήκες με φως και σκοτάδι, αλλά και σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Στις συνθήκες φωτός, η συσσώρευση των NO_3^- ήταν διαφορετική σε κάθε είδος. Στο σκοτάδι, η συσσώρευση των NO_3^- ήταν μεγαλύτερη για τα αντίστοιχα είδη. Επιπλέον, όμως, τα φυτά που είχαν αναπτυχθεί κάτω από αναερόβιες συνθήκες, παρουσίαζαν μείωση στη συσσώρευση των NO_3^- . Αυτό συμβαίνει γιατί σε αναερόβιες συνθήκες διασπάται σε οξειδία αζώτου (NO^- , NO_2^-) και τελικά σε αέριο άζωτο που διαχέεται κατόπιν στην ατμόσφαιρα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα παραπάνω πειράματα φωτισμού έγιναν σε πειραματικές συνθήκες στο εργαστήριο και με τεχνητό φωτισμό. Στην πράξη, όμως, κάτι τέτοιο δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί. Η ευρεία παραγωγή λαχανοκομικών με λιγότερα NO_3^- για το εμπόριο δεν μπορεί να γίνει στο εργαστήριο και μάλιστα κάτω από ιδανικές συνθήκες φωτισμού.

Με βάση αυτή την παράμετρο ο Burns 2000 σε πειράματα που πραγματοποίησε στο θερμοκήπιο σε συνθήκες φυσικού φωτισμού, μελέτησε την επίδραση που έχει η σύντομη και κατά περιόδους σκίαση στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στο μαρούλι. Διαπιστώθηκε ότι οι διαφορές στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων ήταν πολύ μικρές σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των διαφορετικών εποχών ή στην περίπτωση της συνεχούς σκίασης κατά τις τελευταίες 14 ημέρες ανάπτυξης των φυτών³³.



Οι Weightman et al., μελέτησαν με πιο διεξοδικό τρόπο τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στο μαρούλι, τονίζοντας ότι για πρώτη φορά οι συνθήκες καλλιέργειας καθορίστηκαν με βάση τις πραγματικές συνθήκες παραγωγής των λαχανοκομικών προϊόντων που εφαρμόζουν οι επαγγελματίες καλλιεργητές. Στα πειράματά τους εξετάστηκε η επίδραση του φωτός (85% σκίαση), η ώρα συγκομιδής και ο τόπος καλλιέργειας του μαρουλιού (χωράφι, γυάλινο θερμοκήπιο) στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων. Ωστόσο και σε αυτήν την περίπτωση, η σκίαση γινόταν κατά περιόδους και μάλιστα μόνο σε μία διαβάθμιση (85% σκίαση) ³³.

Για το λόγο αυτό χρειάζεται η μελέτη της συσσώρευσης των NO_3^- στα φύλλα των φυτών που καλλιεργούνται κάτω από πραγματικές συνθήκες και σε διαφορετικές εντάσεις φωτισμού.

1.2.4 Λίπανση

Προχωρώντας στην ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, ένας σημαντικός παράγοντας για τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά είναι η λίπανση.

Η συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά προκύπτει κυρίως από τα NO_3^- , που προστίθενται με τα ανόργανα λιπάσματα ή αποτελούν τα τελικά προϊόντα κατά την αποσύνθεση-ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας στο έδαφος. Η περιεκτικότητα σε άζωτο και το είδος λιπάσματος που χορηγείται, καθώς και ο χρόνος και η μέθοδος εφαρμογής του καθορίζουν τη δράση των λιπασμάτων στη συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά. Η συνήθης αρχή είναι ότι με αύξηση των επιπέδων της αζωτούχου λίπανσης αυξάνεται η συγκέντρωση των NO_3^- στα λαχανικά ^{22,34,35,36,37,38}. Επιπλέον, η συσσώρευση των NO_3^- στα λαχανικά εξαρτάται και από τον τύπο του λιπάσματος ^{39,40,41,42,43}. Σε συγκριτική μελέτη της επίδρασης διαφορετικών πηγών αζώτου όπως ουρία, NH_4NO_3^- και KNO_3 σε καλλιέργεια σπανακιού, τη μικρότερη αύξηση της συγκέντρωσης των NO_3^- στα φύλλα έδωσε η ουρία και τη μέγιστη το KNO_3 (τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1.3) ⁴⁴.

Πίνακας 1.3. Συγκέντρωση NO_3^- στα φύλλα σπανακιού ανάλογα με το είδος λιπάσματος.

Είδος Λιπάσματος	KNO_3	NH_4NO_3	Ουρία
Συγκέντρωση NO_3^- (mg/kg)	567	527	468



Η αύξηση της χορήγησης NH_4^+ ιόντων σε εαρινή υδροπονική καλλιέργεια βρέθηκε να μειώνει τη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων στα εσωτερικά φύλλα του μαρουλιού ⁴⁵, κάτι που δεν ισχύει για το σπανάκι ⁴⁰. Το NH_4^+ ιόν έχει βρεθεί να αναστέλλει τη δράση του ενζύμου νιτρική αναγωγή ⁴⁶.

Στο πλαίσιο αυτό, η χρήση αμμωνιακών λιπασμάτων και αναστολέων νιτροποίησης μπορεί να οδηγήσει στο μερικό έλεγχο της συγκέντρωσης NO_3^- στα λαχανικά.

Ο Ρανλιού et al. ⁴⁷ έκαναν σύγκριση της οργανικής και ανόργανης λίπανσης για τη συσσώρευση των NO_3^- στο μαρούλι. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι το είδος και η ποσότητα της λίπανσης έχουν άμεση επίδραση στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στο μαρούλι. Τα μαρούλια που καλλιεργήθηκαν βιολογικά είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- από αυτά που καλλιεργήθηκαν με το συμβατικό τρόπο και μάλιστα ήταν πολύ χαμηλότερες από τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1.4). Σε αυτό έπαιξε ρόλο και ο φωτισμός, μιας και οι καλλιέργειες έγιναν στη νότια Ελλάδα, μια περιοχή με έντονη ηλιοφάνεια καθ' όλη τη διάρκεια του έτους.

Ανάλογα αποτελέσματα παρατήρησαν οι Lairon et al. ³⁹ και De Martiny et al. ⁴⁸ όπου η συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στο μαρούλι ήταν μικρότερη όταν το αζωτούχο λίπασμα χορηγήθηκε σε οργανική μορφή, σε σύγκριση με ίδια ποσότητα ανόργανης λίπανσης.

Πίνακας 1.4. Συγκέντρωση NO_3^- στα φύλλα μαρουλιού ανάλογα με το είδος και την ποσότητα λιπάσματος ⁴⁷.

Είδος λίπανσης	Οργανικό N-P-K Χαμηλή δόση	Οργανικό N-P-K Μεσαία δόση	Οργανικό N-P-K Υψηλή δόση	Ανόργανο NH_4NO_3 Χαμηλή δόση	Ανόργανο NH_4NO_3 Μεσαία δόση	Ανόργανο NH_4NO_3 Υψηλή δόση
NO_3^- (mg/kg)	282	412	435	363	588	664

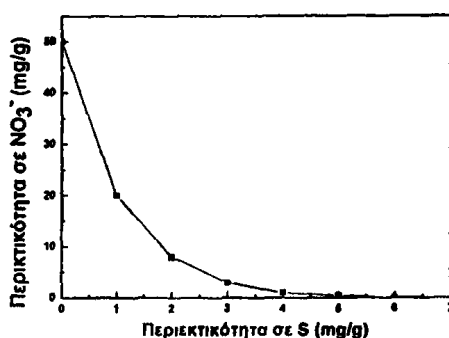
Πέρα, όμως, από τη μορφή με την οποία χορηγείται το N ως λίπασμα, η συσσώρευση των NO_3^- στα φυτά εξαρτάται κι από τις αλληλεπιδράσεις με άλλα ανόργανα στοιχεία του θρεπτικού διαλύματος.



A. Κύρια θρεπτικά στοιχεία

α) Φωσφόρος: Ο Buwaïda et al.⁴⁹, εξέτασαν το ρόλο των PO_4^{2-} στη συσσώρευση NO_3^- στο μαρούλι. Χορηγώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις PO_4^{2-} στο θρεπτικό διάλυμα κατέληξαν πως μείωση των PO_4^{2-} στο θρεπτικό διάλυμα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των NO_3^- στο μαρούλι.

β) Θείο: Η έλλειψη θείου οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης NO_3^- στα λαχανικά. Αυτό συμβαίνει γιατί η έλλειψη θείου μειώνει τη δραστηριότητα του ενζύμου νιτρική αναγωγάση και οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης NO_3^- ιόντων στα φύλλα.

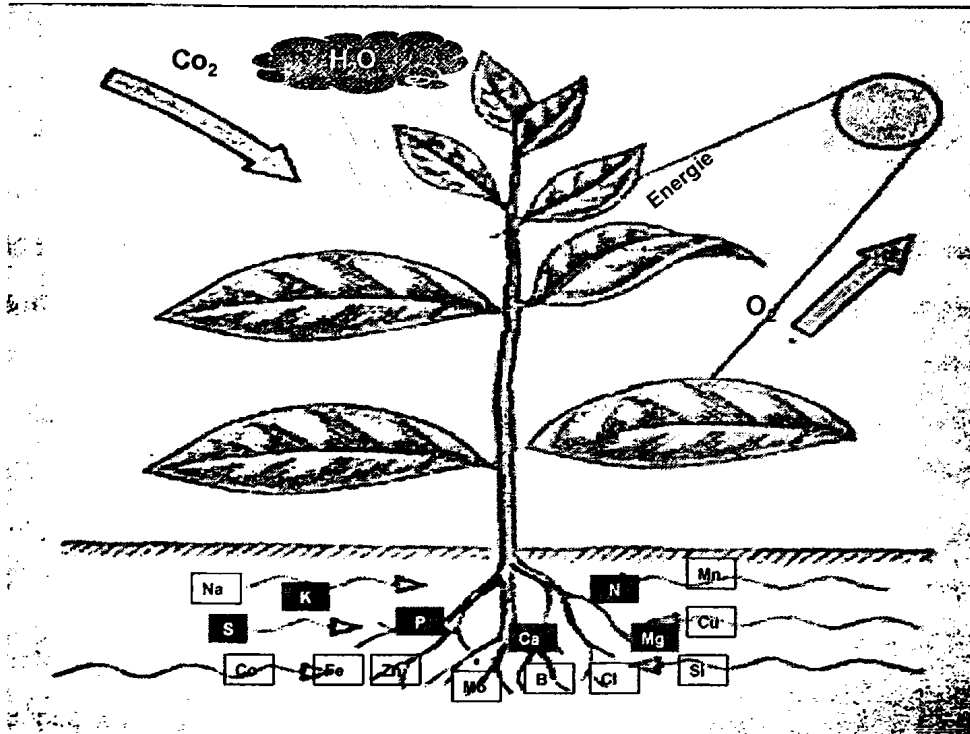


Σχήμα 1. Συγκέντρωση NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά ανάλογα με τη συγκέντρωση του S

Αυτό περιγράφεται στο Σχήμα 1 όπου φαίνεται πως π.χ. για συγκέντρωση $S=1$ mg/g η περιεκτικότητα του φυτού σε NO_3^- είναι $NO_3^- = 20$ mg/g, ενώ για $S=2$ mg/g η περιεκτικότητα του φυτού σε NO_3^- είναι $NO_3^- = 7.5$ mg/g^{50,51}.

γ) Κάλιο: Το K^+ χορηγείται συνήθως στα φυτά του μαρουλιού με τη βασική λίπανση, όταν δε πρόκειται για υδροπονική καλλιέργεια όπου η χορήγηση όλων των στοιχείων γίνεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Υπερβολική προσθήκη K^+ , ειδικά όταν έχουμε υψηλά επίπεδα αλατότητας, μπορεί να έχει αρνητική επίδραση για το φυτό διότι αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους. Η παρουσία K^+ αυξάνει την προσρόφηση NO_3^- ⁵².

δ) *Ασβέστιο*: Το Ca^{2+} ασκεί θετική επίδραση στην πρόσληψη NO_3^- και συγκεκριμένα παρατηρείται ενίσχυση της πρόσληψής του από τα φυτά, διότι η παρουσία Ca^{2+} συνδέεται άμεσα με το μεταβολισμό του αζώτου ⁵².



Σχήμα 2. Η κίνηση των θρεπτικών στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα και η πρόσληψή τους από τα φυτά.

B. Δευτερεύοντα θρεπτικά στοιχεία

α) *Μαγνήσιο*: Από τα ιχνοστοιχεία το Mg^{2+} είναι ζωτικής σημασίας στοιχείο και συμμετέχει στο μόριο της χλωροφύλλης, η συγκέντρωση της οποίας καθορίζει τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτού. Επιπλέον, αποτελεί τμήμα του ενζύμου νιτρική αναγωγάση και χρειάζεται για την αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- . Σε φυτά με έλλειψη Mg^{2+} τα NO_3^- συσσωρεύονται και φτάνουν έως 3% του ξηρού βάρους. Φυτά που λιπαίνονται με NH_4^+ δεν παρουσιάζουν τέτοια εξάρτηση από το Mg^{2+} . Η έλλειψη Mg^{2+} οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης NO_3^- στα φύλλα, εξαιτίας της μείωσης του ρυθμού φωτοσύνθεσης ^{30,53,54}.

β) Μολυβδαίνιο: Το Mo^{2+} είναι βασικό συστατικό δύο σημαντικών ενζύμων, της νιτρικής αναγωγάσης και της νιτρογενάσης, που επηρεάζουν τη συσσώρευση του αζώτου στα φυτά ⁵⁵.

Γ. Βαρέα Μέταλλα

Τα λιπάσματα, όμως, εκτός από τα παραπάνω στοιχεία περιέχουν και μικρό ποσοστό βαρέων μετάλλων. Ανάμεσα στα πιο κοινά βαρέα μέταλλα είναι το Κάδμιο (Cd^{2+}) και ο Χαλκός (Cu^{2+}).

α) Κάδμιο (Cd^{2+}):

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία ⁵⁶ τα επίπεδα συσσώρευσης του Cd^{2+} στα φυτά είναι απευθείας ανάλογο της συγκέντρωσής του στο έδαφος. Η σχέση αυτή μπορεί να διαφοροποιηθεί ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους και των καλλιεργειών. Ενδιαφέρον έχει η σύγκριση των φορτίων του Cd^{2+} που μπορεί να συνεπάγεται η χρήση ιλύων, με τα φορτία Cd^{2+} που συνήθως περιέχονται στα χημικά φωσφορικά λιπάσματα. Για περιεκτικότητα ιλύος σε φώσφορο 2% και περιεκτικότητα σε Cd^{2+} ίση με το όριο της Ε.Ε 40 mg Cd/kg, το φορτίο Cd^{2+} θα είναι 2000 mg ανά kg φωσφόρου, δηλαδή πολλαπλάσιο των φορτίων που κατά κανόνα συνεπάγεται η χρήση χημικών φωσφορικών λιπασμάτων. Στοιχεία σχετικά με τη συγκέντρωση Cd^{2+} σε φωσφορικά λιπάσματα ανάλογα με τη χώρα προέλευσης δίνονται στον Πίνακα 1.5.

Πίνακας 1.5. Συγκέντρωση Cd^{2+} σε φωσφορικά λιπάσματα ανάλογα με τη χώρα προέλευσης ⁵⁶.

Χώρα Προέλευσης	Συγκέντρωση mg Cd ανά kg φωσφορικού λιπάσματος
USA (Idaho)	250-2000
Βόρεια Αφρική	40-350
Ρωσία	0.5-6
Δανία	110-165



β) Χαλκός (Cu^{2+}):

Ο Cu^{2+} περιέχεται στα περισσότερα λιπάσματα ως ιχνοστοιχείο δηλαδή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η εφαρμογή λιπασμάτων που περιέχουν άζωτο, φωσφόρο και κάλιο επιφέρει μείωση στα επίπεδα του χαλκού στα φυτά. Επιπλέον μείωση του χαλκού επέρχεται με εφαρμογή περίσσειας αζώτου, το οποίο ελαττώνει τη συγκέντρωση χαλκού στα φυτά. Αυτό συμβαίνει γιατί η αυξάνοντας την ποσότητα αζώτου με τη λίπανση μειώνεται η κινητικότητα του χαλκού στο φυτό, μιας και η αυξημένη συγκέντρωση του αζώτου στο φυτό εμποδίζει τη μετακίνηση του χαλκού από τα γηραιότερα φύλλα στα νεότερα. Την απορρόφηση του χαλκού από τα φυτά μπορεί επίσης να μειώσουν υψηλές συγκεντρώσεις Zn, Fe, P, στο εδαφικό διάλυμα.

Τα ελληνικά λιπάσματα παρασκευάζονται από κοιτάσματα που συνήθως προέρχονται από τη Βόρεια Αφρική και συνεπώς εκτιμάται ότι περιέχουν περίπου 40-350 mg Cd/kg P^{51,54}. Με βάση αναλύσεις που έγιναν σε συνήθη εμπορικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα όπως τα: 11-15-15, 16-20-0, 12-12-17, 12-10-20, βρέθηκε ότι τα επίπεδα Cd^{2+} και Cu^{2+} είναι της τάξης του 1 ppm⁵⁷.

Πίνακας 1.6. Χημική Σύσταση συνήθους λιπάσματος:

Είδος Λιπάσματος: 12-12-17	Συγκεντρώσεις %
Άζωτο (N)	12
Φωσφόρος (P)	12
Κάλιο (K)	17
Mg	2
Fe	0.7
Cd	0.5
Zn	0.5
Cu	0.5
Mn	0.5
Ca	0.4
Bo	0.1

Όπως ήδη αναφέρθηκε, πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με το ρόλο της λίπανσης και την επίδραση των στοιχείων του θρεπτικού διαλύματος στη συσσώρευση NO_3^- στα φυτά. Παρόλα αυτά, η προσέγγισή τους στο θέμα ήταν



εξαιρετικά απλοποιητική και ανεπαρκής. Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μελέτες αυτές ήταν σε ορισμένες περιπτώσεις αντικρουόμενα. Επιπλέον, τα περισσότερα από αυτά τα πειράματα έγιναν υπό ελεγχόμενες συνθήκες και σε αδρανή υποστρώματα, έτσι ώστε να μη λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητές του και οι επιδράσεις του στη συμπεριφορά των στοιχείων. Ο λόγος της ασάφειας αυτής, ήταν η έλλειψη βαθύτερης μελέτης των μηχανισμών του εδάφους οι οποίοι ερμηνεύουν τη δέσμευση του NO_3^- στο έδαφος και παράλληλα την πρόσληψή του από τα φυτά.

Συνεπώς, ο παράγοντας «λίπανση» δεν αποτελεί αυτόνομη παράμετρο για τη συσσώρευση NO_3^- στα φυτά. Παράλληλα είναι αναγκαία η μελέτη του υποστρώματος και των ιδιοτήτων του, προκειμένου να επιτευχθεί η ολοκληρωμένη εξήγηση των μηχανισμών για το ρόλο των θρεπτικών στοιχείων στη συσσώρευση NO_3^- στα φυτά.

1.2.5 Υπόστρωμα Καλλιέργειας

Το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται οι καλλιέργειες αποτελεί τον πιο σημαντικό και ενδιαφέροντα προς μελέτη παράγοντα, γιατί μπορεί να αλληλεπιδράσει καθοριστικά στις άλλες παραμέτρους (φυτό/ υδατική φάση/ θερμοκρασία/ διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων).

Το σημαντικό σημείο σχετικά με τα NO_3^- είναι ότι εύκολα εκπλένονται, διότι τα περισσότερα εδάφη της εύκρατης ζώνης έχουν αρνητικό φορτίο στα κολλοειδή τους που δεν έλκει τα ιόντα NO_3^- . Έτσι τα NO_3^- μπορεί να μεταφερθούν προς τα κάτω γρηγορότερα από το νερό αποστράγγισης. Στα τροπικά εδάφη τα NO_3^- δεσμεύονται πιο ισχυρά. Η δέσμευση εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων. Τα εδάφη αυτά περιέχουν άμορφα ανόργανα υλικά και κυρίως οξείδια Al και Si. Έχει προταθεί ότι με προσρόφηση τα NO_3^- διατηρούνται στο ριζόστρωμα τη βροχερή εποχή. Αντίθετα, κατά τις ξηρότερες περιόδους, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων που παραμένουν στο έδαφος είναι μεγαλύτερες. Έτσι λοιπόν, ένας ακόμη παράγοντας που φαίνεται να ευθύνεται για τη συσσώρευση των NO_3^- στο έδαφος και στα φυλλώδη λαχανικά είναι η άρδευση⁵⁵.

Οι Chung et al.⁵⁸, εξέτασαν το ρόλο της άρδευσης στη συσσώρευση των NO_3^- στα φύλλα του μαρουλιού, και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως ο περιορισμός στην ποσότητα του νερού οδηγεί σε κατακόρυφη αύξηση των NO_3^- στο μαρούλι.

Επιπλέον, μέσα από τη διεθνή βιβλιογραφία αποδεικνύεται πως η άρδευση παίζει σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων⁵⁹⁻⁶².



Τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων σε φυλλώδη λαχανικά ανάλογα με το ύψος των βροχοπτώσεων παρατήρησε ο Akan et al.⁶³. Διαπιστώθηκε ότι σε περιόδους ανομβρίας, η συγκέντρωση NO_3^- ιόντων παρουσίασε αύξηση, ενώ αύξηση των βροχοπτώσεων είχε το αντίθετο αποτέλεσμα.

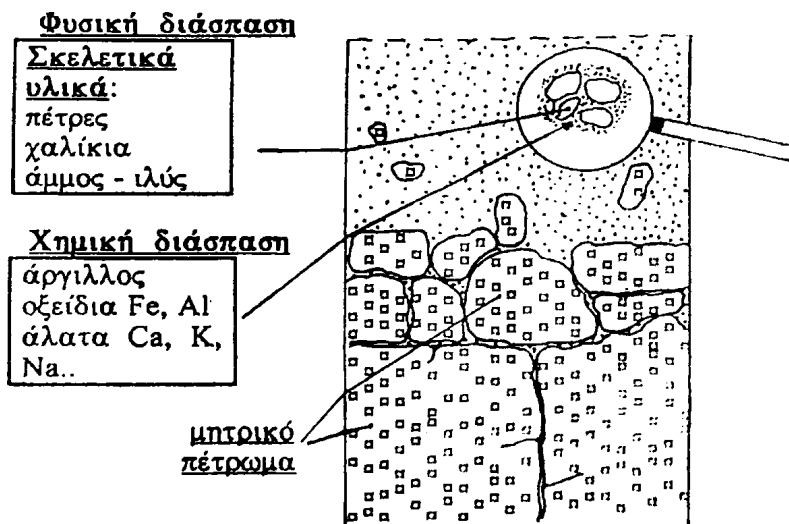
Παρόλο όμως που εξετάστηκαν παράλληλα τόσο παράμετροι (φως, είδος, νερό) σε συνθήκες εργαστηρίου, τα αποτελέσματα δεν ήταν πάντα τα αναμενόμενα.

Εκτός από τη δέσμευση του NO_3^- , η άρδευση επηρεάζει και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό τη δέσμευση του φωσφόρου και του καλίου. Έτσι, όσο περισσότερο περιορίζεται το νερό, τόσο μειώνεται η πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων από τα φυτά.

Επομένως προκύπτει πως η δέσμευση των NO_3^- ιόντων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το pH του εδαφικού διαλύματος, τα συστατικά του εδάφους (οξείδια, πηλοί, οργανική ουσία) και τις φυσικοχημικές διεργασίες που γίνονται σε αυτό.

1.2.5.1 Έδαφος

Η στερεή φάση του εδάφους αντιπροσωπεύει το μισό περίπου από τον όγκο του και αποτελείται από συστατικά ανόργανης και οργανικής προέλευσης.



Σχήμα 3. Η διάσπαση του εδάφους

Τα ανόργανης προέλευσης συστατικά που προήλθαν από χημική διάσπαση του μητρικού πετρώματος είναι τα σωματίδια της λεπτής ιλύος (μικρό μέρος της ιλύος) και της αργίλου. Τα σωματίδια που προκύπτουν από αυτού του είδους τη μετατροπή είναι τόσο μικροσκοπικά που εμφανίζουν μαζικά μια μορφή κόλλας (εξ ου και ο όρος



κολλοειδή σωματίδια). Στη άργιλο βρίσκεται συνήθως δεσμευμένο και το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών οργάνικής προελεύσεως (οργανική ουσία του εδάφους).

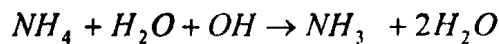
Πολλές από τις ιδιότητες των εδαφών επηρεάζονται από την υφή (περιεκτικότητά τους σε άμμο, άργιλο και ιλύ) καθώς επίσης και την δομή του εδάφους, η δε αναλογία των τριών αυτών κλασμάτων χαρακτηρίζει την κοκκομετρική (μηχανική) σύσταση του εδάφους⁶⁴.

1.3 Φυσικοχημικές διεργασίες στο έδαφος

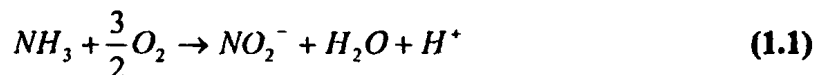
1.3.1 Μετατροπή του αζώτου στο έδαφος

Παρά το γεγονός ότι η NH_4^+ είναι η κύρια μορφή στην οποία το άζωτο προστίθεται στο έδαφος, ελάχιστη αμμωνιακή μορφή αζώτου βρίσκεται εκεί.

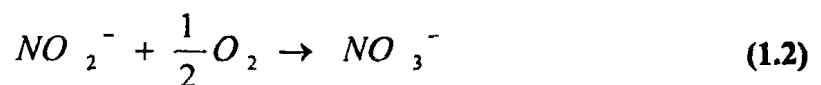
Η απώλεια NH_4^+ παρατηρείται σε αλκαλικά συνήθως εδάφη, σύμφωνα με τη σχέση:



Αυτό παρατηρείται επειδή, λόγω της παρουσίας O_2 , το NH_3^- ιόν γρήγορα οξειδώνεται σε NO_2^- ιόν. Η μορφή αυτή αντιπροσωπεύει την κύρια πηγή αζώτου για τους μη αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς. Η οξείδωση της NH_3 γίνεται με δύο ομάδες νιτροποιητικών βακτηρίων. Η πρώτη ομάδα, τα *Nitrosomonas* μετατρέπει την NH_3 σε NO_2^- με τη βοήθεια του O_2 .



Η δεύτερη ομάδα, *Nitrobacter*, οξειδώνει τα νιτρώδη ιόντα σε νιτρικά



Η νιτροποίηση απαιτεί παρουσία O_2 (καλώς αεριζόμενα εδάφη). Σύμφωνα με την (1.1) κατά τη νιτροποίηση απελευθερώνεται H^+ , το οποίο επιφέρει οξίνιση του εδάφους⁵⁵.

Παράγοντες που ασκούν σημαντική επίδραση στη νιτροποίηση:

- 1) *Υγρασία εδάφους.* Η νιτροποίηση μειώνεται σε συνθήκες υπερβολικής υγρασίας. Επίσης χαμηλή υγρασία μειώνει τη νιτροποίηση. Για παράδειγμα, σε περιεχόμενο νερού ίσο με το σημείο μαρασμού, η νιτροποίηση βρέθηκε 50% σε 28 μέρες.
- 2) *Θερμοκρασία εδάφους.* Σε θερμοκρασία περίπου 9-10 °C παρατηρείται πλήρης νιτροποίηση εντός 9 εβδομάδων. Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45°C, ενώ η αμμωνιοποίηση προχωρεί γρήγορα σε θερμοκρασία 50-70 °C.



- 3) *pH*. Νιτροποίηση παρατηρείται σε *pH* 5.5-10, με βέλτιστο *pH*=8.5. Ωστόσο αναφέρθηκε και μη- μηδενική νιτροποίηση σε *pH* 4.5 ή και ακόμα 3.8.
- 4) Υπαρξη NH_4^+ στο έδαφος και νιτροποιητικών βακτηρίων.
- 5) Επαρκής εφοδιασμός του εδάφους σε Ca^{2+} , P , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} .

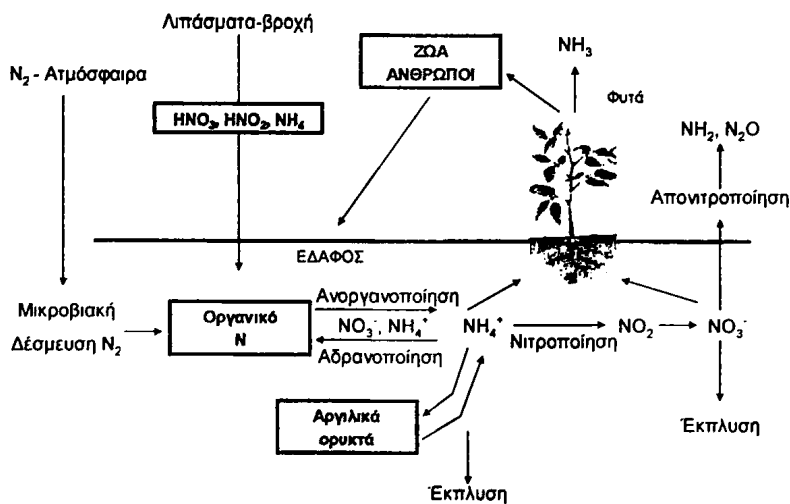
1.3.2 Προσρόφηση αζώτου

Σε περιορισμένο εύρος συγκεντρώσεων, η προσρόφηση ιόντων ακολουθεί την κλασική κινητική των ενζύμων. Η κινητική της προσρόφησης K^+ και NH_4^+ είναι παρόμοιες. Γενικά η βιβλιογραφία δείχνει ομοιομορφία ανάμεσα στην προσρόφηση NH_4^+ και την προσρόφηση των λοιπών μονοσθενών κατιόντων, κυρίως του K^+ .

1.3.2.1 Δέσμευση NO_3^- στο έδαφος

Το NO_3^- ιόν είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό σε ελαφρώς-διαπερατά εδάφη, κυρίως μετά από υψηλή βροχόπτωση. Τα NO_3^- γρήγορα απονιτροποιούνται κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ



Σχήμα 4. Ο κύκλος του αζώτου.

Στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη στην εύκρατη ζώνη δεν παρατηρείται αμμωνιοποίηση και νιτροποίηση κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, ενώ και οι δύο διεργασίες προχωρούν πολύ γρήγορα το καλοκαίρι, με συνέπεια τα υψηλά επίπεδα NO_3^- . Κάτω από αναγωγικές συνθήκες τα NO_3^- ιόντα υφίστανται



απονιτροποίηση, δηλαδή βιολογική απονιτροποίηση σε υψηλό pH και χημική απονιτροποίηση σε χαμηλό pH. Συμπερασματικά τα NO_3^- , επειδή δε δεσμεύονται εύκολα από το έδαφος, είναι η μορφή του αζώτου που προσλαμβάνεται περισσότερο από τα φυτά, σε αντίθεση με την NH_4^+ ⁵⁵.

1.3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση NO_3^-

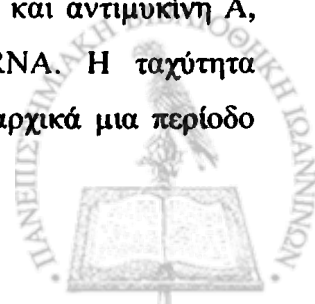
Όπως έχει αναφερθεί ήδη, το NO_3^- ιόν έχει την τάση να εκπλένεται από το έδαφος και όχι να δεσμεύεται από αυτό. Η δέσμευσή του γίνεται επιλεκτικά από ορισμένα οξείδια και πηλούς εξαιτίας του θετικού φορτίου που εμφανίζουν ανάλογα με τις συνθήκες και όχι από την οργανική ύλη, η οποία παρουσιάζει πάντα αρνητικό φορτίο. Ο βασικός λόγος για το φαινόμενο αυτό είναι το αρνητικό φορτίο του NO_3^- ιόντος, η μικρή σταθερά δέσμευσης που παρουσιάζει αλλά και ο ανταγωνισμός του με άλλα ιόντα που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα. Για την προσρόφηση του NO_3^- ιόντος από τα οξείδια ή τους πηλούς, καθοριστικός παράγοντας είναι το pH. Σε χαμηλά pH, για παράδειγμα, τα οξείδια του αργιλίου αποκτούν θετικό φορτίο κι έτσι μπορούν να προσροφήσουν τα NO_3^- . Πιο συγκεκριμένα, με την εφαρμογή λίπανσης και κατά την προσρόφηση NH_4^+ παρατηρείται μείωση του pH του θρεπτικού διαλύματος λόγω της απελευθέρωσης ιόντων H^+ . Με τα NO_3^- γίνεται απελευθέρωση OH^- και το pH αυξάνεται. Η απελευθέρωση OH^- κατά την προσρόφηση NO_3^- μπορεί να εξηγηθεί στοιχειομετρικά με βάση τον έλεγχο του pH μέσα στο θρεπτικό διάλυμα⁶⁵.

Επιπλέον, η προσρόφηση NO_3^- στο έδαφος παρεμποδίζεται από χαμηλή θερμοκρασία. Η προσρόφηση NO_3^- σε $T=8^\circ\text{C}$ ελαττώνεται, ενώ αντίθετα αυξάνεται σε $T=35^\circ\text{C}$. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται αναλυτικά στην παράγραφο 1.2.2.

1.3.2.3 Πρόσληψη NO_3^- από τα φυτά

Τα φυτά προσλαμβάνουν τα NO_3^- ιόντα μέσω του ριζικού τους συστήματος από το εδαφικό διάλυμα. Η συγκέντρωση NO_3^- στους φυτικούς ιστούς βρίσκεται πάντα σε δυναμική ισορροπία, διότι αντιπροσωπεύει τη διαφορά μεταξύ πρόσληψης και αναγωγής μέσα στο φυτό. Επίσης μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά από και προς ένα φυτικό τμήμα, μετά την πρόσληψη NO_3^- . Έτσι η συγκέντρωση NO_3^- μπορεί να μεταβληθεί με τροποποίηση μιας τουλάχιστον από τις παραπάνω διεργασίες.

Η πρόσληψη NO_3^- αναστέλλεται με 2,4 δινιτροφαινόλη, CN^- και αντιμυκίνη Α, καθώς και από αναστολείς της σύνθεσης πρωτεΐνης και RNA. Η ταχύτητα προσρόφησης NO_3^- από φυτά που έχουν εξαντληθεί σε N έχει αρχικά μια περίοδο



υστέρησης (lag period) και ακολουθείται από περίοδο με μεγάλη ταχύτητα προσρόφησης. Η αύξηση της ταχύτητας προσρόφησης NO_3^- είναι παράλληλη με το σύστημα αναγωγής NO_3^- σε NO_2^- . Μετά το στάδιο της ταχείας προσρόφησης παρατηρείται σταδιακή μείωση της προσρόφησης NO_3^- για 1-2 ημέρες. Κατά την περίοδο της μειωμένης προσρόφησης NO_3^- τα φυτά είναι ικανά για αναγωγή και μεταφορά NO_3^- . Στο φως, η παρουσία NO_3^- οδηγεί σε μεγαλύτερη προσρόφηση NO_3^- και ενεργοποίηση της νιτρικής αναγωγής. Κάτω από κανονικές συνθήκες η προσρόφηση NO_3^- και η δραστηριότητα της Νιτρικής Αναγωγής σχετίζονται στενά. Αμφότερες οι διεργασίες είναι αντικείμενο ρύθμισης από τις ίδιες ενώσεις, δηλαδή προαγωγή με NO_3^- ή NO_2^- και αναστολή με NH_4^+ και αμινοξέα. Η αυξημένη προσρόφηση NO_3^- μετά από επίδραση φωτός μπορεί να οφείλεται σε αυξημένο εφοδιασμό ενέργειας για μεταφορά ιόντων μέσω της ATP που παράγεται με φωτοφωσφορυλίωση. Η προσρόφηση NO_3^- μειώνεται, όταν εμποδίζεται η μη κυκλική μεταφορά ηλεκτρονίων. Ενδέχεται η ATP, που παράγεται με κυκλική φωσφορυλίωση στο χλωροπλάστη να μεταφέρεται λιγότερο εύκολα κατά μήκος του χλωροπλάστη απ' ό,τι, όταν η μη κυκλική μεταφορά e^- λαμβάνει χώρα. Η προσρόφηση NO_3^- πέραν του φωτός μπορεί να ρυθμίζεται από μηχανισμό οπισθοτροφοδότησης, από την εσωτερική συγκέντρωση NO_3^- ^{55,66}.

1.3.2.4 Κατανομή NO_3^- στα φυτά

Τα NO_3^- τείνουν να κατανέμονται ανομοιόμορφα στα μέρη του φυτού, με τάση συγκέντρωσης σε ορισμένους φυτικούς ιστούς. Συγκεκριμένα, η συσσώρευση NO_3^- ιόντων φαίνεται να είναι μικρότερη στα άνθη και να αυξάνει στον καρπό ή το σπόρο, τα φύλλα, τις ρίζες και τους μίσχους ή βλαστούς ⁶⁷. Γενικά, τα νεαρά φύλλα τείνουν να συσσωρεύουν λιγότερα σε σχέση με τους γηραιότερους ιστούς ^{40,59}.

Συνοψίζοντας τα δεδομένα που παρατίθενται μέχρι τώρα, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα NO_3^- δρουν ως απλά και ευδιάλυτα ιόντα, τα οποία δε δεσμεύονται παρά ελάχιστα στο έδαφος, αλλά είτε εκπλένονται και καταλήγουν στους υδροφόρους ορίζοντες, είτε προσλαμβάνονται από τα φυτά. Εξαιτίας αυτής της θεωρίας, επικρατεί μία εξαιρετικά απλοποιητική αντίληψη για τη συμπεριφορά των NO_3^- , η οποία είναι ανεπαρκής λόγω έλλειψης μελέτης των μηχανισμών του εδάφους και του συσχετισμού τους.



Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι ότι στο περιβάλλον δεν υπάρχουν απομονωμένα συστήματα, ούτε ιδανικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η εξαγωγή συμπερασμάτων πρέπει να γίνεται εφόσον έχουν συνδυαστεί ως ενιαίο σύστημα όλοι οι επιμέρους παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στη συσσώρευση των NO_3^- στα φυτά.

1.4 Φυσιολογικές παράμετροι των φυτών

Οι φυσιολογικές παράμετροι των φυτών είναι.

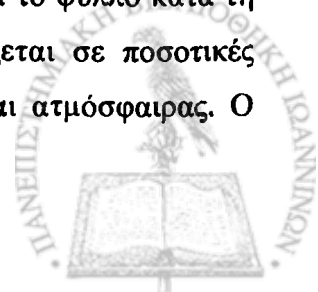
1. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά, P.A.R. σε $\mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ (*Qleaf*).

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία δείχνει το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που είναι διαθέσιμο από τα φυτά για τις φυσιολογικές τους λειτουργίες, όπως η φωτοσύνθεση και η διαπνοή.

2. Ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών σε $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ (*A*).

Η φωτοσύνθεση περιλαμβάνει φωτοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα παρουσία φωτός, ενζυμικές διαδικασίες που δεν απαιτούν φως (σκοτεινές αντιδράσεις) και διαδικασίες διάχυσης που έχουν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή CO_2 και O_2 μεταξύ χλωροπλαστών και ατμοσφαιρικού αέρα.

Πρωταρχικής σημασίας για την έναρξη της φωτοσύνθεσης είναι η απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από τους χλωροπλάστες. Ο βαθμός με τον οποίο η ακτινοβολία χρησιμοποιείται από τα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωτοσυνθετικά ενεργών χρωστικών. Η φωτοχημική διαδικασία ξεκινά όταν οι χλωροπλάστες προσλαμβάνουν τη φωτοσυνθετικά αξιοποιήσιμη ακτινοβολία. Η ενέργεια και το αναγωγικό δυναμικό που παρέχεται από τις αρχικές αντιδράσεις χρησιμοποιείται για την αναγωγή του CO_2 σε καρβοξύλιο και τη σύνθεση υδατανθράκων υψηλής ενεργειακής αξίας⁶⁸. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος μέτρησης του ρυθμού φωτοσύνθεσης είναι η χρησιμοποίηση συσκευής θαλάμου φορητού συστήματος φωτοσύνθεσης τύπου LCI της εταιρείας Bioscientific Ltd. εφοδιασμένης με υπέρυθρο αναλυτή αερίων. Ο προσδιορισμός στηρίζεται στην ισχυρή απορρόφηση του CO_2 στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος ($4.26 \mu\text{m}$)⁶⁹. Η συσκευή αυτή αποτελείται από υπέρυθρο αναλυτή αερίων, θάλαμο με ενσωματωμένους αισθητήρες θερμοκρασίας, υγρασίας και φωτεινής ακτινοβολίας, στον οποίο τοποθετείται το φύλλο κατά τη στιγμή της μέτρησης. Η μέτρηση των παραμέτρων στηρίζεται σε ποσοτικές μετρήσεις ανταλλαγής αερίων στη ζώνη επαφής φύλλων και ατμόσφαιρας. Ο



αναλυτής αερίων συνδέεται με φωτοσυνθετικό θάλαμο ερμητικά κλειστό στον οποίο εισέρχεται το φύλλο χωρίς να αποκοπεί από το βλαστό. Μέσα στο θάλαμο το φύλλο συνεχίζει να φωτοσυνθέτει και να διαπνέει. Αν ένα ρεύμα αέρα περνά συνέχεια από το θάλαμο τότε ο εξερχόμενος από αυτόν αέρας θα έχει μειωμένη συγκέντρωση CO_2 και αυξημένη συγκέντρωση H_2O , σε σύγκριση με τον εισερχόμενο στο θάλαμο αέρα. Όταν οι ρυθμοί φωτοσύνθεσης, διαπνοής και ροής του αέρα σταθεροποιηθούν η φωτοσύνθεση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$An = \frac{u_e c_e - u_o c_o}{L} \quad (\text{molCO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (1.3)$$

Όπου u_e η ροή του εισερχόμενου στο θάλαμο αέρα, c_e η συγκέντρωση του CO_2 στον εισερχόμενο αέρα, u_o η ροή του εξερχόμενου αέρα (η οποία διαφέρει από αυτή του εισερχόμενου αέρα γιατί το φύλλο αφαιρεί CO_2 και προσθέτει H_2O), c_o η συγκέντρωση του CO_2 στον εξερχόμενο αέρα και L η επιφάνεια του φυτικού υλικού μέσα στο θάλαμο ⁶⁶.

3. Ο ρυθμός διαπνοής σε $\text{mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ (E).

Η διαπνοή περιλαμβάνει δύο στάδια: α) τη διαμέσου των κυτταρικών τοιχωμάτων μεταβολή της υγρής φάσης σε αέρια και τη συγκέντρωση υδρατμών στην υποστοματική κοιλότητα και β) τη διάχυση των υδρατμών από εκεί στην ατμόσφαιρα μέσω της στοματικής συσκευής. Ο ρυθμός διαπνοής εξαρτάται από την απαιτούμενη ενέργεια για την εξάτμιση του νερού, από τη διαφορά τάσεως ή συγκεντρώσεως των υδρατμών και από το σύνολο των αντιστάσεων που θα συναντήσει το νερό κατά την κίνησή του από τα φύλλα προς την ατμόσφαιρα.

Η διαπνοή μπορεί να θεωρεί ως συνάρτηση της διαφοράς συγκεντρώσεως υδρατμών (C) μεταξύ της υποστοματικής κοιλότητας και της υπερκείμενης του φύλλου ατμόσφαιρας και την αντίσταση διάχυσης (r). Επομένως :

$$E = \frac{C_{leaf} - C_{air}}{r_{leaf} + r_{air}} \quad (1.4)$$

Όπου E είναι η διαπνοή σε $\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, C_{leaf} και C_{air} η συγκέντρωση των υδρατμών σε g m^{-3} στα φύλλα και το περιοριστικό διαπνευστικό στρώμα αντίστοιχα, ενώ r_{leaf} η αντίσταση στη διάχυση του νερού στα φύλλα και r_{air} η αντίσταση του περιοριστικού διαπνευστικού στρώματος της ατμόσφαιρας σε s cm^{-1} ⁶⁶.

Η μέτρηση της διαπνοής γίνεται με τοποθέτηση των φύλλων, χωρίς να αποκοπούν από το βλαστό, σε θάλαμο φορητού συστήματος φωτοσύνθεσης τύπου LCI της εταιρείας Bioscientific Ltd, όπως αναφέρεται προηγουμένως.



Όταν ένα φύλλο τοποθετηθεί στον κλειστό θάλαμο της συσκευής, η σχετική υγρασία εντός του θαλάμου αυξάνεται εξαιτίας της διαπνοής. Η αύξηση αυτή αντισταθμίζεται με την είσοδο μερικώς ξηρού αέρα που επιστρέφει στο θάλαμο διαμέσου του αναλυτή αερίων. Ο ρυθμός διαπνοής υπολογίζεται από τη διαφορά υγρασίας μέσα στο θάλαμο, σε συνάρτηση με το χρόνο και το ρυθμό εισόδου του ξηρού αέρα.

4. Η στοματική αγωγιμότητα των φυτών σε $\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ (g_s)

Η ταχύτητα διαχύσεως των υδρατμών εκφραζόμενη ως αγωγιμότητα υδρατμών (g_s) διέπεται από το νόμο διάχυσης του Fick. Στην πιο απλή της μορφή εκφράζεται ως αναλογία μεταξύ του ρυθμού διαπνοής (E) (σε $\text{mol m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) και της διαφοράς των υδρατμών μεταξύ των μεσοκυττάρων χώρων του φύλλου και της ατμόσφαιρας (ΔW) σε (mol mol^{-1}):

$$g_s = \frac{E}{\Delta W} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1.5)$$

Συνήθως, για την έκφραση της αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται οι μονάδες $\text{mol m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ αντί των μονάδων cm s^{-1} , επειδή ο αριθμός των mol δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται η αγωγιμότητα αντί του αντιστρόφου $1/g_s$ που είναι η αντίσταση, επειδή η πρώτη είναι ανάλογη της ροής και εκφράζει το ρυθμιστικό έλεγχο που ασκούν τα στομάτια στο ρυθμό διαπνοής.

Κατά τη μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας με την τοποθέτηση του φύλλου σε κλειστό θάλαμο, είναι απαραίτητη η ύπαρξη επαρκούς ροής αέρα. Ο υπολογισμός της στοματικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε από το ρυθμό διαπνοής, τη θερμοκρασία του φύλλου και του αέρα, με τη χρήση φορητού συστήματος φωτοσύνθεσης⁶⁶.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

**Φυσικοχημικοί μηχανισμοί αλληλεπιδράσεων
ιόντων με συστατικά του εδάφους.**

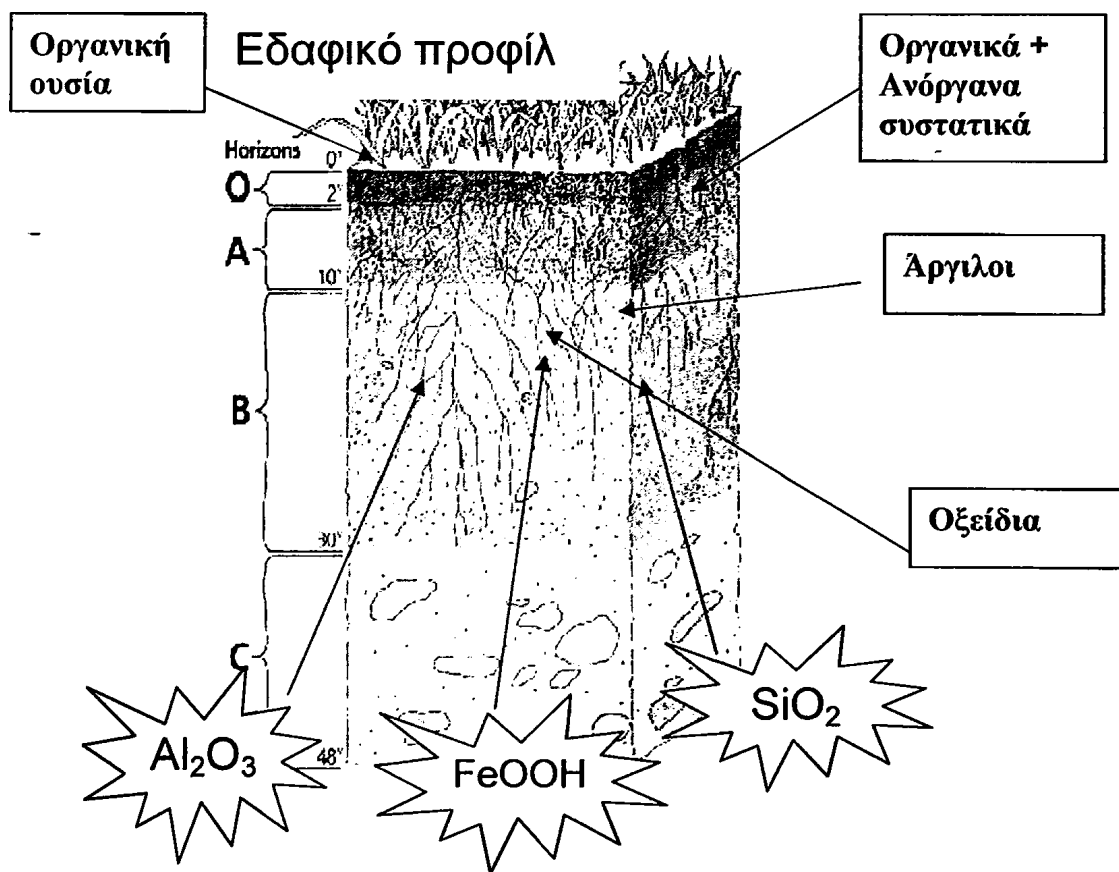


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

2.1 Έδαφος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους καθορίζονται από τα ανόργανα και οργανικά συστατικά του και ιδιαίτερα από την περιεκτικότητά τους σε οξείδια, άργιλο και οργανική ουσία.



Σχήμα 1. Το εδαφικό προφίλ

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η δομή ενός τυπικού εδαφικού ορίζοντα. Το έδαφος είναι ένα σύνθετο μίγμα από διαβρωμένα πετρώματα, μεταλλικά στοιχεία, οργανική ουσία, νερό, αέρα και δισεκατομμύρια έμβιους οργανισμούς, οι περισσότεροι από τους οποίους είναι μικροσκοπικοί αποικοδομητές. Το έδαφος είναι μία εύθραυστη ζώνη γονιμότητας που αναπτύχθηκε πάνω στο φλοιό του πλανήτη στο τελευταίο 1/10 της ζωής του και διήρκεσε 4.8×10^9 χρόνια. Αν και το έδαφος αποτελεί ένα δυναμικό



ανανεώσιμο πόρο, σχηματίζεται με εξαιρετικά αργό ρυθμό, μέσω των παρακάτω μηχανισμών:

- α) αποσάθρωση των πετρωμάτων,
- β) ιζήματα που εναποτίθενται λόγω της διάβρωσης και
- γ) αποσύνθεση της οργανικής ύλης των νεκρών οργανισμών.

Το ώριμο έδαφος χωρίζεται σε μία σειρά ζωνών που ονομάζονται *εδαφικοί ορίζοντες*, καθένας εκ των οποίων έχει ξεχωριστή υφή και σύνθεση που διαφέρει ανάλογα με το είδος του εδάφους. Η εικόνα των εδαφικών οριζόντων σε διατομή ονομάζεται «εδαφικό προφίλ» (Σχήμα 1) ⁷⁰. Τα περισσότερα ώριμα εδάφη έχουν τουλάχιστον τρεις ορίζοντες ⁷¹:

α) Ο επιφανειακός ορίζοντας-O (O-horizon), είναι ο οργανικός ορίζοντας η περιεκτικότητα του οποίου σε οργανική ουσία, ανάλογα και με την περιεκτικότητά του σε άργιλο πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 20-30%. Διακρίνονται οι εξής υποδιαίρεσεις:

- ορίζοντας O1, συνίσταται από αναγνωρίσιμα οργανικά κατάλοιπα
- ορίζοντας O2, συνίσταται από οργανικά κατάλοιπα που έχουν πλήρως αποσυντεθεί.

β) Ορίζοντας-A (A-horizon), είναι ανόργανος ορίζοντας που σχηματίστηκε στην επιφάνεια του εδάφους ή κάτω από έναν ορίζοντα-O και περιέχει αρκετή ποσότητα οργανικής ουσίας. Ο ορίζοντας αυτός έχει χάσει λόγω μετακίνησης προς τον ορίζοντα-B, άργιλο, σίδηρο, αργίλιο και επομένως εμφανίζει έμμεσο εμπλουτισμό σε χαλαζία ή άλλα σταθερά στην αποσάθρωση ορυκτά της άμμου ή της ιλύος.

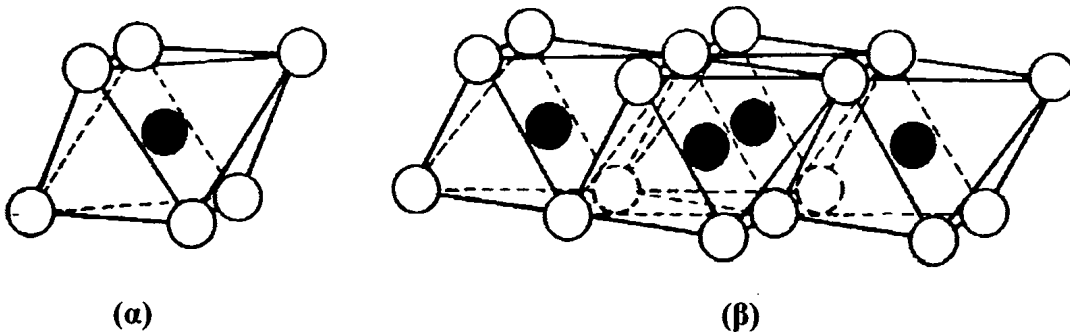
γ) Ορίζοντας-B (B-horizon), είναι ανόργανος ορίζοντας, που σχηματίζεται βαθύτερα από τον ορίζοντα-A και δέχεται συνήθως την άργιλο, το σίδηρο, το αργίλιο και την οργανική ουσία που μετακινούνται από τον ορίζοντα-A.

δ) Ορίζοντας-C (C-horizon), είναι ανόργανος ορίζοντας, ο οποίος μοιάζει ή όχι με το μητρικό υλικό από το οποίο προήλθε το έδαφος και έχει υποστεί μικρή αλλοίωση εξαιτίας της δράσης των εδαφογενετικών παραγόντων, με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζει χαρακτηριστικές ιδιότητες ανάλογες με αυτές των υπερκείμενων οριζόντων.



α) Οξείδια

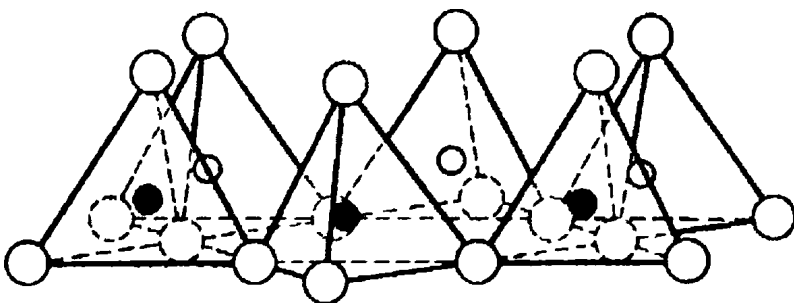
Μαζί με τα ορυκτά της αργίλου σχηματίζονται τα οξείδια και υδροξείδια του Si, Al, Fe, Mn σε περιοχές με εύκρατο κλίμα σε μικρές ποσότητες. Σε υγρές τροπικές περιοχές όμως όπου οι συνθήκες αποσάθρωσης είναι πολύ έντονες, τα συστατικά που απαιτούνται για τη δημιουργία των δευτερογενών ορυκτών της αργίλου απομακρύνονται από τη ζώνη αποσάθρωσης κι έτσι επικρατούν τα οξείδια και υδροξείδια Al, Fe εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητάς τους. Στα εδάφη, υπάρχουν ως άμορφα, είτε ως κρυσταλλικές ενώσεις συνήθως σαν επικαλύψεις των αργιλοπυριτικών ορυκτών της αργίλου (αλούμινα, γκαιτίτης, αιματίτης)⁷².



Σχήμα 2. (α) Οκτάεδρο αργιλίου και (β) φύλλο τετραέδρων αργιλίου.

Σημαντικό οξείδιο αποτελεί το μίγμα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, περλίτης.

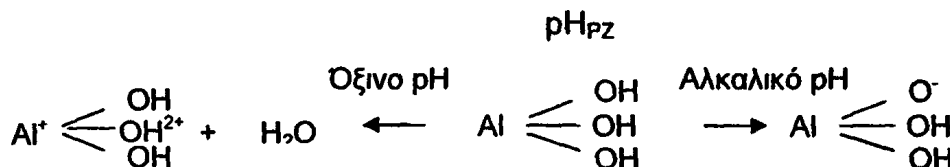
Όσον αφορά στο διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 , τα τετράεδρα πυριτίου έχουν και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου κοινά με αποτέλεσμα να προκύπτει τρισδιάστατη δομή με όλα τα φορτία εξουδετερωμένα.



Σχήμα 3. Φύλλο τετραέδρων πυριτίου.

Για το λόγο αυτό δεν εκδηλώνουν αρνητικά φορτία και επομένως δεν μπορούν να συγκρατήσουν κατιόντα (θρεπτικά στοιχεία) και χαρακτηρίζεται σαν το αδρανές συστατικό του εδάφους.

Τα οξειδία, όσο και τα ένυδρα οξειδία, φέρουν περίσσεια ιόντων OH^- στις επιφάνειές τους, τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες pH τα κάνουν να εμφανίζονται άλλοτε αρνητικά φορτισμένα και άλλοτε θετικά φορτισμένα. Σχηματικά αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 4, όπου φαίνεται ότι υπάρχει μια τιμή pH στην οποία το αρνητικό φορτίο του ορυκτού είναι ίσο με το θετικό. Αυτή η τιμή pH ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}), (ή ισοηλεκτρικό σημείο) και εξαρτάται από το είδος του υδροξειδίου, από την καθαρότητά του και το βαθμό κρυστάλλωσής του.



Σχήμα 4. Μεταβολή φορτίου οξειδίου λόγω μεταβολής του pH

Από την προηγούμενη αντίδραση γίνεται εμφανές ότι για τιμές pH μεγαλύτερες του σημείου μηδενικού φορτίου, το ορυκτό έχει καθαρό αρνητικό φορτίο και για μικρότερες, θετικό⁶⁵.

β) Άργιλος

Η άργιλος αποτελεί ένα από τα πιο ενεργά συστατικά του εδάφους. Η άργιλος αποτελείται από κόκκους πεπλατυσμένους και με πολύ μικρό μέγεθος. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους εμφανίζουν πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, πράγμα που επιτρέπει στην άργιλο να συγκρατεί πολύ νερό και να εκδηλώνει μεγάλη πλαστικότητα και συνοχή. Κατά κανόνα αποτελείται από δευτερογενή φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία εκδηλώνουν αρνητικά φορτία και συνεπώς η άργιλος έχει ικανότητα συγκράτησης κατιόντων.

Τα αρνητικά φορτία εκδηλώνονται με τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Ισόμορφες αντικαταστάσεις

Οι ισόμορφες αντικαταστάσεις γίνονται στη φάση του σχηματισμού του κρυσταλλικού πλέγματος των πυριτικών αργίλων (γένεση της αργίλου) και εκδηλώνονται τόσο στα τετράεδρα πυριτίου, όσο και στα οκτάεδρα αργιλίου. Στις αντικαταστάσεις αυτές ορισμένος αριθμός κεντρικών ιόντων πυριτίου στα τετράεδρα, αντικαθίσταται από ισάριθμα ιόντα αργιλίου και για κάθε μία τέτοια



αντικατάσταση δημιουργείται περίσσεια ενός αρνητικού φορτίου, αφού το τετρασθενές πυρίτιο αντικαθίσταται από το τρισθενές αργίλιο.

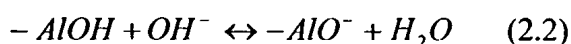
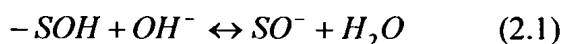
Ίδιο είναι και το αποτέλεσμα των ισόμορφων αντικαταστάσεων των ιόντων Al^{3+} στα οκτάεδρα των διοκταεδρικών ορυκτών από ιόντα Fe^{2+} και Mg^{2+} . Στα οκτάεδρα, όμως των τριοκταεδρικών ορυκτών, όπου κεντρικό ιόν είναι Fe^{2+} ή Mg^{2+} , κατά τις ισόμορφες αντικαταστάσεις τα ιόντα αυτά αντικαθίστανται από Al^{3+} , πράγμα που συνεπάγεται την περίσσεια ενός θετικού φορτίου για κάθε αντικατάσταση.

Η έκταση στην οποία λαμβάνουν χώρα οι ισόμορφες αντικαταστάσεις διαφέρει από ορυκτό σε ορυκτό με αποτέλεσμα να διαφέρει και η τιμή του αρνητικού τους φορτίου. Η τιμή αυτή για κάθε ορυκτό είναι σταθερή και αναφέρεται ως *μόνιμο αρνητικό φορτίο*, το οποίο για τα περισσότερα ορυκτά αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού τους φορτίου⁶⁵.

• β) Θραυσιγενείς ακμές

Μία επιπλέον μικρή ποσότητα αρνητικού φορτίου εκδηλώνουν τα ορυκτά της αργίλου στις ακμές των κρυστάλλων τους, δηλαδή εκεί που διακόπτεται η συνέχεια του κρυστάλλου και ελευθερώνονται ιονικοί δεσμοί. Είναι ευνόητο, ότι η ποσότητα αυτή του αρνητικού φορτίου είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο αυξάνεται ο τεμαχισμός του ορυκτού.

Αναλυτικότερα, στις θραυσιγενείς ακμές του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών της αργίλου, τόσο στα τετράεδρα όσο και στα οκτάεδρα, δημιουργούνται ομάδες του τύπου $-SOH$ και $-AlOH$ αντίστοιχα, οι οποίες με αύξηση του pH υφίστανται αποπρωτονίωση με αποτέλεσμα την εκδήλωση αρνητικού φορτίου σύμφωνα με τις σχέσεις:



Η τιμή αυτού του αρνητικού φορτίου μεταβάλλεται ανάλογα με το pH γι' αυτό και χαρακτηρίζεται και ως *φορτίο εξαρτώμενο από το pH*. Το φορτίο αυτό, αντιπροσωπεύει μόνο το 5-10% του ολικού αρνητικού φορτίου των ορυκτών της αργίλου με τύπο 2:1 (μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης, βερμικουλίτης), ενώ αντιπροσωπεύει ποσοστό μεγαλύτερο του 50% των ορυκτών με τύπο 1:1 (καολίνης).



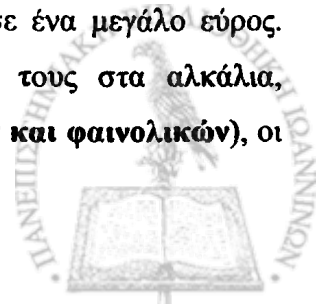
Εκτός όμως από την εμφάνιση αρνητικών φορτίων στα ορυκτά της αργίλου, παρατηρείται εμφάνιση και θετικών φορτίων. Ήδη, έχει γίνει αναφορά σε αυτά τα φορτία, στο σχήμα 4 που περιγράφεται ο μηχανισμός για τα οξείδια. Στους φυλλόμορφους αργίλους τα φορτία εμφανίζονται κατά τις ισόμορφες αντικαταστάσεις στα οκτάεδρα των τριοκταεδρικών ορυκτών^{51,65}.

Το σύνολο των αρνητικών φορτίων που εκδηλώνουν τα ορυκτά της αργίλου με διάφορους μηχανισμούς υπερέχει κατά πολύ των θετικών, με αποτέλεσμα σε φυσιολογικά pH να εμφανίζονται αρνητικά φορτισμένα. Το καθαρό αρνητικό φορτίο των ορυκτών της αργίλου καθορίζει την ποσότητα των κατιόντων που μπορούν να συγκρατήσουν και χαρακτηρίζεται ως **ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων** (I.A.K ή Cation Exchange Capacity). Μονάδα της I.A.K. ήταν meq/100g (meq=χιλιοστογραμμοϊσοδύναμο), ενώ τελευταία χρησιμοποιείται και η μονάδα του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων που είναι το mol/kg (mol θετικού φορτίου/kg). Η τιμή της I.A.K. ενός ορυκτού δεν είναι σταθερή αφού αποτελεί το άθροισμα των μονίμων φορτίων και των φορτίων των εξαρτώμενων από το pH, αποκτά δε το μεγαλύτερο μέγεθός της σε αλκαλικό περιβάλλον. Η I.A.K. των ορυκτών συνιστά τη σπουδαιότερη φυσικοχημική τους ιδιότητα και γι' αυτό θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια^{51,65}.

γ) Οργανική ουσία

Η οργανική ουσία, αν και αντιπροσωπεύει ένα πολύ μικρό ποσοστό της στερεής φάσης του εδάφους διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη φυσικοχημεία του εδάφους και την ανάπτυξη των φυτών. Αποτελείται από οργανικές ενώσεις που προέρχονται κυρίως από φυτικά και ζωικά υπολείμματα κατά τη σταδιακή αποσύνθεσή τους και φυσικό πολυμερισμό. Η αποσύνθεση των φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων γίνεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών και οδηγεί στην απελευθέρωση θρεπτικών στοιχείων και στο σχηματισμό ενός σχετικά σταθερού προϊόντος, που ονομάζεται χούμος του εδάφους. Η παρουσία του χούμου στο έδαφος του επιτρέπει να συγκρατεί περισσότερο νερό και θρεπτικά στοιχεία. Το σπουδαιότερο κλάσμα του χούμου είναι τα **χουμικά και φουλβικά οξέα**.

Τα χουμικά οξέα δεν είναι χημικώς ομοιόμορφες ουσίες. Ουσιαστικά είναι κολλοειδή συστήματα με μοριακά βάρη που μεταβάλλονται σε ένα μεγάλο εύρος. Είναι αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, ενώ η διαλυτότητά τους στα αλκάλια, οφείλεται στην παρουσία των ενεργών ομάδων (καρβοξυλικών και φαινολικών), οι



οποίες καλύπτουν το 22% του συνολικού βάρους των χουμικών οξέων⁷³. Το χουμικό οξύ είναι βασικό συστατικό του χούμου του εδάφους. Δεσμεύει το άζωτο και το καθιστά διαθέσιμο στα φυτά και μέσω της CEC παρέχει σε αυτά διάφορα θρεπτικά κατιόντα.

Το φουλβικό οξύ είναι το κλάσμα του χούμου που είναι αδιάλυτο στα αλκάλια, αλλά διαλυτό στα όξινα διαλύματα. Προκύπτει από τη χημική ή ενζυμική οξειδωτική διάσπαση του χουμικού οξέος, είναι συγκριτικά χαμηλού μοριακού βάρους (1000-3000) και αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους με μεγάλο αριθμό πλευρικών αλυσίδων. Οι δομικές μονάδες του είναι: τα βενζοκαρβοξυλικά οξέα και τα φαινολικά οξέα, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, ή με δυνάμεις Van der Waals ή με ιοντικούς δεσμούς⁷⁴.

δ) Ιλύς

Η ιλύς αποτελείται από κόκκους με ακανόνιστο σχήμα, οι οποίοι παρουσιάζουν μικρή πλαστικότητα και συνοχή. Αποτελείται από πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά και ως εκ τούτου παρουσιάζει μικρή ικανότητα συγκράτησης θρεπτικών στοιχείων⁷².

2.2 Βασικοί κανόνες αλληλεπιδράσεων

α) Ιόντα- οξείδια

Η προσρόφηση των ιόντων στα οξείδια καθορίζεται από το φορτίο το οποίο εμφανίζουν τα οξείδια ανάλογα με τις τιμές του pH και τις ενεργές θέσεις δέσμευσης. Τα οξείδια ανάλογα με το σημείο μηδενικού φορτίου που παρουσιάζουν εμφανίζουν είτε θετικά φορτία (ανιονική ανταλλακτική ικανότητα) όταν το $pH < pH_{PZC}$, είτε αρνητικά φορτία όταν το $pH > pH_{PZC}$ (κατιονική ανταλλακτική ικανότητα)⁶⁵.

Συγκεκριμένα για τα κυριότερα οξείδια τα σημεία μηδενικού φορτίου φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Τα σημεία μηδενικού φορτίου στα κυριότερα οξείδια.

Οξείδιο	Σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC})
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.5 ⁷⁵
$\alpha\text{-FeOOH}$	9.25 ⁷⁶
TiO_2	6.2 ^{77,78}
SiO_2	3.2 ^{77,78}



β) *Ιόντα- άργιλος*

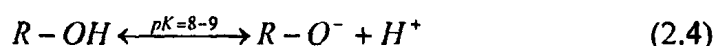
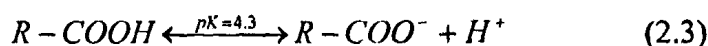
Όπως και στα οξείδια, η προσρόφηση των ιόντων καθορίζεται από το φορτίο της αργίλου ανάλογα με τις τιμές του pH. Επειδή, όμως, η άργιλος εμφανίζει μόνιμο αρνητικό φορτίο ανάμεσα στα φύλλα, η άργιλος παρουσιάζει πάντοτε ικανότητα συγκράτησης κατιόντων. Ωστόσο, οι τιμές του pH είναι αυτές που καθορίζουν πόσο ισχυρά είναι φορτισμένη αρνητικά η επιφάνεια και τι ποσότητα κατιόντων μπορεί να συγκρατήσει. Η δέσμευση των κατιόντων στην επιφάνεια, εξαρτάται επίσης και από τον τύπο της αργίλου. Γενικά οι μοντοριλλονίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτες έχουν υψηλότερη συγκέντρωση ενεργών θέσεων από τον καολίνη, βλέπε Πίνακα 2.1.

γ) *Ιόντα- οργανική ουσία*

Οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων με την οργανική ουσία εξαρτώνται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χουμικών δομών:

α) Υδρόφιλος χαρακτήρας: τα κολλοειδή σωματίδια των χουμικών δομών (χουμικά και φουλβικά οξέα) διαλύονται στο νερό ⁷⁹ και περιβάλλονται από διπλή ηλεκτρική στοιβάδα. Σε pH > 2 τόσο το χουμικό όσο και το φουλβικό οξύ είναι διαλυτά. Αντίθετα σε pH < 1, το χουμικό οξύ κατακρημνίζεται ως ίζημα.

β) Μόνιμο αρνητικό φορτίο: η προέλευση του φορτίου οφείλεται στον ιονισμό των λειτουργικών ομάδων κυρίως των καρβοξυλίων (-COOH) και φαινολικών ομάδων (R-OH), που αποδίδεται με τον εξής μηχανισμό:



Η ολική οξύτητα των φουλβικών οξέων που κυμαίνεται από 640-1420 meq/100g είναι αναμφίβολα υψηλότερη από αυτή των χουμικών οξέων που κυμαίνεται από 560-770 meq/100g. Τόσο η ομάδα (-COOH), όσο και τα φαινολικά (-OH) συμβάλλουν στην όξινη φύση των χουμικών ουσιών. Όμως η ομάδα (-COOH) είναι η πλέον σπουδαία ⁸⁰.

γ) Κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC): λόγω του αρνητικού φορτίου και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας οι χουμικές ουσίες συγκρατούν μεγάλες ποσότητες ιόντων στη δομή τους σε ανταλλάξιμη μορφή, όπως: K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, NH⁺ και άλλα. Η κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC) της οργανικής ουσίας μεταβάλλεται με το pH. Αύξηση του pH συνεπάγεται αύξηση του αρνητικού φορτίου λόγω ιονισμού



των λειτουργικών ομάδων. Η αύξηση της CEC της οργανικής ουσίας κατά μία μονάδα pH έχει αποδειχθεί ότι είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της αργίλου⁶⁵.

δ) Δέμευση μετάλλων- Σχηματισμός χηλικών ενώσεων: οι χουμικές δομές σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με τα μέταλλα οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αδρανοποίηση του ρυπαντικού φορτίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο των ενεργών λειτουργικών καρβοξυλικών (-COOH) και φαινολικών (R-OH) ομάδων τους. Η σταθερότητα των χηλικών ενώσεων εξαρτάται από το είδος της λειτουργικής ομάδας, το σθένος του μεταλλικού ιόντος, το pH του διαλύματος και άλλα⁷⁹.

ε) Οι χουμικές δομές ως διαλύτες των υδρόφοβων οργανικών ενώσεων: ο κύριος παράγοντας που ελέγχει τη δέμευση και την αργή μετακίνηση των συνθετικών οργανικών μορίων όπως τα φυτοφάρμακα, είναι η προσρόφηση καταμερισμού μεταξύ οργανικής ύλης και νερού. Οι παράγοντες που καθορίζουν το βαθμό ρόφησης οργανικών ρύπων από τις χουμικές δομές, σύμφωνα με τον Stevenson⁷⁹, είναι οι εξής:

- Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προσροφώντος υλικού.
- Η φύση του οργανικού μορίου.
- Οι ιδιότητες του εδαφικού συστήματος όπως για παράδειγμα η σύνθεση των ορυκτών της αργίλου, το pH, η ιοντική ισχύς, η υγρασία και η θερμοκρασία.

2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, έχουν σχέση με τη στερεή και υγρή φάση και οι περισσότερες από αυτές, ουσιαστικά αφορούν τις χημικές ιδιότητες των οξειδίων. Οι ιδιότητες αυτές, επηρεάζουν την παραγωγικότητα και γονιμότητά τους, δηλαδή στην ικανότητα του εδάφους να εφοδιάζει τα φυτά με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή τους θρεπτικά στοιχεία και μάλιστα με ρυθμό που να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις τους.

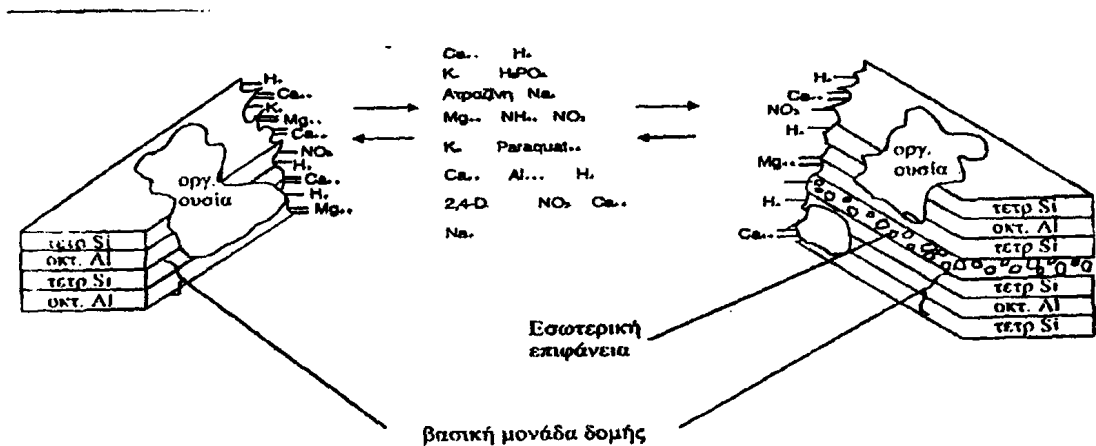
Οι πιο σπουδαίες φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οξύτητα/αλκαλικότητα, καθώς και η ρυθμιστική του ικανότητα. Η ακριβής γνώση των ιδιοτήτων αυτών, καθώς επίσης και των φυσιολογικών αναγκών των φυτών, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς τους από το έδαφος στα φυτά.



2.3.1 Ιοντική ανταλλαγή

Τα στοιχεία του εδάφους, ανόργανης ή οργανικής προέλευσης, με κolloειδείς διαστάσεις και επομένως με μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως η άργιλος και οι χουμικές ενώσεις, προσροφούν στην επιφάνειά τους μόρια (H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , SO_3) και ιόντα (ανιόντα και κατιόντα).

Η προσρόφηση των ιόντων μπορεί να είναι μια αντιστρεπτή διεργασία, δηλαδή τα προσροφημένα ιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν από άλλα ιόντα, που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα σε χημικώς ισοδύναμα ποσά, π.χ. ($2K^+$ αντί του Ca^{2+} ή Mg^{2+} , $2NO_3^-$ αντί του SO_4^{2-}). Η ανταλλαγή αυτή ονομάζεται **ιοντική ανταλλαγή** ⁷².



Σχήμα 5. Δομή εδάφους και αλληλεπίδραση με ιόντα

Για να λάβει χώρα εκτός από τα κolloειδή που αποτελούν τη στερεή φάση είναι απαραίτητη και η ύπαρξη υγρής φάσης, δηλαδή η ύπαρξη του εδαφικού διαλύματος. Τα ιόντα, που είναι προσροφημένα στη στερεή φάση χαρακτηρίζονται ως **ανταλλάξιμα**, ενώ τα ιόντα του εδαφικού διαλύματος ως **υδατοδιαλυτά**. Η στερεή φάση που αποτελείται από μόρια κolloειδών διαστάσεων ονομάζεται **ανταλλάκτης**.

2.3.1.1 Η ανταλλαγή κατιόντων- ανταλλάξιμα κατιόντα

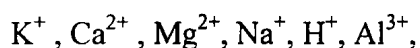
Η ιοντική ανταλλαγή κατιόντων είναι η πιο σημαντική ίσως φυσικοχημική ιδιότητα των εδαφών. Κατ' αυτήν, κατιόντα (π.χ K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) συγκρατούνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κolloειδών του εδάφους με δυνάμεις κυρίως ηλεκτροστατικές και ανταλλάσσονται με κατιόντα που βρίσκονται στο



εδαφικό διάλυμα, σύμφωνα με τους νόμους της χημικής ισορροπίας. Σχηματικά αυτή η διαδικασία περιγράφεται στο σχήμα 5.

Η ύπαρξη μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των κατιόντων της στερεής φάσης και εκείνων του εδαφικού διαλύματος έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση των απωλειών των θρεπτικών στοιχείων με το νερό της έκπλυσης, αλλά και τον εφοδιασμό του εδαφικού διαλύματος με θρεπτικά στοιχεία, καθώς τα τελευταία απομακρύνονται με έκπλυση ή με πρόσληψη από τα φυτά⁵¹.

Τα πλέον άφθονα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι τα:



ενώ σε μικρότερο βαθμό είναι τα NH_4^+ και ο Fe^{2+} .

Τα κατιόντα αυτά, με εξαίρεση το ιόν NH_4^+ , ελευθερώνονται στο εδαφικό διάλυμα κατά την αποσάθρωση των διαφόρων ορυκτών και πετρωμάτων. Το ιόν NH_4^+ , προέρχεται κυρίως από την οργανική ουσία ή τα διάφορα αζωτούχα χημικά λιπάσματα που προστίθενται στο έδαφος, τα δε ιόντα H^+ (με τη μορφή ενυδατωμένων πρωτονίων H_3O^+) είναι προϊόντα της ηλεκτρολυτικής διάστασης ανόργανων και οργανικών οξέων στο έδαφος. Τα ιόντα Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , συμμετέχουν στη στερεή φάση σε απειροελάχιστες ποσότητες, είτε γιατί η παρουσία τους γενικώς στο έδαφος είναι περιορισμένη, είτε γιατί τείνουν να σχηματίσουν δυσδιάλυτες ενώσεις στις συνθήκες των περισσότερων εδαφών.

Στα εδάφη που έχουν υποστεί περιορισμένη έκπλυση, μεταξύ των ανταλλάξιμων κατιόντων κυριαρχεί το Ca^{2+} και ακολουθεί το Mg^{2+} . Εδάφη όμως που έχουν υποστεί έκπλυση για μακρύ χρονικό διάστημα, έχουν χάσει το μεγαλύτερο ποσοστό του ανταλλάξιμου Ca^{2+} και Mg^{2+} . Η απομάκρυνση του Mg^{2+} από το έδαφος οφείλεται σε μικρό βαθμό στην εφαρμογή K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$. Σε αμμώδη εδάφη, η απομάκρυνση του Mg^{2+} από το έδαφος ενισχύεται από την παρουσία Cl^- και SO_4^{2-} . Τα ιόντα αυτά συνήθως αντικαθίστανται από H^+ και Al^{3+} . Τα ιόντα H^+ και Al^{3+} είναι υπεύθυνα για την οξύτητα των εδαφών, ενώ τα ιόντα K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , για την αλκαλικότητά τους⁵¹.

Σε συνθήκες χαμηλού pH όπου συνήθως η συγκράτηση ανιόντων είναι αξιόλογη, λαμβάνει χώρα η **δέσμευση του φωσφόρου**.

Η διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος είναι η μέγιστη σε τιμή pH 6.5. Σε χαμηλές τιμές pH η δέσμευση εξαρτάται από την αντίδραση των οξειδίων Fe/Al και προκύπτουν τα $AlPO_4$ και $FePO_4$. Όσο το pH αυξάνεται μειώνεται η δέσμευση του φωσφόρου από τα οξείδια Fe/Al του εδάφους και αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο



εδαφικό διάλυμα. Η μέγιστη προσρόφηση του φωσφόρου από τον γυψίτη [γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$] πραγματοποιείται σε pH 4-5. Στον γκαιτίτη (α - FeOOH), η προσρόφηση του φωσφόρου μειώνεται σταδιακά σε τιμές pH 3 έως 12.

Όσον αφορά στα SO_4^{2-} , η προσρόφησή τους αυξάνεται με την αυξημένη παρουσία αργίλου και οξειδίων Fe/Al στο έδαφος. Οι τιμές pH όπου ενισχύεται η δέσμευσή τους στο έδαφος είναι μικρότερες του 6.5. Επιπλέον, η προσρόφηση του SO_4^{2-} στο έδαφος είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του στο εδαφικό διάλυμα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του SO_4^{2-} στο εδαφικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και προσρόφησή του στο έδαφος.

Τη δέσμευση του SO_4^{2-} στο έδαφος επηρεάζει και η παρουσία άλλων ιόντων. Η ένταση της δέσμευσης των ανιόντων στο έδαφος παρουσιάζεται με φθίνουσα σειρά:



Το ίδιο συμβαίνει και με την παρουσία κατιόντων:



Επιπλέον, μερικές φορές την προσρόφηση του SO_4^{2-} στο έδαφος ενισχύει η παρουσία οργανικής ουσίας⁵¹.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ανταλλάκτες (άργιλος και χουμικές ενώσεις) εκδηλώνουν με διάφορους μηχανισμούς αρνητικά φορτία, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη συγκράτηση των κατιόντων. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ενός εδάφους (I.A.K ή C.E.C.) παλαιότερα εκφράζεται σε cmol/kg (centimol θετικού φορτίου/kg) εδάφους. Η I.A.K. των περισσότερων Ελληνικών εδαφών κυμαίνεται από 10 έως 40 cmol/kg εδάφους, ενώ σπάνια μπορεί να φτάσει και μέχρι 60 cmol/kg. Η ακριβής I.A.K. του κάθε ορυκτού της αργίλου φαίνεται στον Πίνακα 2.2⁶⁵.



Πίνακας 2.2. Κατιονική Ανταλλακτική Ικανότητα (C.E.C.) των ορυκτών της αργίλου ⁷².

Ορυκτό της αργίλου	Κατιονική Ανταλλακτική Ικανότητα (C.E.C. cmol _c /kg)	Ειδική επιφάνεια m ² /g	Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος
Καολίνης	1-10	10-20	1:1
Ιλλίτης	15-40	100-120	2:1
Βερμικουλίτης	120-150	600-800	2:1
Μοντοριλλονίτης	80-120	700-800	2:1

Η τιμή της I.A.K. των εδαφών εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε άργιλο και οργανική ουσία, από την ορυκτολογική σύσταση της αργίλου και από το pH.

2.3.1.2 Η ανταλλαγή ανιόντων

Η ανάλυση της ιοντικής ανταλλαγής έχει περιορισθεί μέχρι τώρα στην ανταλλαγή κατιόντων. Ο λόγος είναι προφανής, αφού τα ορυκτά της αργίλου και συνεπώς και τα εδάφη εκδηλώνουν κυρίως αρνητικά φορτία, τα οποία είναι υπεύθυνα για την ανταλλαγή αυτή. Στα εδάφη όμως εκτός από την ανταλλαγή κατιόντων λαμβάνει χώρα, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό, η ανταλλαγή ανιόντων. Η ανταλλαγή αυτή παρατηρείται κυρίως στις θραυστιγενείς ακμές των κρυστάλλων των ορυκτών της αργίλου και στις επιφάνειες των κρυστάλλων των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου και αργιλίου, όπου υπάρχουν εκτεθειμένες ομάδες $\equiv\text{SOH}^-$. Οι ομάδες $\equiv\text{SOH}^-$, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 3.1, σε αλκαλικό περιβάλλον δίστανται και συνεπώς εμφανίζεται αρνητικό φορτίο στις ακμές. Σε όξινο όμως περιβάλλον, όπου υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων H^+ , δέχονται ένα ιόν H^+ επιπλέον σχηματίζοντας ($\equiv\text{SOH}_2^+$) με αποτέλεσμα να εμφανίζεται θετικό φορτίο ικανό να συγκρατήσει με ηλεκτροστατική έλξη τα ανιόντα. Επομένως, σε αντίθεση με την εκδήλωση αρνητικών φορτίων που ευνοείται από το υψηλό pH, η εκδήλωση θετικών φορτίων, άρα και η ανταλλαγή ανιόντων, ευνοείται από χαμηλό pH ⁷².

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η οργανική ουσία δε συμμετέχει στη διαδικασία συγκράτησης ανιόντων, εξαιτίας του μεγάλου αρνητικού της φορτίου αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις οι οποίες δεν επιτρέπουν την προσέγγιση ανιόντων σ' αυτή.

Τα σημαντικότερα ανταλλάξιμα ανιόντα είναι τα HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- και η ανταλλαγή τους, επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες που επηρεάζουν και



την ανταλλαγή κατιόντων. Από τα ανιόντα αυτά τα NO_3^- και Cl^- συγκρατούνται πολύ χαλαρά και σε μικρές ποσότητες, γι' αυτό ιδιαίτερα τα νιτρικά, θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα, για το χρόνο εφαρμογής τους προκειμένου να αποτρέπονται απώλειές τους με την έκπλυση⁶⁵.

Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (Anion Exchange Capacity A.E.C.) των εδαφών, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ένυδρα οξείδια Fe και Al κυμαίνεται από 2 έως 3 cmol_c/kg, αλλά μπορεί να φτάσει μέχρι και 15 cmol_c/kg. Επιπλέον, A.E.C. εμφανίζουν και τα εδάφη τα οποία περιέχουν ορυκτά της αργίλου σε χαμηλές τιμές pH. Συγκεκριμένα, η A.E.C. είναι μεγαλύτερη όταν στο έδαφος κυριαρχούν τα ορυκτά με τύπο κρυσταλλικού πλέγματος 1:1 απ' ότι με κρυσταλλικό τύπο 2:1. Οι τιμές της για κάθε τύπο φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Ανιονική Ανταλλακτική Ικανότητα (A.E.C.) των ορυκτών της αργίλου⁵¹.

Ορυκτό της αργίλου	pH	Ανιονική Ανταλλακτική Ικανότητα (A.E.C. cmol _c /kg)	Ειδική επιφάνεια m ² /g	Τύπος κρυσταλλικού πλέγματος
Καολίνης	4.7	40-100	10-20	1:1
Μοντοριλλονίτης	4.7	5	700-800	2:1

2.4 Αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - ιόντων - μετάλλου (Τριαδικά συστήματα)

Πολλοί ερευνητές στο παρελθόν προσπάθησαν να εξηγήσουν την προσρόφηση των μετάλλων σε διάφορες μορφές υποστρώματος παρουσία ιόντων. Τα ιόντα ήταν είτε συστατικά του θρεπτικού διαλύματος, είτε ιόντα που υπάρχουν ως φυσικοί παράγοντες στο έδαφος.

2.4.1 Ιόντα- οξείδια

Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν οξείδια τα οποία αποτελούν τη βασική σύσταση του εδάφους, όπως του αργιλίου (αλούμινα- Al_2O_3), του πυριτίου (σίλικα- SiO_2), αλλά και του μίγματός τους (περλίτης- Al/Si), καθώς και του σιδήρου (γκαιτίτης- $\alpha\text{-FeOOH}$) ή (αιματίτης- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), σε συνδυασμό με απλά ιόντα όπως PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- .



Η προσρόφηση των ιόντων στα οξείδια μελετήθηκε είτε θεωρητικά είτε πειραματικά. Συγκεκριμένα, οι Hayes et al.⁸¹, Rahnamaie et al.^{82,83}, Dogan et al.^{84,85}, μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων όπως PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- και Mg^{2+} , σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (αλούμινα), $\alpha\text{-FeOOH}$ (γκαιτίτης) και περλίτη αντίστοιχα, μέσω ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων και θεωρητικών αναλύσεων.

Αντίθετα, οι He et al.⁷⁵, Sprycha⁸⁶, Johnson et al.⁸⁷, Wijnga και Schulthess⁸⁸, και Peak et al.⁸⁹, Rietra et al.⁷⁶, μελέτησαν την προσρόφηση των παραπάνω ιόντων σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (αλούμινα) και $\alpha\text{-FeOOH}$ (γκαιτίτης) μέσω πειραματικών μεθόδων όπως η φασματοσκοπία ATR-FTIR.

Και στις δύο περιπτώσεις η προσρόφηση των ιόντων στα οξείδια ήταν μη μηδενική. Ωστόσο, δεν αποσαφηνίστηκε ο ακριβής τους ρόλος. Για παράδειγμα, οι Dogan et al.^{84,85}, προσδιόρισαν το ρόλο των ιόντων ως ρυθμιστή του φορτίου της επιφάνειας του περλίτη, όπως υποστηρίχθηκε και στη συνέχεια από τους Venema et al.⁹⁰ στον γκαιτίτη. Από την άλλη, οι He et al.⁷⁵, Johnson et al.⁸⁷ και Rietra et al.⁷⁶ θεώρησαν ότι ο ρόλος των ιόντων είναι μόνο αυτός της ιοντικής ισχύος.

2.4.2 Μέταλλα- οξείδια

Πέρα από την προσρόφηση των ιόντων σε οξείδια, πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων όπως ο Cu^{2+} σε α και $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Motschi⁹¹ και Chang et al.⁹² αντίστοιχα), αλλά και Cd^{2+} σε δυαδικά οξείδια αλουμινίου, σιδήρου και πυριτίου⁹³. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα πειραματικά αποτελέσματα υπέστησαν θεωρητική ανάλυση, καταλήγοντας πως οι αλληλεπιδράσεις των μετάλλων προκάλεσαν αλλαγές στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και του φορτίου.

2.4.3 Μέταλλα - ιόντα - οξείδια

Συνδυάζοντας την προσρόφηση των ιόντων και των μετάλλων στις επιφάνειες οξειδίων, πολλοί ερευνητές μελέτησαν πειραματικά την προσρόφηση μετάλλων σε επιφάνειες είτε υπό ένα μεγάλο εύρος ιοντικής ισχύος του ίδιου ιόντος, είτε παρουσία διαφορετικών ιόντων. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν ήταν πως την προσρόφηση του μετάλλου επηρεάζει τόσο το είδος του ιόντος, όσο και η συγκέντρωσή του στο διάλυμα.

Συγκεκριμένα, σε μελέτες προσρόφησης των δισθενών μετάλλων όπως το Cd^{2+} και ο Cu^{2+} σε συνάρτηση με την ιοντική ισχύ, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται



αύξηση της δέσμευσης του μετάλλου συναρτήσσει της ιοντικής ισχύος, σε άλλες περιπτώσεις μείωση της δέσμευσης, ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η ιοντική ισχύς είτε δρα διαφορετικά ανάλογα με το pH είτε δεν παρουσιάζει καμία απολύτως επίδραση.

Αύξηση της δέσμευσης του μετάλλου συναρτήσσει της ιοντικής ισχύος: οι Hayes και Leckie⁹⁴ έδειξαν ότι σε σταθερό pH η προσρόφηση του Cd^{2+} σε οξείδια αλουμινίου αυξάνεται, αυξάνοντας την ιοντική ισχύ. Επίσης, οι Venema et al.⁹⁰ εξέτασαν την προσρόφηση του Cd^{2+} σε γκαιτίτη παρουσία PO_4^{2-} , καταλήγοντας ότι το PO_4^{2-} ενισχύει τη δέσμευση του Cd^{2+} . Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν οι Ali et al.⁹⁵, οι οποίοι μελέτησαν τις αλληλεπιδράσεις του Cu^{2+} , των οργανικών οξέων και του SO_4^{2-} σε γκαιτίτη. Η συμπροσρόφηση του Cu^{2+} και SO_4^{2-} εξετάστηκε σε δυαδικά και τριαδικά συστήματα. Παρατηρήθηκε πως αυξάνοντας τη συγκέντρωση του SO_4^{2-} , η προσρόφηση του Cu^{2+} ενισχύθηκε σημαντικά σε χαμηλές τιμές pH. Η συμπροσρόφηση του Cu^{2+} και των οργανικών οξέων εξετάστηκε μέσω θεωρητικών μοντέλων σε δυαδικά συστήματα και όχι μέσω πειραματικών μετρήσεων. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν μετά από συγκρίσεις, ήταν πως η προσρόφηση του Cu^{2+} ενισχύθηκε παρουσία φθαλικού οξέος.

Μείωση της δέσμευσης του μετάλλου συναρτήσσει της ιοντικής ισχύος: οι Li et al.⁹⁶ παρατήρησαν πως η παρουσία PO_4^{2-} μειώνει την προσρόφηση του Cu^{2+} στον αιματίτη. Το ίδιο φαινόμενο παρατήρησαν και οι Hasan et al.⁹⁷⁻⁹⁸, οι οποίοι εξέτασαν την προσρόφηση του Cu^{2+} σε pH 4.5 σε περλίτη καλυμμένο με χιτοσάνη, παρουσία ιόντων ηλεκτρολυτών. Διαπιστώθηκε ότι μόνο το SO_4^{2-} μείωσε σημαντικά τη δέσμευση του Cu^{2+} . Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν στο ίδιο υλικό και την προσρόφηση του Cd^{2+} . Τα ιόντα που χρησιμοποίησαν και πάλι ήταν τα Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και (EDTA), καταλήγοντας πως δεν προκάλεσαν ιδιαίτερη επίδραση στη δέσμευση του Cd^{2+} .

Εξάρτηση δέσμευσης του μετάλλου από το pH στην επίδραση της ιοντικής ισχύος: Πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι το είδος του ιόντος παίζει βασικό ρόλο ως προς την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του μετάλλου. Για παράδειγμα, σε διαλύματα NaNO_3 παρατηρήθηκε ασθενής επίδραση της ιοντικής ισχύος στη δέσμευση του μετάλλου⁹⁹. Αντίθετα σε διαλύματα NaClO_4 , αναφέρεται αύξηση, μείωση ή και καμία αλλαγή στη δέσμευση αυξάνοντας την ιοντική ισχύ. Σε



διαλύματα NaCl, παρατηρήθηκε μείωση στην προσρόφηση του μετάλλου, αυξάνοντας την ιοντική ισχύ⁹⁹.

Επίσης, αναφέρεται μείωση της προσρόφηση των αλκαλικών γαιών αυξάνοντας την ιοντική ισχύ από 0.01M έως 1M σε διαλύματα NaNO₃ και NaCl⁹⁹.

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ανιόντων όπως SO₄²⁻ και PO₄²⁻ εξετάστηκε και σε πραγματικά εδάφη. Όσον αφορά στο PO₄²⁻, σε pH>8 παρατηρήθηκε αύξηση στην προσρόφηση τους, αυξάνοντας την ιοντική ισχύ, ενώ σε pH<8 παρατηρήθηκε το αντίστροφο. Αντίθετα στο SO₄²⁻, η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλούσε πάντα μείωση στην προσρόφηση του^{100,101}.

Επιπλέον, οι Alkan et al.¹⁰², μελέτησαν την προσρόφηση του Cu²⁺ σε περλίτη παρουσία PO₄²⁻. Τα πειράματά τους έδειξαν ότι ο αριθμός των πρωτονίων που απελευθερώνονται ανά ιόν Cu²⁺ και προσροφώνται στα διαλύματα του περλίτη είναι περίπου ένα και για το διογκωμένο και μη- περλίτη. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του H₂SO₄ μειώθηκε η προσρόφηση του Cu²⁺. Αντίθετα η προσρόφηση αυξήθηκε αυξάνοντας τις τιμές του pH. Αξιοσημείωτη ήταν η παρατήρησή τους πως ο μη-διογκωμένος περλίτης έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το διογκωμένο.

Όπως φαίνεται μέσα από τα παραπάνω, ο ρόλος των ιόντων δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως.

Οι αντιφάσεις στη βιβλιογραφία ανακεφαλαιώνονται ως εξής:

α) Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών είναι αδρανείς σφαίρες οι οποίες δε δεσμεύονται στα οξείδια ή τα εδάφη.

β) Κάποιοι άλλοι θεωρούν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών δεσμεύονται σε εξειδικευμένες θέσεις της επιφάνειας των οξειδίων ή των εδαφών. Ωστόσο πειραματικά δεδομένα απ' ευθείας μετρήσεων των ιόντων είναι εν γένει λίγα.

γ) Ο ανταγωνιστικός ρόλος των ιόντων ηλεκτρολυτών με ιόντα μετάλλων είναι διαφορούμενος.

Δύο θεμελιώδη ζητήματα χρήζουν θεωρητική και πειραματική μελέτη:

α) Τα ιόντα ηλεκτρολυτών ελαττώνουν ή αυξάνουν τη δέσμευση των μετάλλων στις επιφάνειες οξειδίων;

β) Τα ιόντα ηλεκτρολυτών επηρεάζουν το φορτίο της επιφάνειας ή καταλαμβάνουν θέσεις πάνω στην επιφάνεια;



Στο κεφάλαιο 8 της παρούσας διατριβής αναπτύσσεται ένας νέος φυσικοχημικός μηχανισμός που απαντάει σε αυτά τα ερωτήματα. Βασική αρχή για την παρούσα εργασία ήταν ότι τα ιόντα δεν αποτελούν «αδρανείς σφαίρες», αλλά τόσο ο τύπος του ιόντος, όσο και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου. Μετά από αρκετές σειρές πειραμάτων αποδείχτηκε πως ο ρόλος των ιόντων είναι διπλής σημασίας:

- Όταν η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα είναι υψηλή, τα ιόντα μέσω φαινομένων ιοντικής ισχύος, παρεμποδίζουν τη δέσμευση των μετάλλων στην επιφάνεια του οξειδίου στις αλκαλικές τιμές pH.
- Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση των ιόντων ηλεκτρολυτών στο διάλυμα είναι χαμηλή, η δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου ενισχύεται λόγω εμφάνισης συνεργιστικών φαινομένων ηλεκτρολύτη- μετάλλου- επιφάνειας.

2.5 Αλληλεπίδραση [μετάλλου-θρεπτικού διαλύματος- NO_3^-]

Οι παραπάνω μελέτες , μπορούν να συνεισφέρουν στην καλύτερη κατανόηση και εξήγηση της πρόσληψης των θρεπτικών στοιχείων και των βαρέων μετάλλων από τα φυτά. Λιτία της μελέτης αυτής αποτελεί το γεγονός πως, όπως αναφέρεται παραπάνω, σε πολλά από τα λιπάσματα που χορηγούνται στις καλλιέργειες είναι παρόν το Cd^{2+} σε μη μηδενικές συγκεντρώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 1.5, 1.6.

Μελέτες έχουν δείξει πως υπάρχει εξάρτηση της προσρόφησης του Cd^{2+} από την παρουσία των NO_3^- και των υπόλοιπων στοιχείων του θρεπτικού διαλύματος, καθώς και τη συγκέντρωση στην οποία βρίσκονται.

Ο Andersson¹⁰³ σε πείραμα όπου χορήγησε λίπανση, η οποία περιλάμβανε N-P-K σε δύο μορφές, όπου η μία περιείχε Cd^{2+} ενώ η άλλη όχι, παρατήρησε πως η προσρόφηση Cd^{2+} από τα φυτά σε ήταν μεγαλύτερη από αυτή που ήταν διαθέσιμη από το λίπασμα. Η εξήγηση που έδωσε στηριζόταν στις διεργασίες ιοντικής ανταλλαγής. Η αυξημένη συγκέντρωση αλατότητας γύρω από τους κόκκους του λιπάσματος, οδηγεί σε αυξημένο ανταγωνισμό για τις θέσεις ανταλλαγής του εδάφους. Τα προστιθέμενα βασικά κατιόντα όχι μόνο «έδιωξαν» μέρος από το ανταλλάξιμο Cd^{2+} αλλά ελάττωσαν και το pH του εδαφικού διαλύματος αποδεσμεύοντας H^+ . Σύμφωνα με την άποψη αυτή και οι δύο αυτές διεργασίες μείωσαν την προσρόφηση στο έδαφος και αύξησαν τη διαθεσιμότητα των φυτών στο



υπολειμματικό Cd^{2+} . Επίσης ο Andersson¹⁰³ παρατήρησε ότι η αύξηση της ποσότητας του λιπάσματος είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH και την αύξηση της συγκέντρωσης του Cd^{2+} στο εδαφικό διάλυμα. Μείωση της προσρόφησης του Cd^{2+} στο εδαφικό διάλυμα λόγω της υψηλής αλατότητας του εδάφους παρατήρησαν και οι Christensen¹⁰⁴ και Petruzelli¹⁰⁵.

Ο Finck¹⁰⁶ παρατήρησε ότι η μείωση του pH δεν προέρχεται μόνο από την ιοντική ανταλλαγή, αλλά και από τα ίδια τα λιπάσματα. Τα λιπάσματα προκαλούν μείωση του pH μέσω υδρόλυσης στο υδατικό διάλυμα του εδάφους. Σε λιπάσματα που περιέχουν P, το pH μπορεί να φτάσει και τις 2 μονάδες γύρω από τους κόκκους του. Επιπλέον, η NH_4^+ έχει όξινο αποτέλεσμα λόγω της νιτροποίησής της ή της ανταλλαγής της με H^+ κατά τη δέσμευση του λιπάσματος από το φυτό. Από την άλλη τα NO_3^- τα οποία ανταλλάσσονται με OH^- και HCO_3^- είχαν επίδραση ως βάση. Όλοι οι παραπάνω κατέληξαν ότι επειδή η μείωση του pH συχνά οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας του Cd^{2+} στο εδαφικό διάλυμα και της διαθεσιμότητας στα φυτά, η χρήση όξινων λιπασμάτων μπορεί να προκαλέσει την αύξηση της δέσμευσης του Cd^{2+} από τα φυτά.

Ο Eriksson¹⁰⁷ προσπάθησε να παρακολουθήσει τη δέσμευση του Cd^{2+} είτε στο έδαφος είτε στα φυτά, χορηγώντας αζωτούχο λίπανση με διάφορες μορφές (NO_3^- και NH_4^+) και σε διαφορετικές ποσότητες. Επιπλέον παρακολούθησε τη δέσμευση του Cd^{2+} είτε στο έδαφος είτε στα φυτά, χορηγώντας λίπανση, η οποία περιλάμβανε N-P-K σε δύο μορφές, όπου η μία περιείχε Cd^{2+} ενώ η άλλη όχι.

Στην πρώτη μεταχείριση παρατήρησε πως τη μεγαλύτερη επίδραση είχε το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και η επίδρασή του ήταν ανάλογη με την ποσότητα χορήγησής του. Αυτό που προέκυψε επίσης, ήταν ότι τη δέσμευση του Cd^{2+} επηρέασε και το είδος του εδάφους. Επιπλέον, η μεγαλύτερη δέσμευση Cd^{2+} από τα φυτά ήταν στην περίπτωση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και η μικρότερη από το $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Σε γενικές γραμμές φάνηκε ότι ο βαθμός στον οποίο οι διεργασίες ιοντικής ανταλλαγής και οξίνισης, αύξησαν τη διαλυτότητα του Cd^{2+} ήταν μεγαλύτερος στο πιο συμπυκνωμένο εδαφικό διάλυμα του αμμώδους εδάφους από ότι του πηλώδους. Αυτή η επίδραση μπορεί να εξηγήσει την ισχυρή επίδραση της μεγάλης ποσότητας του λιπάσματος με NH_4^+ που χορηγήθηκε στο αμμώδες έδαφος.

Στη δεύτερη μεταχείριση δεν παρατήρησε ιδιαίτερη διαφορά στα αποτελέσματα της αλλαγής του pH σε σχέση με την πρώτη μεταχείριση και μάλιστα οι αλλαγές ήταν



αντίστοιχες. Η μόνη σημαντική διαφορά ήταν ότι η δέσμευση του Cd^{2+} ήταν μεγαλύτερη όταν το λίπασμα χορηγούνταν σε μορφή διαλύματος και όχι σε κόκκους.

Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι δύσκολο να ερμηνεύσουν και να υποστηρίξουν την υπόθεση ότι η υψηλή οξύτητα και αλατότητα που υπάρχουν γύρω από την εφαρμογή του λιπάσματος, κάνουν το Cd^{2+} που βρίσκεται στο έδαφος περισσότερο διαθέσιμο στα φυτά.

Οι Lorenz et al.¹⁰⁸, μελέτησαν την επίδραση που έχουν τα στοιχεία του θρεπτικού διαλύματος στην προσρόφηση του Cd^{2+} στο έδαφος. Το πείραμά τους η περίσσεια των κατιόντων στο έδαφος προκάλεσε δραστικές αλλαγές στη συγκέντρωση του διαλύματος των βασικών ιόντων και βαρέων μετάλλων στα ενδιάμεσα στάδια του πειράματος. Για παράδειγμα η προσθήκη λιπάσματος N, ή φωσφορικών οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης Cd^{2+} στο έδαφος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις στα φυτά¹⁰⁹. Αντίθετα η προσθήκη K μείωσε τη συγκέντρωση του Cd^{2+} στα φυτά. Αυτό φάνηκε μέσα από την αύξηση της συγκέντρωσης του Cd^{2+} στα φύλλα των φυτών, παρόλο που οι συγκεντρώσεις των K, Ca, Mg στα φυτά έμειναν σταθερές.

Αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να είναι σχετικά με τις καλλιέργειες στο πεδίο, όπου τα λιπάσματα μπορεί να έχουν τοπικά υψηλές συγκεντρώσεις. Η εφαρμογή του λιπάσματος σε σημεία ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα μπορεί να οδηγήσει σε προσωρινή ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων και συνεπώς αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας και κίνδυνο τοξικότητας.

Τα αποτελέσματά τους έδειξαν επιπλέον ότι η προσθήκη μεγάλης δόσης λιπάσματος μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα για τη σχέση λίπανσης – δέσμευσης βαρέων μετάλλων επειδή το δείγμα μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικό. Ακόμα όμως κι αν ήταν δυνατή η ανάπτυξη φυτών σε εδάφη χωρίς λίπανση, η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων στο εδαφικό διάλυμα λόγω της δέσμευσης από τα φυτά ενδεχομένως να οδηγούσε σε επίδραση αντίθετη από αυτή που παρατηρήθηκε μετά την εφαρμογή του λιπάσματος. Επίσης η δέσμευση των N, K και Mg ήταν άμεσα συνδεδεμένη με το ρυθμό διαπνοής.

Όπως φαίνεται, λοιπόν, από τις παραπάνω μελέτες δε γίνεται σαφές από ποιους παράγοντες και υπό ποιες ακριβώς προϋποθέσεις επηρεάζεται η δέσμευση των μετάλλων από το έδαφος ή τα φυτά.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Θεωρητική ανάλυση- Μοντέλα Επιφανειακής Δέσμευσης



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ- ΜΟΝΤΕΛΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύσσεται η Θεωρία της Επιφανειακής Δέσμευσης σε επιφάνειες μεταβλητού φορτίου.

Στις αρχές της δεκαετίας του '70 οι Schindler^{110,111} και Stumm¹¹² ανέπτυξαν θεωρία της επιφανειακής δέσμευσης για την προσρόφηση ιόντων από επιφάνειες σε υδατικά διαλύματα.

Στο αιώρημα συνυπάρχουν δύο φάσεις, η υδατική και η κolloειδής. Η υδατική φάση περιλαμβάνει το διαλύτη (νερό) και η κolloειδής φάση περιλαμβάνει σωματίδια, όπως (α) οξείδια μετάλλων, (β) πηλούς και (γ) χουμικές ενώσεις.

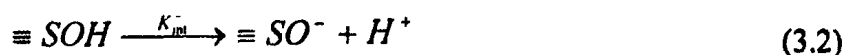
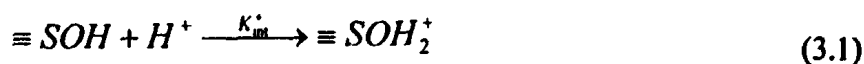
Σύμφωνα με τον Stumm¹¹², η ρόφηση των ιόντων από φορτισμένες στερεές επιφάνειες της κolloειδούς φάσης σε μοριακό επίπεδο μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης (Surface Complexation Models-SCM), τα οποία θα περιγραφούν στη συνέχεια. Διαπιστώθηκε πως το μοντέλο των «αμφοτερικών επιφανειακών θέσεων» περιγράφει καλύτερα τη δέσμευση ανιόντων και κατιόντων σε επιφάνειες. Η βασική ιδέα είναι ότι το επιφανειακό φορτίο δημιουργείται από πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση αμφοτερικών επιφανειακών ομάδων του τύπου $\equiv\text{S-OH}$.

Πιο βελτιωμένες εκδόσεις των μοντέλων αυτών εφαρμόστηκαν και σε πιο πολύπλοκα τριαδικά συστήματα, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.4. Η προσρόφηση των τριαδικών συστημάτων παρουσιάζει δυσκολία στη θεωρητική ανάλυση λόγω του υψηλού βαθμού πολυπλοκότητας των συστημάτων. Η θεωρητική ανάλυση των αλληλεπιδράσεων των τριαδικών συστημάτων προσεγγίστηκε για πρώτη φορά από τον Schindler¹¹³.

3.2 Δημιουργία επιφανειακού φορτίου

Ο Stumm¹¹² έδειξε ότι η αμφοτερική συμπεριφορά που εμφανίζουν οι επιφάνειες των οξειδίων είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων ιονισμού των επιφανειακών υδροξυλίων. Το μοντέλο αυτό ονομάζεται μοντέλο 2-pk και περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Όπου $\equiv SOH_2^+$ οι φορτισμένες θετικά, και $\equiv SO^-$ οι φορτισμένες αρνητικά επιφανειακές ομάδες.

Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων (1) και (2), εκφράζονται ως εξής:

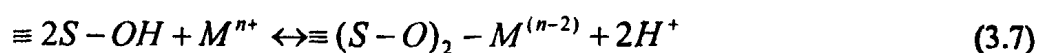
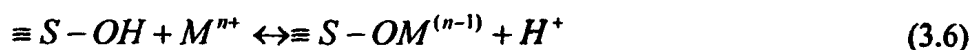
$$K_{im}^+ = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH](H^+)} e^{\left\{\frac{F\psi_0}{RT}\right\}} \quad (3.4)$$

$$K_{im}^- = \frac{[\equiv SO^-](H^+)}{[\equiv SOH]} e^{\left\{-\frac{F\psi_0}{RT}\right\}} \quad (3.5)$$

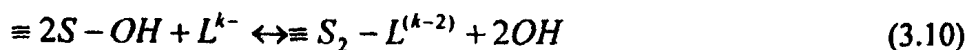
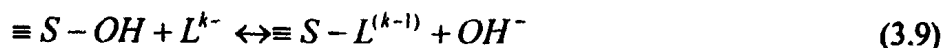
Ο δείκτης "int" των σταθερών ισορροπίας K δηλώνει πως αντιστοιχούν σε «ενδογενείς» (intrinsic) σταθερές ισορροπίας. Η ενδογενής σταθερά ισορροπίας επηρεάζεται από τα φορτία της επιφάνειας και την ιοντική ισχύ, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 8.

Μερικές χαρακτηριστικές χημικές αντιδράσεις επιφανειακής δέσμευσης στις οποίες συμμετέχουν μέταλλα, οργανικά μόρια και το σύμπλοκο μέταλλο-οργανικό είναι οι ακόλουθες ¹¹⁴:

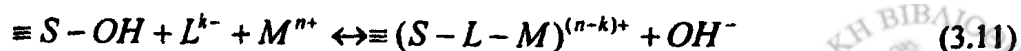
- Δέσμευση μετάλλων (Metal binding)

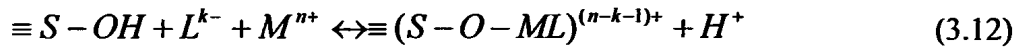


- Αντικατάσταση υποκαταστατών (Ligand exchange)



- Σχηματισμός τριαδικών χημικών ειδών (Ternary surface complex formation)

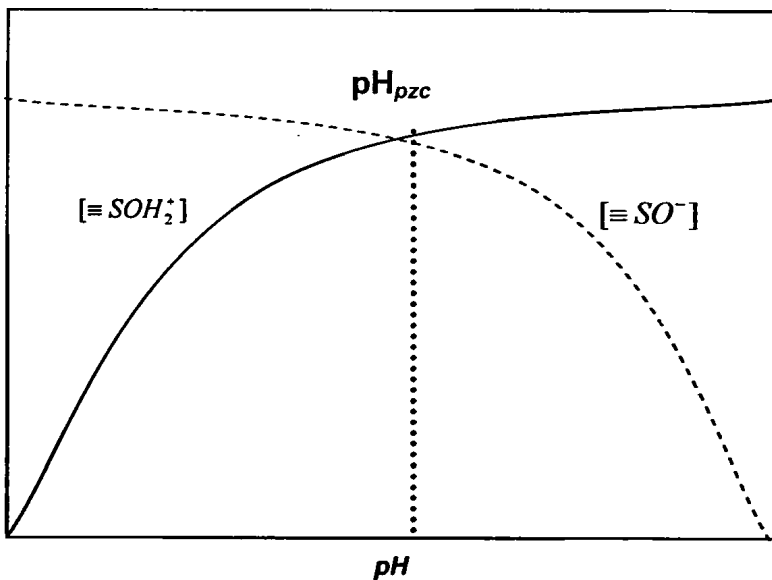




Όπου $\equiv SOH$ ο τύπος της λειτουργικής επιφανειακής ομάδας. Το S αντιπροσωπεύει το άτομο ή μια μοριακή μονάδα του μητρικού υλικού και μπορεί να είναι π.χ. Si, Al κ.ά. Η ομάδα $-OH$ αντιπροσωπεύει το υδροξύλιο της επιφάνειας του υλικού, M είναι το μεταλλικό ιόν, n^+ είναι το σθένος του μετάλλου, L ο οργανικός υποκαταστάτης και k^- το φορτίο του υποκαταστάτη.

3.3 Επιφανειακό φορτίο και σημείο μηδενικού φορτίου

Το σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge-PZC) είναι μία χρήσιμη φυσικοχημική παράμετρος μέσω της οποίας μπορούμε να εκτιμήσουμε το φορτίο για ένα ή περισσότερα στοιχεία της επιφάνειας τα οποία μπορεί να πρωτονιωθούν ή να αποπρωτονιωθούν.



Σχήμα 1. Κατανομή επιφανειακών θέσεων σε συνάρτηση με το pH του εδαφικού διαλύματος.

Ως σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται το pH στο οποίο ο αριθμός των θετικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας είναι κατά απόλυτη τιμή ίσος με τον αριθμό των αρνητικά φορτισμένων θέσεων $(\equiv SOH_2^+) = (\equiv SO^-)$ ⁶⁵.

Εάν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το pH_{PZC} της επιφάνειας, τότε η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη. Αντίθετα, εάν το pH είναι μεγαλύτερο από το pH_{PZC} , η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη. Συνεπώς η προσρόφηση των



Κοσμά Χαρίκλεια

μετάλλων από τα οξείδια του εδάφους εξαρτάται από το pH_{pzc} του κάθε οξειδίου (Πίνακας 2.1, κεφάλαιο 2) και το pH του εδαφικού διαλύματος.

Ο προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου μπορεί να γίνει με τις ακόλουθες μεθόδους:

α) με ηλεκτροφόριση⁶⁵

β) με πεχαμετρική τιτλοδότηση⁶⁵

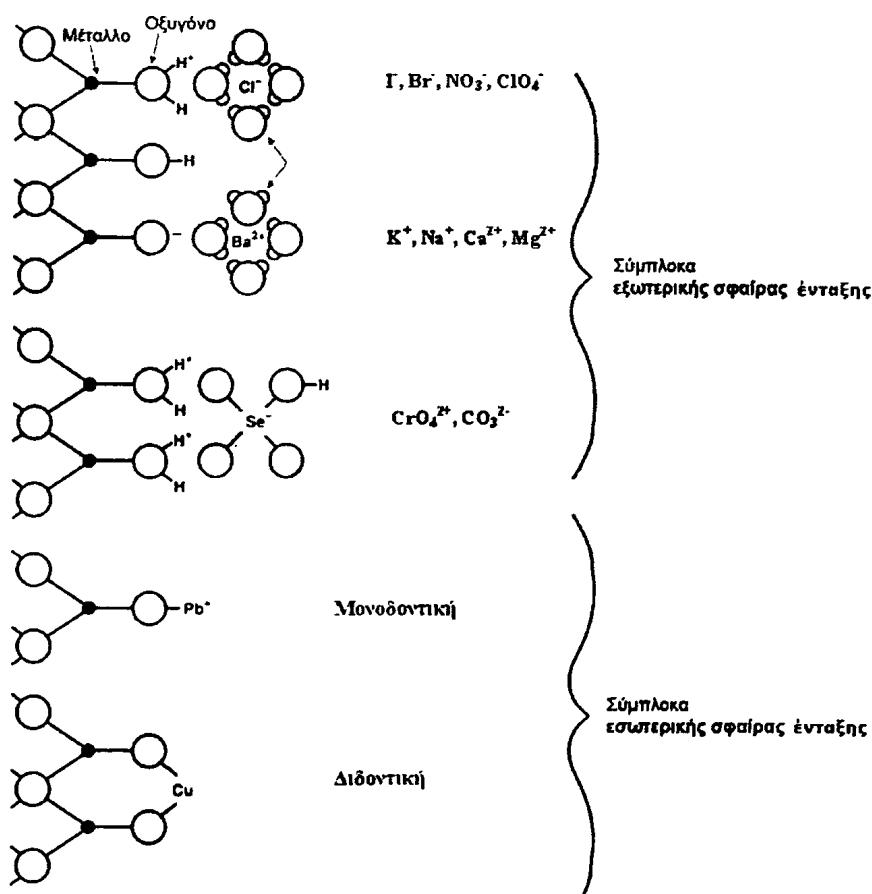
γ) συνδυάζοντας δύο ή περισσότερες ποτενσιομετρικές καμπύλες πεχαμετρικής τιτλοδότησης στο σημείο τομής τους⁶⁵.



3.4 Επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ένταξης

Η αντίδραση που γίνεται ανάμεσα στις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και στα μόρια ή ιόντα του διαλύματος, δημιουργεί ένα σταθερό επιφανειακό σύμπλοκο. Υπάρχουν δύο τύποι επιφανειακών συμπλόκων που μπορούν να δημιουργηθούν είτε με:

- Άμεση-απευθείας (inner sphere) πρόσδεση των μορίων, είτε με
- Έμμεση (outer sphere) πρόσδεση πάνω στην επιφάνεια στην περίπτωση που παρεμβάλλονται μόρια νερού ανάμεσα στα ιόντα και την επιφάνεια.



Σχήμα 2. Περιπτώσεις άμεσης (inner sphere) και έμμεσης πρόσδεσης (outer sphere) σε μία επιφάνεια οξειδίου¹¹⁵.

Η έμμεση πρόσδεση των μορίων περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις Coulomb και επομένως είναι πιο ασθενής σε σύγκριση με την άμεση πρόσδεση στην οποία η δέσμευση είναι ομοιοπολική ή ιοντική⁶⁵. Συνήθως, ο έμμεσος μηχανισμός πρόσδεσης των μορίων στις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας χαρακτηρίζεται:

- α) από γρήγορη κινητική
- β) είναι αντιστρέψιμη και

γ) επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ της υδατικής φάσης.

Η προσρόφηση στην περίπτωση της έμμεσης πρόσδεσης συμβαίνει μόνο στις επιφάνειες που έχουν αντίθετο φορτίο από το προσροφημένο μόριο.

Ο έμμεσος μηχανισμός πρόσδεσης των μορίων στις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας συναντάται σε τριαδικά συστήματα [μέταλλο- ηλεκτρολύτης- επιφάνεια].

3.5 Μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το επιφανειακό φορτίο των υλικών του εδάφους προκύπτει από πρωτονίωση/ αποπρωτονίωση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων της στερεής επιφάνειας.

Τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης χρησιμοποιούνται ευρέως για να περιγράψουν μία σειρά από χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των οξειδίων. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις δέσμευσης ή απελευθέρωσης πρωτονίων, την προσρόφηση ανιόντων, κατιόντων και οργανικών υποκαταστατών από οξείδια και αργίλους, καθώς και τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των οξειδίων. Οι εφαρμογές και οι θεωρητικές πτυχές των μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης εξετάζονται εκτενώς από την Goldberg¹¹⁶. Τα ηλεκτροστατικά μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης έχουν διατυπωθεί για να περιγράψουν την πυκνότητα φορτίου στην κolloειδή επιφάνεια καθώς και την κατανομή των ιόντων στο διάχυτο στρώμα^{90,117,118}. Μεταξύ των πιο απλών είναι:

- α) μοντέλο διάχυσης διπλού ηλεκτρικού στρώματος (DDL) και
- β) το μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (CCM).

Πιο πολύπλοκα μοντέλα είναι:

- γ) το βασικό μοντέλο Stern (BSM) και
- δ) το μοντέλο τριπλού στρώματος (TLM)¹¹⁹⁻¹²².

α) Το μοντέλο διάχυσης διπλού ηλεκτρικού στρώματος (DDL) αποτελεί την πιο απλή περίπτωση επειδή οι σταθερές ισορροπίας των επιφανειακών χημικών ειδών είναι ανεξάρτητες της ιοντικής ισχύος¹¹⁷. Το μοντέλο αυτό περιγράφει τη δημιουργία μίας διάχυτης ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας μέσα στο διάλυμα η οποία αποτελείται από δύο περιοχές: Μία εσωτερική περιοχή πλησίον της κolloειδούς επιφάνειας, η οποία περιλαμβάνει προσροφημένα ιόντα και μία εξωτερική διάχυτη περιοχή, στην οποία τα



ιόντα κατανέμονται υπό την επίδραση ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης^{90,121}.

Το πιο σημαντικό απ' όλα τα μοντέλα είναι των *Gouy-Charman*¹²³, το οποίο διατυπώθηκε το 1930 και προϋποθέτει ότι:

- Το φορτίο είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνεια.
- Το χωρικό φορτίο του διαλύματος παρουσιάζει μία άνιση κατανομή των ιόντων του κοντά στην επιφάνεια.
- Τα ιόντα και η επιφάνεια αναπτύσσουν μόνο ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.
- Η επιφάνεια είναι άπειρη στο μέγεθος και το διάλυμα εκτείνεται σε μία άπειρη απόσταση από την επιφάνεια.
- Ο διαλύτης θεωρείται ως ένα συνεχές μέσο, ο οποίος επηρεάζει τις ιδιότητες του διπλού στρώματος μόνο μέσω της διηλεκτρικής του σταθεράς ϵ , η οποία θεωρείται ότι έχει σταθερή τιμή κατά μήκος του διπλού στρώματος¹²⁴.

β) Το μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (CCM) διατυπώθηκε από τους Schindler και Stumm¹²⁵. Σύμφωνα με την Goldberg¹¹⁶:

- Όλα τα επιφανειακά σύμπλοκα είναι εσωτερικής σφαίρας, ενώ τα ανιόντα προσροφώνται από έναν υποκαταστάτη μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής.
- Η σταθερά ιοντικής ισχύος καθορίζει το συντελεστή ενεργότητας των υδάτινων ειδών υπό συνθήκες σταθεράς ισορροπίας.
- Υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ του φορτίου της επιφάνειας και του δυναμικού επιφάνειας ψ_0 που εκφράζεται από τη σχέση:

$$\sigma_0 = \frac{CAa}{F} \psi_0 \quad (3.13)$$

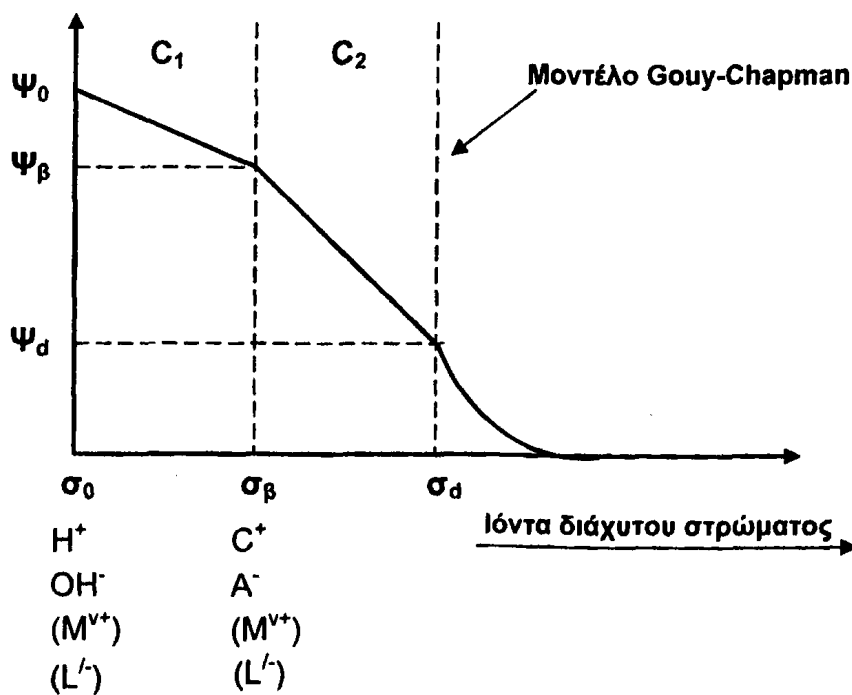
Όπου: C είναι η χωρητικότητα σε Fm^{-2} , A είναι η ειδική επιφάνεια σε m^2/gr , a είναι η πυκνότητα αναστολής σε (g/L) και τέλος το σ εκφράζεται σε (mol/L) .

γ) Η βασική θεωρία Stern¹²⁶, διαιρεί την περιοχή κοντά στην επιφάνεια σε δύο μέρη: η σύσταση του πρώτου μέρους αποτελείται από ένα στρώμα ιόντων που προσροφώνται στην επιφάνεια διαμορφώνοντας έτσι ένα συμπαγές διπλό στρώμα (το επίπεδο Stern) το οποίο είναι τοποθετημένο παράλληλα προς την επιφάνεια και σε



μια απόσταση περίπου ίση με την ακτίνα των εφυδατωμένων ιόντων, ενώ η σύσταση του δεύτερου στρώματος αποτελείται από ένα διάχυτο διπλό στρώμα (μοντέλο *Gouy-Charman*). Για τη διπλοστοιβάδα αυτή θεωρείται ότι ισχύει η θεωρία *Gouy-Charman* που αναφέρθηκε παραπάνω και στην οποία το δυναμικό ψ_0 πρέπει να αντικατασταθεί τώρα με το δυναμικό ψ_d στο επίπεδο Stern. Συνολικά λοιπόν το δυναμικό μεταβάλλεται από ψ_0 στην επιφάνεια (δυναμικό επιφάνειας) σε ψ_d στο επίπεδο Stern και στη συνέχεια μειώνεται από ψ_d σε μηδέν στη διάχυτη διπλοστοιβάδα. Στη διαμόρφωση του στρώματος σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος των ιόντων και ο τρόπος προσρόφησής τους.

δ) Το μοντέλο τριπλού στρώματος, αναπτύχθηκε από τους Davies και Leckie γύρω στο 1980¹²⁷. Αποτελείται από δύο στρώματα χωρητικότητας και ένα διάχυτο στρώμα. Το μοντέλο τριπλού στρώματος υποθέτει ότι όλα τα μέταλλα και οι υποκαταστάτες θεωρούνται ως σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας ένταξης. Μόνο το H^+ και το OH^- προσροφώνται ως σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης.



Σχήμα 3. Κατανομή του δυναμικού και των ιόντων στα διάφορα στρώματα σύμφωνα με το μοντέλο τριπλού στρώματος¹²⁶.

Σε κατάσταση ισορροπίας για το μοντέλο τριπλού στρώματος, το επιφανειακό φορτίο γράφεται ¹¹⁶:

$$\sigma_0 = \sigma_H + \sigma_{os} \quad (3.14)$$

Το μοντέλο τριπλού στρώματος περιλαμβάνει τρεις εξισώσεις, που αντιπροσωπεύουν τα τρία στρώματα, τα οποία περιγράφουν το δυναμικό σε συνάρτηση με το φορτίο και είναι ¹²⁷:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (3.15)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = \frac{\sigma_d}{C_1} \quad (3.16)$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon_0 \varepsilon R T C_0} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) \quad (3.17)$$

Όπου: σ έχει μονάδα Cm^{-2} και C_1, C_2 είναι οι χωρητικότητες στα στρώματα- θ και β , αντίστοιχα.

Το τροποποιημένο μοντέλο τριπλού στρώματος αναπτύχθηκε από τους Hayes και Leckie το 1987¹²⁸ και επιτρέπει στα μέταλλα και τους υποκαταστάτες να προσροφώνται ως σύμπλοκα εσωτερικών σφαιρών. Η νέα εξίσωση ισορροπίας για το φορτίο της επιφάνειας είναι:

$$\sigma_0 = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (3.18)$$

Στην παρούσα διατριβή τα Μοντέλα Επιφανειακής Δέσμευσης χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των ιόντων ηλεκτρολυτών με φορτισμένα οξείδια, καθώς και τη συνεργιστική προσρόφηση [καδμίου- ηλεκτρολύτη] σε φορτισμένες επιφάνειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Στόχος Διατριβής



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στόχος της παρούσας διατριβής, ήταν ο συστηματικός έλεγχος της συγκέντρωσης NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας, καθώς και η μελέτη των παραγόντων που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Η επιλογή του νομού Αιτωλοακαρνανίας έγινε επειδή είναι ένας νομός με έντονη αγροτική δραστηριότητα, αλλά και μεγάλο όγκο υδάτινων αποδεκτών και βροχοπτώσεων.

Το πρώτο μέρος της διατριβής αφορούσε στον ανά δίμηνο έλεγχο της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στο πόσιμο νερό από τα δίκτυα ύδρευσης του νομού, στους υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια), αλλά και τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες μέσω γεωτρήσεων.

Επιπλέον, έγιναν συστηματικές μετρήσεις, κάθε δίμηνο, στα φυλλώδη λαχανικά του νομού (μαρούλια, σπανάκια) συμβατικής και βιολογικής καλλιέργειας, καθώς επίσης και στο έδαφος όπου αναπτυσσόταν η κάθε καλλιέργεια.

Το δεύτερο μέρος αφορούσε στη μελέτη των παραγόντων που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Όπως αναφέρεται και προηγουμένως, πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά καθώς και με ποιον τρόπο μπορεί να μειωθεί. Παρόλα αυτά, δεν ήταν εύκολη η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για το ποιοι παράγοντες και με ποιον τρόπο οδηγούν στη μείωση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά. Αυτό συμβαίνει γιατί τις περισσότερες φορές υπάρχει **συνέργεια** των παραγόντων που συντελούν σ' αυτή τη μείωση, αλλά και γιατί τα αποτελέσματα των ερευνών εξαρτώνται από τις συνθήκες κάθε πειράματος και μερικές φορές είναι αντικρουόμενα.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που έχει αναδείξει η βιβλιογραφία για τη μείωση των NO_3^- ιόντων, είναι ο φωτισμός, η λίπανση, η άρδευση και το υπόστρωμα της καλλιέργειας.

Με το φωτισμό έχουν ασχοληθεί πολλοί ερευνητές και έχουν κάνει διάφορα πειράματα που, όντως, τις περισσότερες φορές έχουν δείξει ότι η αύξηση της έντασης του φωτός οδηγεί στη μείωση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά. Παρόλα αυτά, τα περισσότερα πειράματα έγιναν κάτω από συνθήκες εργαστηρίου και τεχνητού φωτισμού. Κάτι τέτοιο δεν μπορεί να είναι εύχρηστο και αποδοτικό για την



παραγωγή των φυλλωδών λαχανικών, η οποία πρέπει να συνδυάζει την υψηλή ποιότητα (χαμηλά επίπεδα NO_3^-) με την υψηλή παραγωγή.

Επιπλέον, εξέχουσας σημασίας παράγοντα αποτελεί η λίπανση. Ανάλογα με το είδος και την ποσότητα εφαρμογής, μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων. Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει το ρόλο των επιμέρους συστατικών του λιπάσματος ως ρυθμιστή της συγκέντρωσης των NO_3^- , χωρίς όμως να εξετάζουν παράλληλα το υπόστρωμα ή τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα συστατικά.

Τέλος, το υπόστρωμα που αναπτύσσεται η καλλιέργεια αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, μιας και αποτελεί το σημείο αναφοράς και συνεργιστικής δράσης όλων των παραπάνω παραγόντων. Παρόλα αυτά οι περισσότεροι ερευνητές αντιμετωπίζουν τα NO_3^- ιόντα απλά ως εξαιρετικά ευδιάλυτο ιόν που εκπλένεται εύκολα και δε συγκρατείται από τα εδάφη.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση του φωτός και του υποστρώματος της καλλιέργειας, καθώς και των αλληλεπιδράσεων των NO_3^- ιόντων με άλλα εδαφικά ιόντα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην ποσοτική καταγραφή των NO_3^- ιόντων και ποσοτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Για το λόγο αυτό ήταν απαραίτητα πειράματα πεδίου αλλά και εργαστηρίου υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες.

Αρχικά στο πεδίο, γίνεται έλεγχος του παράγοντα φωτισμού κάτω από πραγματικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας δηλαδή την ηλιακή ακτινοβολία με τη φυσική διακύμανση ημέρας-νύχτας και ρύθμιση της έντασης του φωτός με δίχτυα σκίασης.

Στόχος είναι η απόδειξη της αντίστροφης σχέσης φωτός και συσσώρευσης NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.

Στη συνέχεια στο εργαστήριο, γίνεται εκτενής μελέτη των επιμέρους παραγόντων που επιδρούν στη δέσμευση των NO_3^- .

Καταρχήν, στόχος είναι ο χαρακτηρισμός των συστατικών του εδάφους και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν ανάλογα με τις αλλαγές στο pH.

Επιπλέον, στόχος είναι η μελέτη σε βάθος του ρόλου των βασικών συστατικών του θρεπτικού διαλύματος (NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+}), που όπως ισχύει μέχρι σήμερα είναι απαραίτητα μόνο για τη θρέψη των φυτών. Παρόλα αυτά, η παρουσία ή απουσία τους, μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο την ανάπτυξη του φυτού, αλλά και την περιεκτικότητά του σε NO_3^- . Εμβαθύνοντας στη μελέτη του ρόλου τους, εξετάζονται



και οι αλληλεπιδράσεις τους με την ιδιότητα του ηλεκτρολύτη αυτή τη φορά, και συγκεκριμένα ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

Όπως έχει όμως ήδη αναφερθεί, τα λιπάσματα εκτός από θρεπτικά συστατικά, περιέχουν και βαρέα μέταλλα σε χαμηλές, συνήθως, συγκεντρώσεις. Η εξάρτηση της δέσμευσής τους στο υποστρώμα ή στα φυτά από το είδος ή τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αποτελεί έναν πολύ ενδιαφέροντα προς μελέτη τομέα.

Ο στόχος αυτής της έρευνας στο εργαστήριο, είναι διπλής σημασίας:

- Η επαλήθευση και επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο για τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυτά και το έδαφος, μέσω της κατανόησης των ιδιοτήτων του υποστρώματος και των αλληλεπιδράσεών των NO_3^- ιόντων (ανταγωνισμός/συνεργιστικότητα) με τα συστατικά του θρεπτικού διαλύματος και άλλους χημικούς παράγοντες.
- Ο ρόλος των NO_3^- και των άλλων συστατικών του θρεπτικού διαλύματος, ως ηλεκτρολύτες, στο περιβάλλον και η ιδιότητά τους να ρυθμίζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα υποστρώματα των διαφόρων οικοσυστημάτων.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματικές Μέθοδοι και Υλικά



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

5. Πειραματικές μέθοδοι

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν:

- Χρωματογραφικές
- Ηλεκτροαναλυτικές
- Φασματοσκοπικές

5.1 Ιοντική χρωματογραφία – Βασικές Αρχές

Το σύστημα της Ιοντικής Χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν Dionex (ICS-1500). Όπως κάθε σύστημα Χρωματογραφίας αποτελείται από αντλία υψηλής πίεσης, τον υποδοχέα του δείγματος, μία προστήλη και μία στήλη διαχωρισμού, ένα χημικό καταστολέα, μία κυψελίδα αγωγιμότητας και ένα σύστημα συλλογής δεδομένων.

Η καρδιά του συστήματος είναι ο **Καταστολέας (suppressor)**.

Καταστολή:

Αφότου ο διαλύτης και τα ιόντα του δείγματος φύγουν από τη στήλη, περνούν μέσα από το χημικό καταστολέα, ο οποίος δρα με δύο τρόπους προκειμένου να επιτύχει την απόλυτα εξαιρετική ευαισθησία και τα αντίστοιχα κατώτατα όρια ανίχνευσης. Ο πρώτος είναι αυξάνοντας το σήμα του προς ανάλυση στοιχείου, ενώ ταυτόχρονα μειώνει το «θόρυβο» που προκαλούν τα υπόλοιπα στοιχεία.

Η καταστολή ενισχύει σημαντικά την ευαισθησία του συστήματος (σήμα-προς-θόρυβο) ως εξής:

- Μειώνει την αγωγιμότητα υποβάθρου του διαλύτη, ελαχιστοποιώντας το θόρυβο.
- Αυξάνει την αγωγιμότητα του προς ανάλυση ιόντος, ενισχύοντας το σήμα του.
- Ελαχιστοποιεί τα ανταγωνιστικά ιόντα του δείγματος.

Για την κατανόηση της διαδικασίας της καταστολής, παρατίθεται ένα παράδειγμα απλής ιοντικής χρωματογραφίας ανίχνευσης ανιόντων με διαλύτη NaOH. Όταν τα προς ανάλυση ιόντα F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , διαπερνούν τη στήλη, παραμένουν ακόμη μέσα στο διαλύτη NaOH, όπου είναι πλήρως ιονισμένος και παρουσιάζει πολύ υψηλή αγωγιμότητα. Αν δε χρησιμοποιηθεί καταστολέας, ο ανιχνευτής αγωγιμότητας επηρεάζεται από την παρουσία των ιχνοστοιχείων τα οποία ενισχύονται υπερβολικά



λόγω του σήματος υποβάθρου που προκαλεί ο διαλύτης NaOH και έτσι στο χρωματογράφημα εμφανίζονται κορυφές που παρεμποδίζουν τη σωστή ανάλυση.

Ο καταστολέας συμπεριφέρεται σαν ανταλλάκτης κατιόντων και αντικαθιστά τα ανταγωνιστικά ιόντα νατρίου, με ιόντα H_3^+O . Το νερό είναι ιονισμένο πολύ ασθενώς κι έτσι η αγωγιμότητα υποβάθρου του είναι πολύ χαμηλή. Η αντίδραση του ιόντος ενισχύεται επιπλέον επειδή τα ανταγωνιστικά ιόντα H_3^+O έχουν σχεδόν επτά φορές μεγαλύτερη αγωγιμότητα από αυτά του νατρίου.

Οι αυτοαναγεννούμενοι καταστολείς (Self Regenerating Suppressors) είναι υψηλής αποδοτικότητας επιτυγχάνοντας την καταστολή του διαλύτη για όλους τους διαχωρισμούς της Ιοντικής Χρωματογραφίας, συμπεριλαμβανομένων βαθμωτών εκλούσεων.

Οι καταστολείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα διατριβή ήταν ASRS-Ultra II 4mm και CSRS Ultra II 4 mm της εταιρείας Dionex.

Ανίχνευση:

Η ανίχνευση γίνεται μέσω μίας κυψελίδας αγωγιμότητας που μετρά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των ιόντων του δείγματος όπως περνούν από τον καταστολέα και παράγει ένα σήμα το οποίο βασίζεται στο φορτίο και τη συγκέντρωση. Ο τύπος της κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε είναι DS6 Heated Conductivity Cell Serial No: 05100042, Cell Constant: 148.08, Dionex P/N:057985.

Ανάλυση Δεδομένων: Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων έγινε με ολοκλήρωση της χρωματογραφικής κορυφής και σύγκρισης με τα πρότυπα διαλύματα, με το λογισμικό CHROMELEON της Dionex.

5.2 Όργανα

5.2.1 Ιοντικός Χρωματογράφος

Ο Ιοντικός Χρωματογράφος ήταν της Dionex μοντέλο 1500.

Χρωματογραφικός προσδιορισμός ανιόντων (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-})

Χρησιμοποιήθηκαν μία στήλη διαχωρισμού ανιόντων (AS9-HC 4 mm) και ένας καταστολέας ανιόντων (ASRS-ULTRA II 4 mm) και τα δύο στη θερμοκρασία των 30°C. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση ήταν νερό Milli-Q και 9 mM CNa_2O_3 με ροή 1 ml/min. Η πίεση της αντλίας ήταν 1600 psi. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των ανιόντων (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-}) ήταν το Chromeleon.



Το όριο ανίχνευσης για τα ανιόντα (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-}) ήταν 0.2 ppm. Ο χρόνος κατακράτησης (Retention Time) για τα NO_3^- είναι τα 9.5 min, για τα PO_4^{2-} είναι τα 13.5 min και για τα SO_4^{2-} είναι τα 15.5 min.

Το πρότυπο διάλυμα για τη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης ήταν το Seven Anion Standard της Dionex. Η συντήρησή του γινόταν στο ψυγείο στους 4°C , το pH τους ήταν ρυθμισμένο στο 3.00 ± 0.3 . Η σύσταση και άλλες σχετικές πληροφορίες παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Χαρακτηριστικά ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις Ιοντικού Χρωματογράφου στο σύστημα Dionex 1500 ICS.

Ανιόν	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Συγκέντρωση ppm	50	50	50	50	50	150	150
Χρόνος Κατακράτησης (Retention Time) min	4.5	5.5	6.5	7.5	9.5	13.5	15.5
Όριο Ανίχνευσης ppb	200	200	200	200	200	200	200

Χρωματογραφικός προσδιορισμός κατιόντων (NH_4^+):

Χρησιμοποιήθηκαν μία στήλη διαχωρισμού κατιόντων (Ion Pac CS12A 4x250 mm) και ένας καταστολέας κατιόντων (CSRS Ultra II 4 mm) και τα δύο στη θερμοκρασία των 30°C . Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση ήταν νερό Milli-Q και 8.25 mM H_2SO_4 με ροή 1 ml/min. Η πίεση της αντλίας ήταν 1600 psi. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των κατιόντων (NH_4^+) ήταν το Chromeleon.

Το όριο ανίχνευσης για τα κατιόντα (NH_4^+) ήταν 0.2 ppm και ο χρόνος κατακράτησής τους είναι τα 6.9 min.

Το πρότυπο διάλυμα για τη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης ήταν το Six Cation-II Standard της Dionex. Η συντήρησή του γινόταν στο ψυγείο στους 4°C , το pH τους ήταν ρυθμισμένο στο 3.00 ± 0.3 . Η σύσταση και άλλες σχετικές πληροφορίες παρατίθενται στον Πίνακα 5.2.



Πίνακας 5.2. Χαρακτηριστικά ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις Ιοντικού Χρωματογράφου στο σύστημα Dionex 1500 IC'S.

Κατιόν	Χλωριούχο Λίθιο LiCl	Χλωριούχο Νάτριο NaCl	Χλωριούχο Αμμώνιο NH ₄ Cl	Χλωριούχο Κάλιο KCl	Χλωριούχο Μαγνήσιο MgCl	Χλωριούχο Ασβέστιο CaCl
Συγκέντρωση ppm	50	200	250	500	250	500
Χρόνος Κατακράτησης (Retention Time) min	4.8	5.9	6.9	8.8	19.2	25.7
Όριο Ανίχνευσης ppb	80	160	200	200	200	200

5.2.2 Αναδιαλυτική Βολταμετρία

Ο βολταμετρικός προσδιορισμός του μετάλλου Cd²⁺, έγινε με Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμετρία (Anodic Stripping Voltametry) χρησιμοποιώντας μία πολαρογραφική συσκευή από τη Radiometer Analytica μοντέλο TraceLab-MD 150, η οποία περιελάμβανε τα ακόλουθα μέρη:

- ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων,
- γεννήτρια τάσης,
- κυψελίδα εργασίας-δειγματολήπτης (cell),
- ηλεκτρόδια και
- όργανο καταγραφής.

Η συσκευή ήταν συνδεδεμένη με υπολογιστή (PC/PII) όπου οι παράμετροι των μετρήσεων ρυθμίζονταν μέσω του προγράμματος TraceLab-MD 150.

Το παραπάνω σύστημα βρίσκονταν σε απαγωγό απαλλαγμένο από ηλεκτρικές παρεμβάσεις, δονήσεις και μεγάλες διακυμάνσεις στη θερμοκρασία.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μία ηλεκτροχημική κυψελίδα όγκου 10-30 ml κατασκευασμένη από γυαλί βορίου- πυριτίου (τύπου B22D001) Radiometer Analytica, μέσα στην οποία τοποθετούνταν το δείγμα.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν σταγονικό ηλεκτρόδιο-Hg, τύπου (Hanging Mercury Drop Electrode) MDE-150. Η σταγόνα Hg²⁺ είχε διάμετρο 0.4 mm και διαμορφώθηκε στην άκρη τριχοειδούς αγγείου διαμέτρου 70 μm.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl με διπλή υγρή σύνδεση.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν από σύρμα λευκόχρυσου (Pt²⁺).



Αρχικά, πριν το στάδιο της αναδιάλυσης, αέριο N₂ με καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.999%, διαβιβάζεται στο διάλυμα μέτρησης για την αφαίρεση του O₂. Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος απαέρωσης, το διάλυμα ήταν υπό συνεχή ανάδευση στις 525 rpm. Κατά τη διάρκεια του βήματος αναδιάλυσης και απόκτησης του πολαρογραφήματος το διάλυμα δεν αναδευόταν.

Για την ποσοτική εκτίμηση των μετάλλων οι μετρήσεις τετραγωνικού παλμού (Square Wave) εκτελέστηκαν με ανοδική κατεύθυνση (SWV-ASV).

Όρια ανίχνευσης Cd²⁺: 0.02 μM .

5.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS)

Για τις μετρήσεις ατομικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Analyst-700 της Perkin Elmer που έφερε τις ακόλουθες λυχνίες:

- (Al-Ca-Cu-Fe-Mg-Si-Zn): P/N N305-0157
- (Pb) : P/N N305-0218
- (Co-Cr-Cu-Fe-Mg-Ni) : P/N N305-0217
- (Cd) : P/N N305-0115
- (Al-Cu-Fe-Ti) : P/N N305-0211

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ατομοποίησης με φλόγα (Αέρια). Ο ρόλος της φλόγας είναι να φέρει το μελετούμενο στοιχείο σε ατομική μορφή. Οι λυχνιοί που χρησιμοποιούνται στην ατομοποίηση με φλόγα βασίζονται στην αρχή της προανάμιξης στρωτής ροής: το κατάλληλο καύσιμο αέριο και το οξειδωτικό αναμειγνύονται και στη συνέχεια οδηγούνται στη φλόγα. Το δείγμα του αερολύματος αναμειγνύεται με τα αέρια πριν την καύση. Κατά τη διάρκεια της καύσης το αέριο έχει ατομοποιηθεί και τότε μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία.

Το όριο ανίχνευσης εξαρτάται από το είδος του προσδιοριζόμενου στοιχείου και είναι της τάξης μερικών ppm όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3.



Πίνακας 5.3. Όρια Ανίχνευσης Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης AAS – Analyst 700 Perkin Elmer

Στοιχείο	AAS Φλόγα ppm
Al	30
As	100
Ca	1
Cd	1
Cr	3
Cu	2
Fe	5
Hg	500
Mg	0.1
Mn	2
Mo	30
Na	2
Ni	5
Pb	10
Sn	20
V	20
Zn	2

5.2.4 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις

Για τις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις χρησιμοποιήθηκε αυτόματος τιτλοδότης της Metrohm Analytica, μοντέλο Metrohm-794 Basic Titrino. Ο τιτλοδότης αυτός αποτελούνταν από τα ακόλουθα τμήματα:

1. Συσκευή- όργανο καταγραφής: 794 Basic Titrino Metrohm.
2. Exchange Unit: χωρητικότητας 10 ml, κωδικός 6.1518.210.
3. κυψελίδα εργασίας –δειγματολήπτης (cell) : Titration Vessel με θερμοστατούμενα τοιχώματα κατασκευασμένα από βοροπυριτικό γυαλί χωρητικότητας 1-50 ml, κωδικός 6.1418.150.
4. Ηλεκτρόδιο υάλου της Metrohm, (pH, 0...14 80 °C/3MKCl) ειδικά για μετρήσεις σε διαλύματα με αιωρούμενα στερεά για θερμοκρασιακή περιοχή 0-80 °C, κωδικός 6.0239.100
5. Ανιχνευτής θερμοκρασίας της Metrohm , (Pt 1000/B/2) για θερμοκρασιακή περιοχή -50...180 °C, κωδικός 6.0239.100 6.1110.100.

Ο τιτλοδότης ήταν εφοδιασμένος με λογισμικό της Metrohm Analytica Ver. 5 μέσω του οποίου αυτοματοποιούνταν οι τιτλοδοτήσεις.



5.2.5 Φορητό φασματοφωτόμετρο RQ-Flex 10

Ο προσδιορισμός των NO_3^- ιόντων στα υδατικά δείγματα στο πεδίο (*in situ*) έγινε με φορητό φασματοφωτόμετρο/ ρεφλεκτοφωτόμετρο RQ-Flex 10 της Merck και ταινίες (strips) της Merck, (1.16995.0001). Σύμφωνα με την αρχή της ρεφλεκτοφωτομετρίας, μετράται το ανακλώμενο φως από τις ταινίες. Όπως στην κλασική φωτομετρία, η διαφορά στην ένταση της εκπομπής και ανάκλασης του φωτός, είναι αυτή που καθορίζει τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του προς ανάλυση δείγματος.

Οι μετρήσεις έγιναν εμποτίζοντας τις ταινίες στο νερό και στη συνέχεια εισάγοντας τις στο φασματοφωτόμετρο το οποίο μετρά την απορρόφηση στα 540 nm.

Ο προσδιορισμός των NO_3^- ιόντων έχει συγκριθεί με αυτόν του Ιοντικού Χρωματογράφου και είναι ασφαλής για συγκεντρώσεις 3-90 ppm.

Πίνακας 5.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων από RQ-Flex 10 και Ιοντικό Χρωματογράφο

Δείγματα νερού	RQ-Flex 10 (ppm)	Ιοντικός Χρωματογράφος(ppm)
1) Πόσιμο	3	2.79
2) Ποτάμι	6	6.35
3) Λίμνη	5	5.1
4)Υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας	7	7.18

5.2.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl.

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος έγινε με τη χρήση της συσκευής Kjeldahl της εταιρείας Velp Scientifica μοντέλο UDK 130 D.

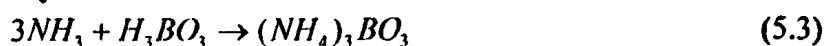
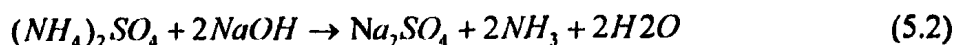
Η αρχή της μεθόδου ¹²⁹, βασίζεται στην οξείδωση της οργανικής ουσίας του εδάφους και της μετατροπής του αζώτου (εκτός από αυτό των νιτρικών) ποσοτικά σε αμμωνία και αυτή σε θειικό αμμώνιο:



Το θειικό αμμώνιο σε αλκαλικό περιβάλλον διασπάται και παράγεται αμμωνία, η οποία ψύχεται και διαβιβάζεται σε διάλυμα βορικού οξέος οπότε δεσμεύεται υπό τη μορφή βορικού αμμωνίου. Ακολουθεί ογκομέτρηση με υδροχλωρικό οξύ και διπλό δείκτη Cornway (πήρε το όνομά του από τον ερευνητή που ανέπτυξε τη μέθοδο) και μετατροπή του όγκου που απαιτήθηκε σε ποσότητα αζώτου.

Οι αντιδράσεις παραγωγής και δέσμευσης της αμμωνίας έχουν ως εξής:





5.2.7 Μέτρηση φυσιολογικών παραμέτρων των φυτών με το όργανο LCI (θάλαμος φορητού συστήματος φωτοσύνθεσης)

Για τη μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και των φυσιολογικών παραμέτρων του φυτού (φωτοσύνθεση, διαπνοή, στοματική αγωγιμότητα) χρησιμοποιήθηκε το ειδικό φορητό όργανο της φωτοσύνθεσης LCI της εταιρείας ACD, BioScientific Ltd., England.

5.2.8 Μετρήσεις pH και αγωγιμότητας

Για τις μετρήσεις του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υάλου σε πεχάμετρο GLP21 της εταιρείας CRISON.

Για τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο με κυψελίδα αγωγιμότητας του οίκου Scott, μοντέλο Handylab LF1.

5.2.9 Αναδευτήρας χωμάτων

Για την ανάδευση των δειγμάτων εδάφους χρησιμοποιήθηκε Drink Mixer, της εταιρείας Waring.

5.2.10 Ηλεκτρικός αποχυωτής (Blender)

Για την ομογενοποίηση και πολτοποίηση των φυλλωδών λαχανικών χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρικός αποχυωτής της εταιρείας Philips.

5.2.11 Κλίβανος ξήρανσης

Τα δείγματα εδάφους ξηραίνονταν στους 105 °C για 12 ώρες σε κλίβανο ξήρανσης της εταιρείας Memmert.

5.2.12 Σύστημα παραγωγής υπερκαθαρού νερού (ultra pure) water Milli-Q

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα αναλυτικά πειράματα ήταν υπερκαθαρό (ultra pure) και παραγόταν από σύστημα Milli-Q, Academic της Belford, MS, USA.

Η συσκευή διαθέτει δύο φίλτρα τύπου: Q-CardC002 και QTUMOOOIX για τη συγκράτηση του ανόργανου, οργανικού και βιολογικού φορτίου ενώ η αγωγιμότητα του παραγόμενου νερού ήταν 18 ΜΩ*cm.

5.2.13 Ζυγός- Φυγόκεντρος- Μικροπιπέτες

Οι ζυγίσεις έγιναν με αναλυτικό ζυγό (SBC 22, Scalyec, Γερμανία) ακριβείας ±0.0001 gr.

Η φυγοκέντριση των δειγμάτων έγινε με φυγόκεντρο Zentrifugen/ Hettil-Universal 32R D-78532.



Για προσθήκη όγκων μL χρησιμοποιήθηκαν μικροπιπέτες Transferpette.

5.3. Οξείδια εδάφους- Υλικά καλλιεργειών

5.3.1 γ -Αλούμινα (γ - Al_2O_3 / Aluminumoxide)

Η γ - Al_2O_3 , που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα προσρόφησης ήταν της Merck (καθαρότητας 99.5%, Lot Number: 1.01095.1000). Οι προσμίξεις της με άλλα ιόντα ήταν αμελητέας συγκέντρωσης για τα πειράματα.

Τα φυσικοχημικά της χαρακτηριζονται φαινόμενα στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5. Φυσικοχημικά της χαρακτηριζονται γ - Al_2O_3 .

Μοριακό Βάρος	101,94 g/mol
Υδατοδιαλυτές ουσίες	$\leq 0.5 \%$
Ειδική Επιφάνεια	120-190 m^2/g
Χλώριο (Cl^-)	$\leq 0.015 \%$
Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})	$\leq 0.05 \%$
Αρσενικό As^{2+}	$\leq 0.0005 \%$
Σίδηρος Fe^{2+}	$\leq 0.02 \%$
Απώλεια βάρους υπό θέρμανση (900°C)	$\leq 1.0 \%$
Πυκνότητα	850-1000 g/lit
Μέγεθος σωματιδίων ($>0.2 \text{ mm}$)	$\leq 2 \%$
Μέγεθος σωματιδίων ($>0.063 \text{ mm}$)	$\leq 2 \%$
Μέγεθος σωματιδίων ($>0.063 \text{ mm}$)	$\geq 72\%$

5.3.2 Σίλικα (SiO_2 /Διοξείδιο του πυριτίου)

Η σίλικα, που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα προσρόφησης ήταν της Merck (Lot Number: 1.10184.0500, με διάμετρο κόκκου 0.063-0.200 mm).

5.3.3 Περλίτης (μίγμα 80% SiO_2 -20% Al_2O_3)

Ο περλίτης είναι ένα άμορφο ηφαιστειακό γυαλί με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Βρίσκεται στη φύση και έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα να διογκώνεται όταν βρεθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Όταν φτάσει τους 850 - 900°C ο περλίτης μαλακώνει (δεδομένου ότι είναι γυαλί) και το νερό, το οποίο είναι παγιδευμένο στην δομή του, διαφεύγει και αυτό δημιουργεί τη διόγκωση του υλικού από 7 έως 15 φορές. Ο διογκωμένος περλίτης έχει εκτυφλωτικό λευκό χρώμα, λόγω της ανακλαστικότητας των παγιδευμένων φυσαλίδων. Η φαινόμενη πυκνότητα του



μη- διογκωμένου περλίτη είναι περίπου 1100 kg/m^3 Αντίστοιχα η φαινόμενη πυκνότητα του διογκωμένου περλίτη είναι μεταξύ των τιμών $30-150 \text{ kg/m}^3$. Είναι ιδανικό μέσο για υδροπονικές καλλιέργειες γιατί λόγω της αδράνειάς του, δεν συγκρατεί τα θρεπτικά στοιχεία κι έτσι είναι άμεσα διαθέσιμα στα φυτά.

Στη γλώσσα των χημικών ο περλίτης είναι ένα υλικό που συγκροτείται από οξείδια. Το κυρίαρχο ανάμεσά τους είναι το οξείδιο του πυριτίου SiO_2 και το αμέσως επόμενο είναι του αργιλίου Al_2O_3 . Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν τα οξείδια του νατρίου και του καλίου και με ακόμα μικρότερη συμμετοχή βρίσκουμε τα οξείδια του σιδήρου, του μαγνησίου και του ασβεστίου:

SiO_2 70-75%, Al_2O_3 12 -15%, Na_2O 3 - 4%, K_2O 3 -5%, Fe_2O_3 0,5-2%, MgO 0,2 - 0,7%, CaO 0,5 -1,5% , 3-5% Απώλεια πύρωσης (χημικά δεσμευμένο/ συνδυασμένο νερό).

Για τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο πεδίο και στο εργαστήριο, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη περλίτη:

α) Διογκωμένος.

β) Μη διογκωμένος.

Για το πείραμα στο πεδίο (Πείραμα Φωτοσκίασης) χρησιμοποιήθηκε διογκωμένος περλίτης.

Συγκεκριμένα, το υπόστρωμα της καλλιέργειας ήταν διογκωμένος περλίτης τύπου Perloflor από την εταιρεία ISOCON . ΑΕ. (S&B: Βιομηχανικά Ορυκτά ΑΕ). Ο υδροπονικός περλίτης PerloflorHydro διατίθεται σε ειδικούς σάκους ανάπτυξης, έτοιμους προς απευθείας φύτευση, μήκους ενός μέτρου και όγκου 33 λίτρων (PerloflorHydro 1). Με αυτούς τους τύπους σάκου, είναι δυνατή η εγκατάσταση οποιασδήποτε καλλιέργειας και σε οποιαδήποτε πυκνότητα φύτευσης. Οι σάκοι ανάπτυξης είναι κατασκευασμένοι από ειδικό πλαστικό διπλής όψεως, μαύρου χρώματος εσωτερικά και λευκού εξωτερικά, ώστε να μη φθάνει το φως στο περιβάλλον της ρίζας. Είναι, επίσης, σταθεροποιημένοι ενάντια στα χημικά και το ηλιακό φως, ώστε να εξασφαλίζεται διάρκεια ζωής τουλάχιστον τριών ετών.



Φυσικές και χημικές ιδιότητες του περλίτη PerloflorHydro

Ο υδροπονικός περλίτης PerloflorHydro αποτελείται από κόκκους διαμέτρου 0,5-2,5 χιλ. Είναι πολύ ελαφρύς (60-80 κιλά/m³), και έχει πολύ υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού. Το ολικό πορώδες του είναι περίπου 95% και η χημική του σύσταση είναι ίδια με αυτόν της Aldrich με τον οποίον έγιναν τα πειράματα προσρόφησης Cd²⁺.

Η χημική του σύσταση είναι:

Πίνακας 5.6. Χημική σύσταση του υδροπονικού περλίτη PerloflorHydro

Διοξείδιο του πυριτίου (SiO ₂)	76,10%
Οξείδιο του αργιλίου (Al ₂ O ₃)	13,78%
Οξείδιο του τιτανίου (TiO ₂)	0,13%
Οξείδιο του σιδήρου (Fe ₂ O ₃)	1,25%
Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	1,20%
Οξείδιο του μαγνησίου (MgO)	0,56%
Οξείδιο του νατρίου (Na ₂ O)	3,76%
Οξείδιο του καλίου (K ₂ O)	3,12%
Ολικό θείο (S)	0,018%

Ανεξάρτητα από τη χημική του σύσταση, ο υδροπονικός περλίτης είναι χημικώς και βιολογικώς αδρανής, με την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα να είναι μηδενική (δεν κατακρατά, ούτε αποδεσμεύει δηλαδή στα φυτά, καμία ποσότητα ιόντων). Αυτό σημαίνει ότι όλα τα απαραίτητα για τα φυτά θρεπτικά στοιχεία πρέπει να προστίθενται μέσω του νερού άρδευσης.

Έχει ουδέτερο pH (7,0) που παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του. Είναι εντελώς απαλλαγμένος ασθενειών και σπόρων ζιζανίων, ενώ είναι και σταθεροποιητής της θερμοκρασίας. Δε σαπίζει, ούτε λιώνει και έχει απεριόριστη διάρκεια ζωής. Η άρδευση της καλλιέργειας γινόταν με ανοιχτό υδροπονικό σύστημα παροχής θρεπτικών. Τα χαρακτηριστικά του θρεπτικού διαλύματος δίνονται στην παράγραφο 5.4.5.



Για τα πειράματα προσρόφησης στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν:

α) Διογκωμένος κοσκινισμένος.

Ο περλίτης που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα προσρόφησης ήταν perlite beads grade 5 της εταιρείας SIGMA ALDRICH (Lot Number: 2000211022). Το κοσκίνισμα ήταν απαραίτητο για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων κλασμάτων του υλικού που προκαλούσαν αστάθεια στα αποτελέσματα του πειράματος.

β) Μη διογκωμένος

5.4. Αντιδραστήρια

5.4.1 Ρυθμιστικό διάλυμα (MES-HEPES) συγκέντρωσης 20 mM

Το ρυθμιστικό διάλυμα (MES-HEPES) παρασκευάζεται από την ανάμιξη 10 mM 2-Morpholinoethanesulfonic acid- MES, καθαρότητας >99.5% από τη SIGMA ALDRICH, καθώς και 10 mM 4-(2-Hydroxyethyl) piperazine- 1 ethanesulfonic acid - HEPES, καθαρότητας >99.5% από τη SIGMA. Το παραπάνω ρυθμιστικό σύστημα έχει καλή ρυθμιστική ικανότητα για μια ευρεία περιοχή pH από 5.5 έως 8.2 με απόκλιση από τη ρυθμισμένη τιμή pH 5%, ενώ η απόκρισή του σε HCl/NaOH είναι ομαλή για προσθήκη μικρών όγκων NaOH ή HNO₃ συγκέντρωσης από 0.05 έως 0.1 N αντίστοιχα. Επίσης, το παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα δεν προκαλεί καμία παρέμβαση στις πειραματικές συνθήκες προσρόφησης και ως εκ τούτου αποτελεί μία καλή επιλογή για ηλεκτροαναλυτικές και αναλυτικές εφαρμογές.

5.4.2 Πρότυπα διαλύματα μετάλλων

Πρότυπα υδατικά (stock) διαλύματα βαρέων μετάλλων συγκέντρωσης 500 μM το καθένα παρασκευάστηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων προσρόφησης.

Πρότυπο υδατικό διάλυμα 500 μM Νιτρικού Καδμίου Cd(NO₃)₂ παρασκευάστηκε με διάλυση 39 mg Cd(NO₃)₂·4H₂O καθαρότητας >99% από τη Fluka σε 250 ml Milli-Q οξινισμένο με HNO₃, ώστε να αποφευχθεί η υδρόλυση του μετάλλου (pK_a Cd(OH)⁻=-10.08¹³⁰).

5.4.3 Πρότυπα διαλύματα για τον Ιοντικό Χρωματογράφο

α) Για τη δημιουργία της κινητής φάσης της Ιοντικής Χρωματογραφίας, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 9 mM, διαλύοντας Ανθρακικό Νάτριο Na₂CO₃ καθαρότητας >99.5% από τη Fluka σε νερό Milli-Q.



β) Για τη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς στον Ιοντικό Χρωματογράφο χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα από την εταιρεία Dionex (Seven Anion Standard), βλέπε Πίνακα 5.4.

5.4.4 Πρότυπα διαλύματα ηλεκτρολυτών

Πρότυπα υδατικά (stock) διαλύματα ηλεκτρολυτών συγκέντρωσης 100 mM το καθένα παρασκευάστηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων προσρόφησης.

α) Τα 100 mM Νιτρικού Καλίου KNO_3 παρασκευάστηκαν με διάλυση 2.528 gr KNO_3 (>99% Merck) σε 250 ml Milli-Q.

β) Τα 100 mM Νιτρικού Μαγνησίου $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ προέκυψαν με διάλυση 6.411 gr $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99.5% Merck) σε 250 ml Milli-Q.

γ) Τα 100 mM Θεικού Μαγνησίου MgSO_4 προέκυψαν με διάλυση 6.162 gr $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>99.5% Merck) σε 250 ml Milli-Q.

δ) Τα 100 mM Φωσφορικού Καλίου KH_2PO_4 3.403 gr προέκυψαν με διάλυση KH_2PO_4 (>99.5% Merck) σε 250 ml Milli-Q.

5.4.5 Το θρεπτικό διάλυμα για τα φυτά ήταν:

Πίνακας 5.7. Θρεπτικό διάλυμα υδροπονικής καλλιέργειας

Θρεπτική ουσία	Συγκέντρωση ppm
α) Χλωριούχο Μαγνήσιο MgCl_2	9
β) Νιτρικό Κάλιο KNO_3	6
γ) Νιτρικό Ασβέστιο $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4
δ) Θεικό Μαγνήσιο MgSO_4	2
ε) Δισόξινο Φωσφορικό Κάλιο KH_2PO_4	1
στ) Βορικό οξύ H_3BO_3	0,05
ζ) Σίδηρος Fe EDTA	0,05
η) Χλωριούχο Μαγγάνιο MnCl_2	0,02
θ) Θεικός Ψευδάργυρος ZnSO_4	0,01
ι) Θεικός Χαλκός CuSO_4	0,001

Όλες οι δραστικές ουσίες ήταν καθαρότητας > 99.5% από την εταιρεία Merck και το pH του θρεπτικού διαλύματος ρυθμιζόταν με H_3PO_4 στο 5.2.



5.4.6 Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας του εδάφους

- Διχρωμικό κάλιο
- Πυκνό θειικό οξύ
- Διφαινυλαμίνη
- Θεικός σίδηρος

5.4.7 Αντιδραστήρια για την εδαφολογική ανάλυση

- $(\text{NaPO}_3)_x$ 1% (Πολυφωσφορικό νάτριο)

5.4.8 Αντιδραστήρια για Kjeldahl

- Άνυδρο θειικό κάλιο K_2SO_4
- Ταμπλέτες θειικού καλίου (K_2SO_4) με σεληνίου
- Θειικό οξύ H_2SO_4
- Υπεροξειδίο του υδρογόνου H_2O_2
- Βορικό οξύ HBO_3
- Δείκτης Conway
- Υδροχλώριο HCl



5.5 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει δύο τομείς:

A) Τα πειράματα στο πεδίο

B) Τα πειράματα στο εργαστήριο

5.5.1 Τα πειράματα στο πεδίο χωρίζονται σε δύο ενότητες:

α) Το συστηματικό έλεγχο των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας

β) Τη μελέτη των παραγόντων που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- στα φυλλώδη λαχανικά.

5.5.2 Αναλύσεις δειγμάτων για το συστηματικός έλεγχο των NO_3^- σε :

1. ΝΕΡΟ : Πόσιμο, λίμνες, ποτάμια, νερά αρδεύσεων
2. ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ: Μαρούλι και σπανάκι βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας
3. ΕΔΑΦΟΣ: Υπόστρωμα καλλιέργειας για μαρούλι και σπανάκι βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας

5.5.2.1 Νερό:

Ο συστηματικός έλεγχος μεταφράζεται σε διμηνιαίες δειγματοληψίες τα έτη 2005-2007 από όλους τους δήμους καθώς και από όλους τους υδάτινους ταμιευτήρες του νομού (ποτάμια: Αχελώος, Εύηνος/ λίμνες: Τριχωνίδα, Λυσιμαχεία, Αμβρακία, Αιτωλικού).

Δειγματοληψία:

Όσον αφορά στα πόσιμα νερά, τα δείγματα συλλέγονταν από το δίκτυο ύδρευσης του κάθε δήμου.

Τα δείγματα από τις λίμνες συλλέγονταν τυχαία από αντιπροσωπευτικές θέσεις.

Τα δείγματα από τους ποταμούς συλλέγονταν από πέντε διαφορετικά σημεία σε όλη την έκταση του ποταμού στο νομό και σε τακτά επαναλήψιμα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του ποταμού Αχελώου στον οποίο έχει έξοδο ο Βιολογικός καθαρισμός του δήμου Αγρινίου, γινόταν ξεχωριστός και συστηματικός έλεγχος.

Η συλλογή των δειγμάτων γινόταν με ειδικό δειγματολήπτη επιφανειακού ύδατος και η φύλαξη και μεταφορά τους γινόταν με γυάλινες φιάλες στις οποίες είχαν προστεθεί 2 ml H_2SO_4 60% και σε φορητό ψυγείο με θερμοκρασία 2-5 °C.



Η θερμοκρασία του δείγματος, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, το pH και η περιεκτικότητά του σε NO_3^- μετρούνταν *in situ* με φορητά όργανα μέτρησης.



Σχήμα 1. Σημεία δειγματοληψίας λιμνών, ποταμών, πόσιμων και υπόγειων υδάτων

Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρονταν στο εργαστήριο όπου γίνονταν οι αναλύσεις με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας. Εάν η ανάλυση δε γινόταν άμεσα, τα δείγματα φυλάσσονταν στους -18°C .

Προετοιμασία δείγματος:

Για την ανάλυση των δειγμάτων νερού δεν απαιτούνταν ιδιαίτερη επεξεργασία. Η διήθηση του δείγματος με φίλτρο Whatman no.42 για την απομάκρυνση τυχόν αιωρούμενων σωματιδίων είναι αρκετή¹³¹.

5.5.2.2 Φυλλώδη λαχανικά:

Πραγματοποιήθηκαν διμηνιαίες δειγματοληψίες φυτών τα έτη 2006-2007 από όλες τις βιολογικές και συμβατικές καλλιέργειες του νομού. Τα φυτά ήταν ίδιου μεγέθους και η συγκομιδή τους γινόταν κόβοντάς τα 2 cm πάνω από το έδαφος. Η μεταφορά και η ανάλυσή τους γινόταν στο εργαστήριο μέσα σε λίγες ώρες.



Προετοιμασία δείγματος:

Τα προς ανάλυση φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι) ομογενοποιούνται και πολτοποιούνται σε ηλεκτρικό αποχυμωτή και ο χυμός που προκύπτει υπόκειται σε διπλό φιλτράρισμα. Στη συνέχεια το εκχύλισμα αραιώνεται (1:10- 1:200) με υπερκαθαρό νερό και φιλτράρεται εκ νέου με φίλτρο Whatman no.42 μέχρι να απομακρυνθούν τα τυχόν εναπομείναντα αιωρούμενα σωματίδια. Το εκχύλισμα που απομένει, εισάγεται στον Ιοντικό Χρωματογράφο για ανάλυση ¹³².

5.5.2.3 Έδαφος:

Πραγματοποιήθηκαν διμηνιαίες δειγματοληψίες εδάφους τα έτη 2006-2007 από όλες τις βιολογικές και συμβατικές καλλιέργειες του νομού.

Τα δείγματα εδάφους συλλέγονται με τη βοήθεια δειγματολήπτη (διαμέτρου 25 cm και βάθους 20 cm) από πέντε αντίστοιχα σημεία του τεμαχίου στο οποίο καλλιεργούνται τα φυτά. Τα δείγματα ανακατεύονται έτσι ώστε το προς ανάλυση δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό για τη μέτρηση. Τα δείγματα πριν την ανάλυση φυλάσσονται στους 5 °C. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα αεροξηραίνονται και περνώνται από κόσκινο διαμέτρου 2 mm. Επιπλέον, υποβάλλονται σε μηχανική ανάλυση και προσδιορισμό της οργανικής τους ουσίας.

Προετοιμασία δείγματος:

Από το προς ανάλυση δείγμα 10 gr εδάφους τοποθετούνται σε κλειστό δοχείο μαζί με 125 ml υπερκαθαρού νερού και υποβάλλονται σε έντονη ανάδευση για μία ώρα. Το μίγμα που προκύπτει φιλτράρεται με φίλτρο Whatman no.42 μέχρι να απομακρυνθούν τα τυχόν εναπομείναντα αιωρούμενα σωματίδια. Το εκχύλισμα που απομένει, εισάγεται στον Ιοντικό Χρωματογράφο για ανάλυση ¹³¹.

5.5.2.4 Λεπτομερής ανάλυση εδάφους θερμοκηπίων βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας μαρουλιού

α) στα συστατικά του, β) στην περιεκτικότητά του σε οργανική ουσία, γ) στην περιεκτικότητά του σε NO_3^- , δ) στην περιεκτικότητά του σε NH_4^+ , ε) στο ολικό άζωτο που περιέχει, στ) το pH του εδάφους και ζ) την ηλεκτρική του αγωγιμότητα.

α) Μηχανική ανάλυση εδάφους

Η μηχανική ανάλυση του εδάφους των θερμοκηπίων έγινε με την μέθοδο Bouyocos ¹³³.

Στηρίζεται στην παρεμποδιζόμενη καθίζηση σωματιδίων σε υγρό μέσο. Τα σωματίδια καθιζάνουν με διαφορετική ταχύτητα γιατί έχουν το ίδιο ειδικό βάρος



Κοσμά Χαρίκλεια

αλλά διαφορετικό μέγεθος. Έτσι το πρώτο καθιζάνει το κλάσμα της άμμου, ακολουθεί η ίλυς και η τελευταία η άργιλος. Η ταχύτητα πτώσης των εδαφικών τεμαχιδίων μέσα στο εδαφικό αιώρημα σε συνάρτηση με το χρόνο δίνεται από το νόμο του Stokes.

Πειραματική διαδικασία:

Ζυγίστηκαν 50g εδάφους. Ο διαχωρισμός των συσσωματωμάτων σε διακριτές πρωτογενείς μονάδες έγινε με τη χρήση $(\text{NaPO}_3)_x$ 1%. Ο προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους των εδαφικών σωματιδίων (Particle Size Analysis), πραγματοποιείται με τη μέτρηση της πυκνότητας αιωρήματος του εξεταζόμενου εδάφους σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων:

Ο προσδιορισμός των ποσοστών άμμου, αργίλου και ίλυσ γίνεται με βάση τους παρακάτω τύπους:

I. Προσδιορισμός του ποσοστού της άμμου

$$\% \text{ άμμος} = 100 - 2(A \pm \Delta_1)$$

όπου:

A = η πρώτη ανάγνωση του πυκνομέτρου,

Δ_1 = Συντελεστής διόρθωσης πυκνομέτρησης (αντιστοιχεί στην θερμοκρασία της 1^{ης} πυκνομέτρησης και παίρνεται από ειδικούς πίνακες).

II. Προσδιορισμός του ποσοστού της αργίλου

$$\% \text{ αργίλλου} = 100 - 2(B \pm \Delta_2)$$

όπου:

B = η δεύτερη ανάγνωση πυκνομέτρου

Δ_2 = Συντελεστής διόρθωσης πυκνομέτρησης (αντιστοιχεί στην θερμοκρασία της 2^{ης} πυκνομέτρησης και παίρνεται από ειδικούς πίνακες).

III. Προσδιορισμός του ποσοστού της ίλυσ

$$\% \text{ ίλυσ} = 100 - (\text{άργιλλος} + \text{άμμος})$$



β) Προσδιορισμός οργανικής ουσίας

Ο προσδιορισμός της Οργανικής ουσίας έγινε με τη μέθοδο Walkley-Black¹³³.

Η μέθοδος στηρίζεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, το διχρωμικό κάλιο και χρησιμοποιείται από τα περισσότερα εδαφολογικά εργαστήρια της χώρας μας για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας στα καλλιεργούμενα εδάφη.

Πειραματική διαδικασία:

Ζυγίζονται 1gr έδαφος και το τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 500 mL. Προστίθεται 10mL διαλύματος διχρωμικού καλίου και αναδεύεται το διάλυμα. Προστίθεται γρήγορα 20 mL πυκνού θεικού οξέος και αναδεύεται για 30-60 δευτερόλεπτα. Εκτελείται η ίδια διαδικασία χωρίς την πρόσθεση χώματος ώστε να αποτελέσει το τυφλό δείγμα που θα χρησιμεύσει στους μετέπειτα υπολογισμούς της οργανικής ουσίας. Αφήνονται οι φιάλες για 30 λεπτά σε ηρεμία. Προστίθενται 2mL δείκτη Διφαινυλαμίνη. Γίνεται ογκομέτρηση με το διάλυμα θεικού σιδήρου, αρχίζοντας από την φιάλη με το τυφλό δείγμα. Στο σημείο εξουδετέρωσης το διάλυμα από βαθύ μπλε γίνεται απότομα πράσινο.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων:

T' = mL θεικού σιδήρου που καταναλώθηκαν κατά την ογκομέτρηση του δείγματος εδάφους.

T = mL θεικού σιδήρου που απαιτήθηκαν για το τυφλό δείγμα.

B = βάρος του δείγματος εδάφους σε γραμμάρια.

Τότε ο οργανικός άνθρακας που οξειδώθηκε από την αντίδραση είναι:

$$\text{οργανικός άνθρακας \%} = (T - T') \cdot N \cdot \frac{0,3}{B}$$

Όπου:

N = κανονικότητα διαλ. Θεικού σιδήρου $\text{FeSO}_4(0,5)$

Επειδή με την παραπάνω μέθοδο οξειδώνεται μόνο το 77% του άνθρακα γίνεται μετατροπή του άνθρακα που οξειδώθηκε σε ολικό πολλαπλασιάζοντας με 1,3, προκύπτει:

$$\text{ολικός άνθρακας \%} = (T - T') \cdot N \cdot \frac{0,39}{B}$$

Για να εκφραστεί το αποτέλεσμα σε οργανική ουσία πολλαπλασιάζεται με 1,72 (περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας σε άνθρακα 58%):



$$\text{ολική οργανική ουσία \%} = (T-T') \cdot N \cdot \frac{0,67}{B}$$

γ) Προσδιορισμός NO₃⁻

Το πρωτόκολλο ανάλυσης του εδάφους αναφέρεται στην παράγραφο 5.5.2.3.

δ) Προσδιορισμός NH₄⁺

Το πρωτόκολλο ανάλυσης του εδάφους αναφέρεται στην παράγραφο 5.5.2.3.

ε) Προσδιορισμός ολικού αζώτου

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος γίνεται με τη μέθοδο Kjeldahl.

1) Προετοιμασία δείγματος:

Τα δείγματα εδάφους αεροξηραίνονται, περνώνται από κόσκινο 2 mm και στη συνέχεια τοποθετούνται στον κλίβανο στους 105 °C.

Από το ξηρό βάρος που απομένει, ζυγίζονται 5 gr και τοποθετούνται στους σωλήνες χώνευσης.

2) Αντιδραστήρια χώνευσης:

Σε κάθε σωλήνα προστίθενται 7 gr K₂SO₄ και 2 ταμπλέτες των 3.5 gr K₂SO₄ με σελήνιο και 3-4 μπάλες βρασμού.

Στη συνέχεια προστίθενται 7 ml H₂SO₄ (ή 10-12 ml εάν το έδαφος είναι ασβεστώδες) και 5 ml H₂O₂ 35% .

3) Χώνευση:

Θέρμανση στους 420 °C για 30 min.

4) Ψύξη:

Οι σωλήνες χώνευσης αφήνονται να κρυώσουν μέχρι τη θερμοκρασία των 50-60°C.

5) Απόσταξη:

Στη μονάδα απόσταξης με ατμό, τοποθετείται η φιάλη συλλογής Erlenmeyer η οποία περιέχει 25 ml HBO₃ 4% .

Στη μονάδα απόσταξης με ατμό, τοποθετείται ο σωλήνας χώνευσης που περιέχει το δείγμα.

Η διαδικασία της απόσταξης γίνεται με την τροφοδότηση της συσκευής με 50 ml απεσταγμένου νερού και 50 ml NaOH 30% .

6) Ογκομέτρηση:

Στο απόσταγμα προστίθενται 10 σταγόνες δείκτη και τιτλοδοτούνται με HCl 0.2 N.



(1ml HCl 0.2 N = 2.803 mg N-NH₄)

στ) Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός του εδαφικού pH έγινε με μέτρηση με πεχάμετρο σε αιώρημα έδαφος : νερό 1 : 2,5 .

ζ) Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Ο προσδιορισμός της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας έγινε με μέτρηση με αγωγιμόμετρο σε εκχύλισμα εδάφους / νερό 1 : 5 .

5.5.3 Πειράματα για τους παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση των NO₃⁻ στα φυλλώδη λαχανικά.

5.5.3.1 Φωτισμός

Σχεδιασμός καλλιέργειας μαρουλιού και σπανακιού στο θερμοκήπιο με διαφορετικά επίπεδα σκίασης (0% - 25% - 50% & 75%) σε ανοιχτό υδροπονικό σύστημα παροχής θρεπτικού διαλύματος σε περλίτη. Στόχος του πειράματος η συστηματική μελέτη και απόδειξη της αντίστροφης σχέσης της έντασης του φωτός με τη συσσώρευση νιτρικών ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Το πείραμα ολοκληρώθηκε με δύο επαναλήψεις:

α) 10 Νοεμβρίου- 28 Δεκεμβρίου 2006

β) 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007

Για την πραγματοποίηση του πειράματος εφαρμόστηκαν τέσσερις μεταχειρίσεις:

α) χωρίς φωτοσκίαση 0%

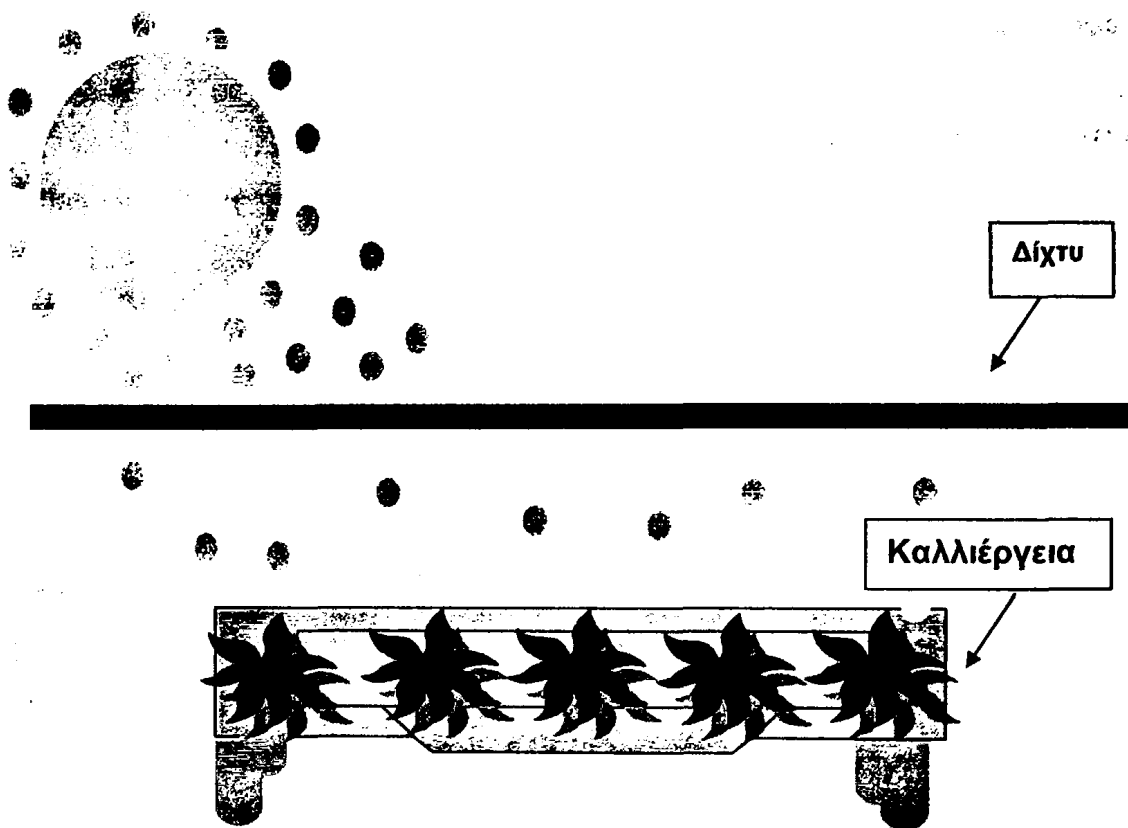
β) με δίχτυ φωτοσκίασης ~25%

γ) με δίχτυ φωτοσκίασης ~50%

δ) με δίχτυ φωτοσκίασης ~75%

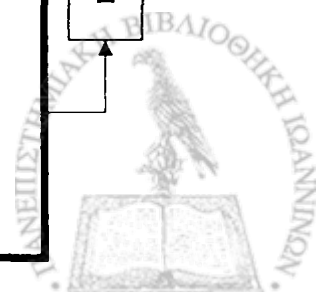
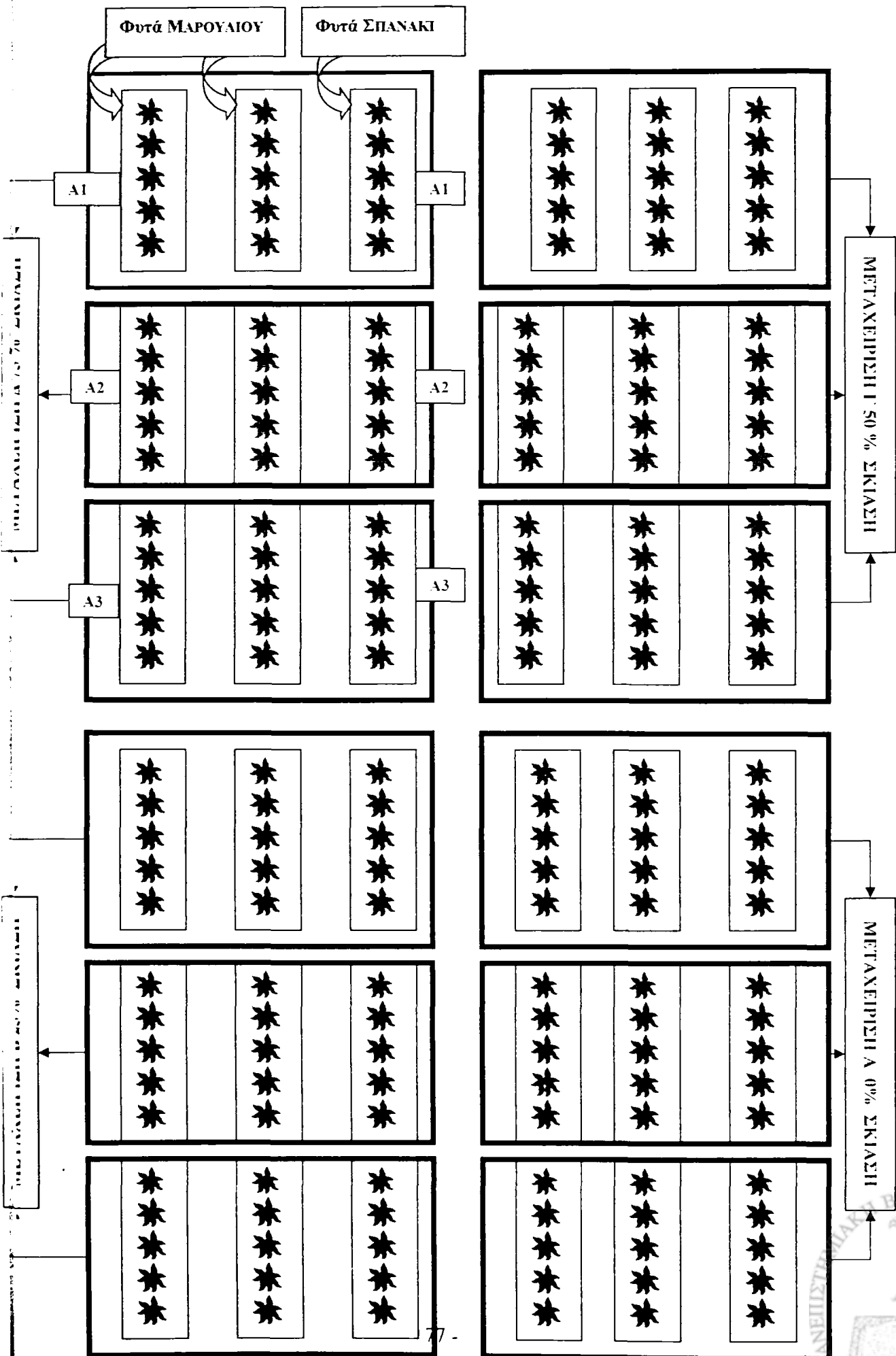
Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται η διάταξη της καλλιέργειας μαρουλιού και σπανακιού και πως επιτυγχάνονται οι διαφορετικές μεταχειρίσεις της φωτοσκίασης χρησιμοποιώντας δίχτυα διαφορετικής πυκνότητας. Στο σχήμα 2, το ποσοστό της φωτοσκίασης αποδίδεται με διαφορετικό χρώμα στο φόντο. Όσο μεγαλύτερη η σκίαση, τόσο σκουρότερο το φόντο.





Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση πειράματος φωτοσκίασης





Το ποσοστό της φωτοσκίασης επαληθεύτηκε με μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με το όργανο LCI του οποίου τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στην παράγραφο 5.2.9 .

Κάθε μεταχείριση είχε 45 φυτά (30 μαρούλια και 15 σπανάκια).

Ανά πέντε ημέρες γινόταν μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και έλεγχος των φυσιολογικών παραμέτρων του φυτού (φωτοσύνθεση, διαπνοή, στοματική αγωγιμότητα) με το ειδικό όργανο LCI.

Στο τέλος της κάθε καλλιέργειας είχαν καταναλωθεί 1200 lt θρεπτικού διαλύματος και αναλύθηκαν 180 φυτά (120 μαρούλια και 60 σπανάκια).

Τα πρωτόκολλα ανάλυσης των φυτών αναφέρονται στην παράγραφο 5.5.1.2 .



5.4. Πειράματα στο εργαστήριο

5.4.1 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος -βάσεως χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί η ικανότητα προσρόφησης πρωτονίων από την επιφάνεια των υλικών.

α) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

12.5 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ διαλύθηκε σ' ένα δειγματολήπτη τιτλοδότησης που περιέχει 12.5 ml νερό (milli-Q) για να παραχθεί μια συγκέντρωση $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 g/L, σε pH= 9.3 ± 0.1 .

Στο διάλυμα το οποίο βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση διαβιβάστηκε αέριο άζωτο (N_2 καθαρότητας 99.999%) για 30 min πριν από την έναρξη της τιτλοδότησης ενώ το δείγμα διαιρέθηκε σε δύο ίσα τμήματα δηλαδή ένα για βασική και ένα για τιτλοδότηση οξέος αντίστοιχα ^{134,135,136}. Η βασική τιτλοδότηση έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη NaOH συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.3 έως 11.0, ενώ η τιτλοδότηση οξέος έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη HNO_3 συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.3 έως 3.9.

β) SiO_2

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για τη σίλικα. Συγκεκριμένα, η βασική τιτλοδότηση έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη NaOH συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.20 έως 10.90, ενώ η τιτλοδότηση οξέος έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη HNO_3 συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.20 έως 2.80.

γ) Περλίτης

1) Διογκωμένος περλίτης

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το διογκωμένο περλίτη. Συγκεκριμένα, η βασική τιτλοδότηση έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη NaOH συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.10 έως 10.80, ενώ η τιτλοδότηση οξέος έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη HNO_3 συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.10 έως 2.98.

2) Μη διογκωμένος περλίτης

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το μη διογκωμένο περλίτη. Συγκεκριμένα, η βασική τιτλοδότηση έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη NaOH συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.80 έως 11.00, ενώ η τιτλοδότηση οξέος έγινε χρησιμοποιώντας τιτλοδότη HNO_3 συγκέντρωσης 12 mM από pH 9.80 έως 2.94.



5.4.2 Τιτλοδότηση μάζας

Η μέθοδος τιτλοδότησης μάζας χρησιμοποιήθηκε για να καθορίσει το σημείο μηδενικού φορτίου των πρωτονίων (PZC) της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, της SiO_2 και του περλίτη¹³⁷.

α) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ποσότητα 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ προστέθηκαν σε 10 ml νερό (milli-Q) που έχει ένα pH μεταξύ των τιμών 6.43 και 9.6. Το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με NaOH/HNO₃. Μετά από κάθε προσθήκη 20 mg σκόνης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετρήθηκε το pH του διαλύματος. Στο διάλυμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης διαβιβαζόταν συνεχώς αέριο άζωτο ενώ αναδευόταν. Όταν επιτεύχθηκε η ισορροπία (χρόνος ισορροπίας περίπου 15 min) ένα νέο ποσό $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ προστέθηκε. Αυτή η διαδικασία συνεχίστηκε μέχρι το σημείο όπου οι περαιτέρω προσθήκες $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ δεν άλλαζαν pH του διαλύματος¹³⁷. Αυτή η τιμή pH έχει αποδειχθεί ότι είναι μια καλή προσέγγιση του (PZC) των οξειδίων.

β) SiO_2

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για τη σίλικα σε τιμές pH από 5.34 έως 7.66 .

γ) Περλίτης

1) Διογκωμένος περλίτης

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το μίγμα σε τιμές pH από 6.07 έως 7.20 .

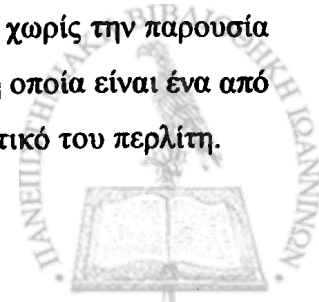
2) Μη διογκωμένος περλίτης

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το μη- διογκωμένο περλίτη σε τιμές pH από 4.66 έως 10.22 .

5.4.3 Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης σχεδιάστηκαν σε θερμοκρασία από 24 έως 26 °C με διάλυση του εκάστοτε υλικού σε συγκέντρωση 1 g/L. Πολλές σειρές πειραμάτων προσρόφησης Cd²⁺ εκτελέστηκαν σε υλικά όπως η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η SiO_2 και ο περλίτης (διογκωμένος και μη- διογκωμένος) παρουσία ηλεκτρολυτών (KNO₃, MgSO₄, Mg(NO₃)₂) σε εύρος συγκέντρωσης από 10⁻⁶ έως 10⁻³ M.

Πριν προχωρήσουν τα πειράματα προσρόφησης μετάλλων στα τριαδικά συστήματα, έγιναν κάποια δοκιμαστικά πειράματα για να ελεγχθεί το προφίλ προσρόφησης του μετάλλου στο υλικό χωρίς την παρουσία ιοντικής ισχύος, καθώς επίσης το προφίλ προσρόφησης των ίδιων των ιόντων στο υλικό, χωρίς την παρουσία του μετάλλου. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία είναι ένα από τα καλύτερα χαρακτηρισμένα οξείδια και αποτελεί βασικό συστατικό του περλίτη.



α) Μέταλλο και οξύδιο

Για τα πειράματα προσρόφησης Cd^{2+} σε $\gamma-Al_2O_3$ χρησιμοποιήθηκε stock 0.5 mM $Cd(NO_3)_2$. Για τη διατήρηση του pH στις επιθυμητές τιμές χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα buffer MES-HEPES τα οποία είχαν ρυθμιστεί σε ξεχωριστές φιάλες με μικρές ποσότητες NaOH (0.1 N) σε τιμές 4.5 έως 8.5 .

Για τα pH-edge πειράματα, σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται 20 mg $\gamma-Al_2O_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα σε pH 4.5 έως 8.5 και 20 μM $Cd(NO_3)_2$.

Για τις ισόθερμες προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε pH 6.5, σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται 20 mg $\gamma-Al_2O_3$, 20 ml buffer και συγκεντρώσεις Cd^{2+} από 0.1 έως 20 μM . Σε κάθε πείραμα, μετά την προσθήκη του μετάλλου, το διάλυμα υποβαλλόταν σε συνεχή ανάδευση κατά την επώαση για 2 ώρες μέχρι να ισορροπήσει. Το pH του κάθε διαλύματος μετρούνταν πριν και μετά την επώαση και η απόκλισή του ήταν μικρότερη από 0.1 μονάδες. Στο τέλος, κάθε διάλυμα φυγοκεντρούνταν και το υπερκείμενο αναλυόταν ως προς τα μέταλλα.

β) Ανιόν και οξύδιο

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την προσρόφηση των ιόντων στη $\gamma-Al_2O_3$.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν stock 100 mM KNO_3 , 100 mM $MgSO_4$, 100 mM $Mg(NO_3)_2$.

Για τα pH-edge πειράματα, σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται 20 mg $\gamma-Al_2O_3$, 20 ml buffer σε εύρος τιμών 4.5 έως 8.5 και 484 μM KNO_3 , ή $MgSO_4$, ή $Mg(NO_3)_2$.

Για τις ισόθερμες προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε pH 6.5, σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται 20 mg $\gamma-Al_2O_3$, 20 ml buffer και συγκεντρώσεις KNO_3 , ή $MgSO_4$, ή $Mg(NO_3)_2$ των 5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm.

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τα δοκιμαστικά πειράματα διακρίναμε δύο πρωτόκολλα:

α) προσρόφηση μετάλλου στις χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη π.χ micromolar (10^{-6} M). Αυτά τα στοιχεία αναλύονται με μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης (Surface Complexation Model) και

β) προσρόφηση μετάλλου στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη π.χ millimolar (10^{-3} M). Τα στοιχεία SCM δείχνουν ότι ο ηλεκτρολύτης τροποποιεί τις θέσεις επιφανειακού φορτίου του υλικού.



A) Πειράματα προσρόφησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη

1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Για τα πειράματα συναρτήσεως του pH, προστίθενται σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται i) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 484 μM KNO_3 , ii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 484 μM MgSO_4 , iii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Οι ισόθερμες προσρόφησης έγιναν σε pH 6.5, με 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, παρουσία $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ σε συγκεντρώσεις από 0.1 έως 20 μM .

Για τις ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται i) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 484 μM KNO_3 , ii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 484 μM MgSO_4 , iii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2) SiO_2

Η ίδια διαδικασία με τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ακολουθήθηκε και για την εξέταση της προσρόφησης Cd^{2+} παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε SiO_2 .

γ) Περλίτη

Η ίδια με τις ανωτέρω διαδικασίες ακολουθήθηκε και για την εξέταση της προσρόφησης Cd^{2+} παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε διογκωμένο και μη- διογκωμένο περλίτη.

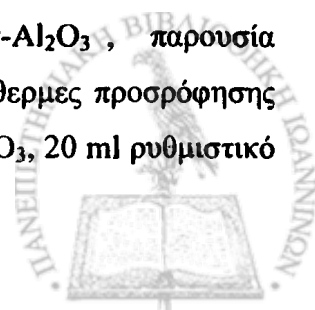
B) Πειράματα προσρόφησης σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη

1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Για τα πειράματα συναρτήσεως του pH, προστίθενται σε γυάλινες φιάλες των 20 ml i) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 45 mM KNO_3 , ii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 45 mM MgSO_4 , iii) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 20 μM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Η επιλογή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στα 45 mM έγινε μετά από εκτενή εξέταση των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύος, επειδή είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στην οποία κάνουν την εμφάνισή τους τα παρεμποδιστικά φαινόμενα.

Οι ισόθερμες προσρόφησης έγιναν σε pH 6.5, με 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, παρουσία $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ σε συγκεντρώσεις από 0.1 έως 20 μM . Για τις ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} σε γυάλινες φιάλες των 20 ml προστίθενται i) 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20 ml ρυθμιστικό



διάλυμα, 45 mM KNO₃ , ii) 20 mg γ-Al₂O₃, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 45 mM MgSO₄, iii) 20 mg γ-Al₂O₃, 20 ml ρυθμιστικό διάλυμα, 45 mM Mg(NO₃)₂. Η τιμή 6.5 του pH επιλέχθηκε, μετά από εκτενή εξέταση των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύος, επειδή σε αυτήν την περιοχή παρατηρούνται καλύτερα τα συνεργιστικά φαινόμενα.

2) SiO₂

Η ίδια διαδικασία με τη γ-Al₂O₃ ακολουθήθηκε και για την εξέταση της προσρόφησης Cd²⁺ παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε SiO₂.

γ) περλίτη

Η ίδια με τις ανωτέρω διαδικασίες ακολουθήθηκε και για την εξέταση της προσρόφησης Cd²⁺ παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη σε διογκωμένο και μη- διογκωμένο περλίτη.

Σε όλες τις περιπτώσεις το pH του κάθε διαλύματος μετρούνταν πριν και μετά την επώαση και η απόκλισή του ήταν μικρότερη από 0.1 μονάδες. Στο τέλος, κάθε διάλυμα φυγοκεντρούνταν και το υπερκείμενο αναλύοταν ως προς τα μέταλλα (με ASV) και τα ιόντα (με IC).

5.5 Ο ρόλος της Ιοντικής Ισχύος.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων με ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, θεωρήθηκε σκόπιμη η μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών τύπων ηλεκτρολυτών όχι απλά με τις ίδιες συγκεντρώσεις, αλλά με την ίδια Ιοντική Ισχύ, μέσα από μία σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων.

Για το λόγο αυτό, μετά από δοκιμές, επιλέχθηκε μία σχετικά υψηλή τιμή Ιοντικής Ισχύος στα 180 mM. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα χιλιοισοδύναμα (milli-Equivalents) της συγκέντρωσης του κάθε ηλεκτρολύτη με τον τύπο της ιοντικής ισχύος διαλύματος απλού άλατος¹³⁸:

$$I = k \frac{m}{m^\theta} \quad (5.4)$$

Όπου k είναι ένας αριθμός που εξαρτάται από τα σθένη των ιόντων. Ο ορισμός (Εξ. 5.4) επιτρέπει το σχηματισμό του ακόλουθου Πίνακα 5.8 με τις τιμές του k.



Πίνακας 5.8. Πίνακας τιμών k .

K	X ⁻	X ²⁻	X ³⁻	X ⁴⁻
M ⁺	1	3	6	10
M ²⁺	3	4	15	12
M ³⁺	6	15	9	42
M ⁴⁺	10	12	42	16

Συνεπώς, για τους ηλεκτρολύτες KNO₃, Mg(NO₃)₂, MgSO₄ προκύπτει πως η Ιοντική τους Ισχύς, είναι:

α) Για το άλας KNO₃: τύπου (M⁺ X⁻), η Ιοντική Ισχύς είναι ίση με

$$I = 1 \frac{m}{m \theta} \text{ (αδιάστατη) για γραμμομοριακότητα } m.$$

Άρα, για συγκέντρωση 180 mM, η Ιοντική Ισχύς θα είναι 180 meq.

β) Για το άλας Mg(NO₃)₂: τύπου (M²⁺ X₂⁻), η Ιοντική Ισχύς είναι ίση με

$$I = 3 \frac{m}{m \theta} \text{ (αδιάστατη) για γραμμομοριακότητα } m.$$

Άρα, για συγκέντρωση 60 mM, η Ιοντική Ισχύς θα είναι 180 meq.

γ) Για το άλας MgSO₄: τύπου (M₂²⁺ X₂²⁻), η Ιοντική Ισχύς είναι ίση με

$$I = 4 \frac{m}{m \theta} \text{ (αδιάστατη) για γραμμομοριακότητα } m.$$

Άρα, για συγκέντρωση 45 mM, η Ιοντική Ισχύς θα είναι 180 meq.



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Α. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**Συστηματικός έλεγχος της συγκέντρωσης
νιτρικών ιόντων στο περιβάλλον του νομού
Αιτωλοακαρνανίας**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ

6.1 Γενικά

Στο 6^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συστηματικού ελέγχου της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας.

Ο συστηματικός έλεγχος γινόταν στο νερό, το έδαφος και τα φυλλώδη λαχανικά του νομού Αιτωλοακαρνανίας, ανά δύο μήνες από το Δεκέμβριο του 2005 έως το Δεκέμβριο του 2007.

Τα δείγματα νερού ήταν επιφανειακά (δίκτυα ύδρευσης, λίμνες, ποτάμια) και υπόγεια (γεωτρήσεις).

Τα δείγματα των φυλλωδών λαχανικών (μαρούλι, σπανάκι) συλλέγονταν από αγροκτήματα βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας σε όλη την έκταση του νομού.

Τα δείγματα εδάφους που αναλύθηκαν αποτελούσαν το υπόστρωμα για την καλλιέργεια των παραπάνω φυλλωδών λαχανικών.

Προκειμένου να σχηματιστεί μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη δέσμευση και την κίνηση των NO_3^- στο έδαφος –και τη συσσώρευσή τους στα φυτά– ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας (βιολογική ή συμβατική), επιλέχθηκαν αγροκτήματα με παρόμοια εδαφολογικά χαρακτηριστικά.

6.2 Συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα ύδατα του νομού Αιτωλοακαρνανίας

6.2.1 Επιφανειακά Ύδατα

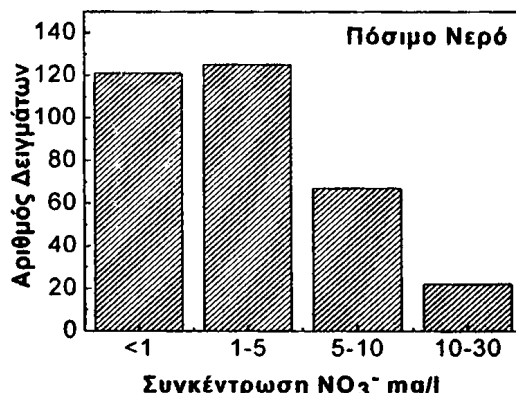
6.2.1.1 Πόσιμο νερό

Τα δείγματα που αφορούσαν την ανάλυση του πόσιμου νερού σε NO_3^- , συλλέχθηκαν από όλα τα δίκτυα ύδρευσης του νομού Αιτωλοακαρνανίας.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στο πόσιμο νερό ανιχνεύθηκαν με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας και παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.



Ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκαν ήταν 340 και οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν κυμάνθηκαν από 0.2 έως 30 mg/l. Στο 36% των δειγμάτων (122 δείγματα) οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ήταν <0.5 mg/l έως 1 mg/l με μέσο όρο 0.5 mg/l, ενώ στο 37% (126 δείγματα) οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 1 έως 5 mg/l με μέσο όρο 2.1 mg/l.



Σχήμα 1. Επιφανειακά ύδατα. Δίκτυο πόσιμου νερού.

Ποσοστό 22% (75 δείγματα) επί των δειγμάτων έδειξε συγκεντρώσεις NO_3^- από 5 έως 10 mg/l με μέσο όρο 6.4 mg/l, ενώ μόλις στο 5% (17 δείγματα) ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις NO_3^- από 10 έως 30 mg/l με μέσο όρο 15.5 mg/l. Αυτό που διαπιστώθηκε ήταν ότι όλες οι τιμές ήταν μέσα στα όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε.

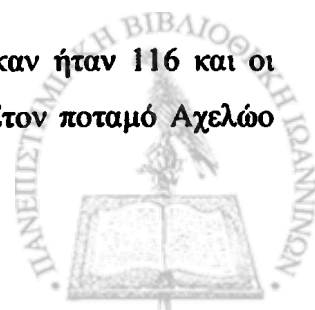
6.2.1.2 Νερό ποταμών

Για τον έλεγχο της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στα νερά των ποταμών του νομού Αιτωλοακαρνανίας, συλλέχθηκαν δείγματα από πέντε σημεία του ποταμού Αχελώου λόγω της μεγάλης του έκτασης στο νομό και από ένα σημείο του ποταμού Ευήνου προκειμένου να είναι αντιπροσωπευτικά τα δείγματα.

Οι ακριβείς συντεταγμένες των σημείων δειματοληψίας δηλώνονται στον Πίνακα 6.1.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) οι οποίες ανιχνεύθηκαν στο νερό των ποταμών με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Στον Πίνακα 6.2 παρατίθεται η στατιστική επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα.

Ο αριθμός των δειγμάτων ποτάμιων υδάτων που αναλύθηκαν ήταν 116 και οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 0.2 έως 2.5 mg/l. Στον ποταμό Αχελώο



υπήρχαν πέντε σημεία δειγματοληψίας και οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 0.2 έως 2.3 mg/l. Στον ποταμό Εύηνο υπήρχε ένα σημείο δειγματοληψίας και οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 0.5 έως 2.5 mg/l. Οι υψηλότερες τιμές ανιχνεύθηκαν κατά την Άνοιξη και το Φθινόπωρο οπότε γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων στις καλλιέργειες.

Πίνακας 6.1. Συγκέντρωση NO_3^- -N mg/l στο νερό ποταμών στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Περίοδος δειγματοληψίας 2005-2007.

Ποταμοί	Σημείο δειγματοληψίας		Εποχιακή διακύμανση			
			Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας
Αχελώος	39 ⁰ 06'02,49''B	Ελάχ.	0.50	δ.α.	0.25	0.20
	21 ⁰ 26'02.22''A	Μέγ.	0.82	0.43	0.60	0.50
		Μ.Ο	0.65	0.25	0.42	0.32
2	38 ⁰ 42'47.69''B	Ελάχ.	0.60	δ.α.	0.30	0.25
	21 ⁰ 20'21.86''A	Μέγ.	1.25	0.56	0.56	0.50
		Μ.Ο	0.85	0.47	0.45	0.40
3	38 ⁰ 40'14.47''B	Ελάχ.	0.60	δ.α.	0.31	0.27
	21 ⁰ 20'23.16''A	Μέγ.	1.20	0.51	0.48	0.50
		Μ.Ο	0.80	0.40	0.44	0.40
4	38 ⁰ 28'50.07''B	Ελάχ.	0.90	0.60	0.83	0.40
	21 ⁰ 15'38.17''A	Μέγ.	2.30	0.93	1.50	0.85
		Μ.Ο	1.90	0.82	1.20	0.81
5	38 ⁰ 21'13.00''B	Ελάχ.	0.95	0.65	0.71	0.42
	21 ⁰ 06'33.22''A	Μέγ.	1.90	0.96	1.34	0.90
		Μ.Ο	1.60	0.85	1.22	0.83
Εύηνος	38 ⁰ 27'07.18''B	Ελάχ.	1.70	0.80	0.90	0.50
	21 ⁰ 42'04.53''A	Μέγ.	2.50	0.96	1.60	1.10
		Μ.Ο	2.10	0.85	1.40	0.90

Πίνακας 6.2. Σύγκριση της συγκέντρωσης NO_3^- mg/l στο νερό ποταμών σύμφωνα με την εποχιακή διακύμανση. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης mg NO_3^- /l. Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- mg/l (Ποταμοί n=6) δίνονται με το αντίστοιχο στατιστικό σφάλμα. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές με $p < 0.05$ σημειώνονται με διαφορετικά πεζά γράμματα (Duncan's test).

Εποχιακή διακύμανση /νερό ποταμών	Συγκέντρωση NO_3^- mg/l
Καλοκαίρι	0.61±0.11 ^α
Χειμώνας	0.61±0.11 ^α
Φθινόπωρο	0.85±0.19 ^{α,β}
Άνοιξη	1.32±0.26 ^β

*α,β: υποδηλώνουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με την εποχιακή διακύμανση.



6.2.1.3 Νερό λιμνών

Για τον έλεγχο των NO_3^- στο νερό των λιμνών του νομού Αιτωλοακαρνανίας, συλλέχθηκαν δείγματα από διάφορες λίμνες όπως η Τριχωνίδα, η Λυσιμαχία, η Αμβρακία, καθώς και η λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού.

Οι ακριβείς συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας δηλώνονται στον Πίνακα 6.3.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) οι οποίες ανιχνεύθηκαν στο νερό των λιμνών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3, ενώ στον Πίνακα 6.4 παρατίθεται η στατιστική επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα.

Πίνακας 6.3. Συγκέντρωση NO_3^- -N mg/l στο νερό λιμνών στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Περίοδος δειγματοληψίας 2005-2007.

	Σημείο δειγματοληψίας		Εποχιακή διακύμανση			
			Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας
Λίμνες Τριχωνίδα	38°36'00.33''B 21°34'17.43''A	Ελάχ.	0.40	0.40	0.50	0.40
		Μέγ.	2.00	0.50	0.70	0.80
		Μ.Ο	1.13	0.47	0.60	0.57
Λυσιμαχία	38°32'27.39''B 21°23'16.93''A	Ελάχ.	0.50	0.40	0.40	0.20
		Μέγ.	1.00	0.5	0.60	0.60
		Μ.Ο	0.77	0.47	0.52	0.43
Αμβρακία	38°45'58.20''B 21°11'41.23''A	Ελάχ.	0.55	0.40	0.30	0.50
		Μέγ.	0.90	0.50	0.60	0.80
		Μ.Ο	0.64	0.45	0.43	0.63
Λιμνοθάλασσα Αιτωλικό	38°26'14.94''B 21°21'28.47''A	Ελάχ.	0.42	0.40	0.40	0.35
		Μέγ.	0.42	0.40	0.40	0.35
		Μ.Ο	0.80	0.70	0.60	0.50

Πίνακας 6.4. Σύγκριση της συγκέντρωσης NO_3^- mg/l στο νερό λιμνών σύμφωνα με την εποχιακή διακύμανση. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης mg NO_3^- /l. Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- mg/l (Λίμνες n=3) δίνονται με το αντίστοιχο στατιστικό σφάλμα. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές με $p < 0.05$ σημειώνονται με διαφορετικά πεζά γράμματα (Duncan's test).

Εποχιακή διακύμανση /νερό λιμνών	Συγκέντρωση NO_3^- mg/l
Καλοκαίρι	0.46±0.25 ^α
Χειμώνας	0.54±0.01 ^α
Φθινόπωρο	0.52±0.08 ^α
Άνοιξη	0,85±0.10 ^β

*α,β: υποδηλώνουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με την εποχιακή διακύμανση.



Ο αριθμός των δειγμάτων από λιμναία ύδατα που αναλύθηκαν ήταν 59 και οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 0.4 έως 2.0 mg/l, ενώ η ψηλότερη συγκέντρωση ανιχνεύθηκε στη λίμνη Τριγωνίδα κατά τη διάρκεια της άνοιξης. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- προσδιορίστηκαν και στη λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού και κυμάνθηκαν από 0.35 έως 0.80 mg/l.

Ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων επιφανειακού ύδατος που αναλύθηκαν ήταν 515. Στο 49% των δειγμάτων οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ήταν μικρότερες των 0.5 και 1 mg/l, ενώ στο 34% εξ' αυτών οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμάνθηκαν από 1 έως 5 mg/l. Μόνο στο 17% των δειγμάτων ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις NO_3^- έως και 30 mg/l στα δίκτυα του πόσιμου νερού.

6.2.2 Υπόγεια ύδατα

Για την ανάλυση των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων σε NO_3^- , συλλέχθηκαν δείγματα από γεωτρήσεις για την άρδευση βιολογικών και συμβατικών καλλιεργειών.

Τα δείγματα από τις γεωτρήσεις συλλέχθηκαν από τα ίδια σημεία συλλογής φυλλωδών λαχανικών και εδάφους. Οι ακριβείς συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας φαίνονται στον Πίνακα 6.5.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- οι οποίες ανιχνεύθηκαν στα υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5, ενώ στον Πίνακα 6.6 παρατίθεται η στατιστική επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα.

Πίνακας 6.5. Συγκέντρωση NO_3^- -N mg/l στο νερό υπόγειων υδροφόρων οριζόντων στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Περίοδος δειγματοληψίας 2005-2007.

Σημείο δειγματοληψίας	Εποχιακή διακύμανση					
	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας		
Οργανικές φάρμες Οργανικές φάρμες 1	38°23'Β	Ελάχ.	23	21	23	21
	21°29'Α	Μέγ.	29	23	27	26
		Μ.Ο	25	22	24	24
Οργανικές φάρμες 2	38°24'Β	Ελάχ.	17	16	12	11
	21°53'Α	Μέγ.	20	19	15	15
		Μ.Ο	19	18	13	12
Οργανικές φάρμες 3	38°45'Β	Ελάχ.	25	18	21	26
	21°26'Α	Μέγ.	32	27	30	43
		Μ.Ο	28	23	25	29



Κοσμά Χαρίκλεια

Οργανικές φάρμες 4	38°41'Β	Ελάχ.	12	11	10	9
	21°28'Α	Μέγ.	14	13	11	11
		Μ.Ο	11	11.5	10.3	10
Οργανικές φάρμες 5	38°36'Β	Ελάχ.	15	12	11	12
	21°25'Α	Μέγ.	16	14	13	12.8
		Μ.Ο	15.5	13	12	12.4
Οργανικές φάρμες 6	38°25'Β	Ελάχ.	17	15	11	10
	21°20'Α	Μέγ.	19	16	13	11
		Μ.Ο	18	15.5	11.6	10.4
Οργανικές φάρμες 7	38°22'Β	Ελάχ.	4	2	2	2
	21°27'Α	Μέγ.	5	3	4	3.5
		Μ.Ο	4.5	2.3	3	2.7
Συμβατικές φάρμες Συμβατικές φάρμες 1	38°22'Β	Ελάχ.	16	10	13	13
	21°27'Α	Μέγ.	21	12	19	16
		Μ.Ο	18	11	16	14
Συμβατικές φάρμες 2	38°36'Β	Ελάχ.	19	12	14	15
	21°23'Α	Μέγ.	22	14	16	17
		Μ.Ο	20	13	15	16
Συμβατικές φάρμες 3	38°36'Β	Ελάχ.	37	18	27	26
	21°26'Α	Μέγ.	43	26	32	30
		Μ.Ο	41	23	30	28
Συμβατικές φάρμες 4	38°22'Β	Ελάχ.	6	4	4	4
	21°32'Α	Μέγ.	9	6	6	5
		Μ.Ο	8	5	5	4.5
Συμβατικές φάρμες 5	38°24'Β	Ελάχ.	22	19	20	18
	21°15'Α	Μέγ.	28	21	23	19
		Μ.Ο	25	20	21	18.4
Συμβατικές φάρμες 6	38°25'Β	Ελάχ.	40	38	35	30
	21°19'Α	Μέγ.	48	39	36	35
		Μ.Ο	45	38.5	35.3	33
Συμβατικές φάρμες 7	38°30'Β	Ελάχ.	5	4	5	4.4
	21°37'Α	Μέγ.	9	5	5.5	5.2
		Μ.Ο	7	4.4	5.1	4.7
Συμβατικές φάρμες 8	38°39'Β	Ελάχ.	15	14	13	12
	21°21'Α	Μέγ.	18	15	19	14
		Μ.Ο	16	14.3	15	12.8
Συμβατικές φάρμες 9	38°35'Β	Ελάχ.	22	21	23	20
	21°29'Α	Μέγ.	28	25	26	23
		Μ.Ο	26	23	25	21
Συμβατικές φάρμες 10	38°55'Β	Ελάχ.	35	33	35	34
	21°10'Α	Μέγ.	44	37	39	37
		Μ.Ο	39	35	38	36



Πίνακας 6.6. Σύγκριση της συγκέντρωσης NO_3^- mg/l στο νερό υπόγειων υδροφόρων οριζόντων σύμφωνα με την εποχιακή διακύμανση. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης mg NO_3^- /l. Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- mg/l (Οργανικές φάρμες n=7, Συμβατικές φάρμες n=10) δίνονται με το αντίστοιχο στατιστικό σφάλμα. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές με $p < 0.05$ σημειώνονται με διαφορετικά πεζά γράμματα (Duncan's test).

Εποχιακή διακύμανση /τύπος δείγματος	Υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες	Συγκέντρωση NO_3^- mg/l
Οργανικό Φθινόπωρο		14.13±2.95 ^a
Οργανικό Χειμώνας		14.36±3.41 ^a
Οργανικό Καλοκαίρι		15.04±2.67 ^a
Οργανικό Άνοιξη		17.28±3.02 ^a
Συμβατικό Καλοκαίρι		18.72±3.65 ^a
Συμβατικό Χειμώνας		18.84±3.43 ^a
Συμβατικό Φθινόπωρο		20.54±3.64 ^a
Συμβατικό Άνοιξη		24.50±4.24 ^a

*α: υποδηλώνει τις στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με την εποχιακή διακύμανση και τη μεταχείριση.

Όλα τα δείγματα υπόγειων υδάτων που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις για την άρδευση 7 βιολογικών και 10 συμβατικών καλλιεργειών, αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των NO_3^- ιόντων (Πίνακας 6.5). Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα της βιολογικής καλλιέργειας κυμαίνονταν από 2 έως 43 mg/l, ενώ στα δείγματα που συλλέχθηκαν από συμβατικές καλλιέργειες οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ήταν ελαφρώς αυξημένες, 4 έως 48 mg/l. Και στα δύο είδη δειγμάτων, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου που γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων.

Παρόλο που δε διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων (Πίνακας 6.6), παρατηρείται πως τα δείγματα νερού από γεωτρήσεις συμβατικών καλλιεργειών έχουν πάντα ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων από ότι αυτά των βιολογικών. Αυτό αποδίδεται στο είδος και την ποσότητα του λιπάσματος που εφαρμόζονται σε αυτές τις καλλιέργειες.

Ωστόσο, όσον αφορά στο προφίλ των NO_3^- ιόντων στο υδάτινο δυναμικό του νομού Αιτωλοακαρνανίας, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν πολύ χαμηλές. Ακόμη και οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- που ανιχνεύονται σε ορισμένα δείγματα αποτελούν μεμονωμένες περιπτώσεις οι οποίες δεν είναι αντιπροσωπευτικές για το προφίλ των NO_3^- στο νομό.

Σε γενικές γραμμές τέτοια δείγματα εντοπίζονται σε σημεία έντονης γεωργικής δραστηριότητας ή επεξεργασίας αποβλήτων. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν

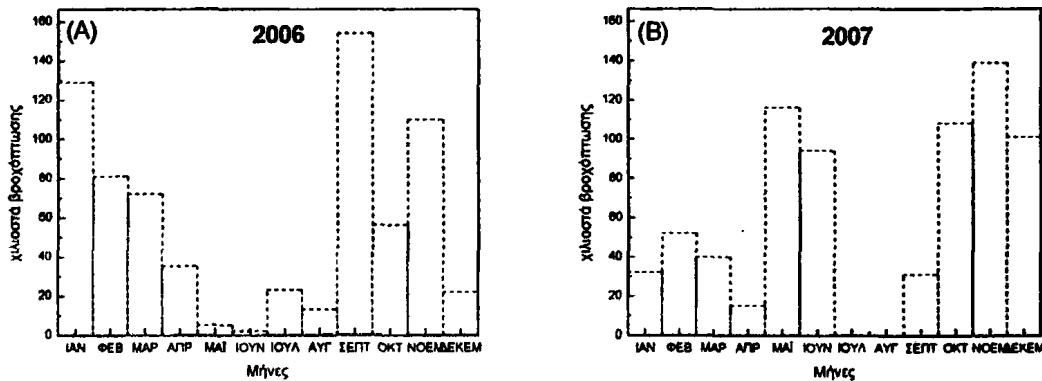


ανιχνεύθηκαν στον κύριο όγκο των υδάτινων ταμιευτήρων, αλλά σε σχετικά λιμνάζοντα νερά που τελικά κατέληγαν στους υδάτινους αποδέκτες.

Γενικά, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμαίνονταν μέσα στα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανθρώπινη υγεία.

Η παρατήρηση αυτού του φαινομένου σε μια καθαρά αγροτική περιοχή μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους:

α) Τα τελευταία χρόνια, και ειδικά μετά την παύση της καλλιέργειας του καπνού, έχει παρουσιαστεί μία κάμψη στη γεωργική δραστηριότητα. Επιπλέον, οι αγρότες τείνουν να αποκτήσουν αρτιότερη ενημέρωση γύρω από τις καλλιεργητικές τεχνικές κι έτσι παρατηρείται μία περισσότερο ορθολογική χρήση των λιπασμάτων.



Σχήμα 2. Μηνιαίο ύψος βροχόπτωσης (χιλιοστά) στο νομό Αιτωλοακαρνανίας κατά τα έτη (Α) 2006, (Β) 2007.

β) Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι ο νομός Αιτωλοακαρνανίας είναι ο μεγαλύτερος νομός της Ελλάδας σε υδατικό δυναμικό και ύψος βροχοπτώσεων (Σχήμα 2).

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη πως το NO_3^- ιόν είναι το πιο ευδιάλυτο στη φύση, ακόμη και οι μεμονωμένες περιπτώσεις νιτρορύπανσης που τυχόν εντοπίζονται σε ορισμένα σημεία όπως προαναφέρεται, εξαλείφονται λόγω της αραιώσης που υφίστανται.



6.3 Συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά του νομού Αιτωλοακαρνανίας

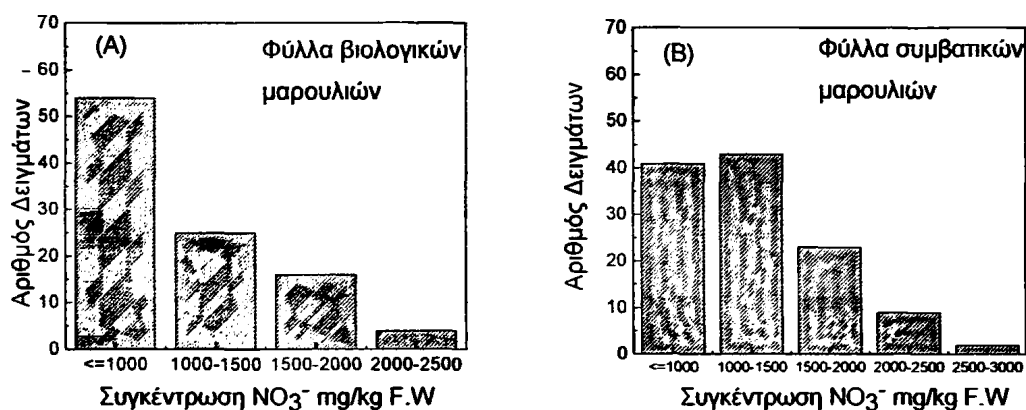
6.3.1 Μαρούλι

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- οι οποίες ανιχνεύθηκαν στα μαρούλια, τα οποία προέρχονται από αγροκτήματα βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας παρουσιάζονται στα Σχήματα 3Α, Β.

Ο αριθμός των δειγμάτων μαρουλιού που αναλύθηκαν ήταν 217, εκ των οποίων τα 99 προέρχονταν από βιολογικές και 118 από συμβατικές καλλιέργειες.

Βιολογικής καλλιέργειας

Στο Σχήμα 3Α, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- στα μαρούλια βιολογικής καλλιέργειας.



Σχήμα 3. Περιεκτικότητα μαρουλιού σε NO_3^- (Α) Μαρούλια από αγροκτήματα βιολογικής καλλιέργειας. (Β) Μαρούλια από αγροκτήματα συμβατικής καλλιέργειας.

Στο 96% των δειγμάτων που προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμαίνονταν από 750 έως 2000 mg/kg, ενώ μόνο το 4% των δειγμάτων παρουσίασε συγκεντρώσεις NO_3^- έως και 2500 mg/kg.

Συμβατικής καλλιέργειας

Στο Σχήμα 3Β, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- στα μαρούλια συμβατικής καλλιέργειας.

Όσον αφορά στα δείγματα που συλλέχθηκαν από συμβατικές καλλιέργειες, το 91% έδειξε συγκεντρώσεις NO_3^- από 750 έως 2000 mg/kg, ενώ 9% των δειγμάτων παρουσίασε συγκεντρώσεις από 2000 έως 3000 mg/kg.

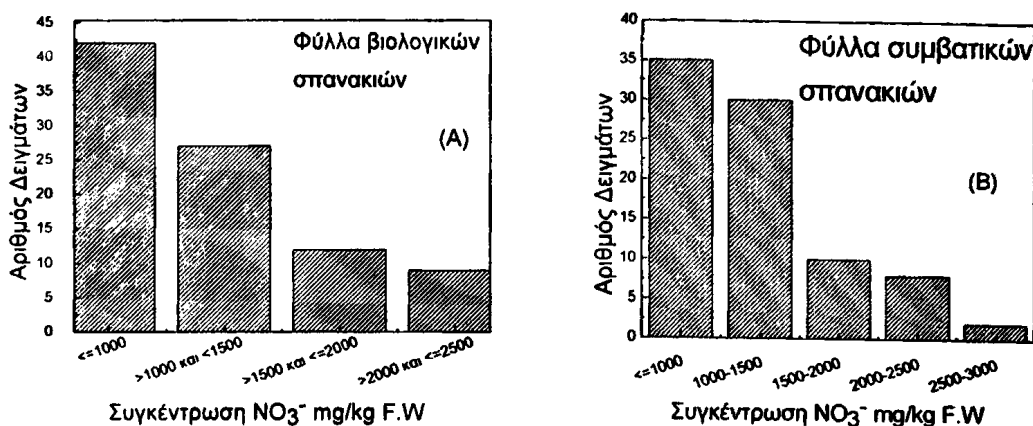
6.3.2 Σπανάκι

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- οι οποίες ανιχνεύθηκαν στα σπανάκια, τα οποία προέρχονται από αγροκτήματα βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας παρουσιάζονται στα Σχήματα 4Α, Β.

Μεταξύ των 175 δειγμάτων σπανακιού που αναλύθηκαν, τα 90 συλλέχθηκαν από βιολογικές και τα 85 από συμβατικές καλλιέργειες.

Βιολογικής καλλιέργειας

Στο Σχήμα 4Α, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- στα σπανάκια βιολογικής καλλιέργειας.



Σχήμα 4. Περιεκτικότητα σπανακιού σε NO_3^- (Α) Σπανάκια από αγροκτήματα βιολογικής καλλιέργειας. (Β) Σπανάκια από αγροκτήματα συμβατικής καλλιέργειας.

Στο 90% των δειγμάτων που προήλθαν από βιολογικές καλλιέργειες, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- κυμαίνονταν από 700 έως 2000 mg/kg. Στο υπόλοιπο 10%, υπήρξε μια ομοιόμορφη κατανομή του αριθμού των δειγμάτων των οποίων η περιεκτικότητα σε NO_3^- κυμάνθησαν από 2000 έως 2500 mg/kg.

Συμβατικής καλλιέργειας

Στο Σχήμα 4Β, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- στα σπανάκια συμβατικής καλλιέργειας.

Όσον αφορά στα δείγματα που συλλέχθηκαν από συμβατικές καλλιέργειες, το 80% έδειξε περιεκτικότητα σε NO_3^- από 750 έως 2000 mg/kg, ενώ μόνο το 20% παρουσίασε συγκεντρώσεις από 2000 έως 3000 mg/kg.

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των NO_3^- μεταξύ των μαρουλιών και των σπανακιών που καλλιεργήθηκαν με βιολογικό και συμβατικό τρόπο.



Συγκρίνοντας την περιεκτικότητα σε NO_3^- στο μαρούλι έναντι σπανάκι, είναι εμφανές ότι, στατιστικά, το σπανάκι τείνει να συσσωρεύει λιγότερα NO_3^- από το μαρούλι και με τους δύο τύπους καλλιέργειας.

6.4 Συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο έδαφος του νομού Αιτωλοακαρνανίας

Ο προσδιορισμός των NO_3^- ιόντων πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα εδάφους που αποτελούσαν το υπόστρωμα της καλλιέργειας των φυλλωδών λαχανικών (μαρούλι, σπανάκι) και που αναλύθηκαν προηγουμένως, από βιολογικές και συμβατικές καλλιέργειες (Πίνακας 6.7), ενώ στον Πίνακα 6.8 παρατίθεται η στατιστική επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα.

Πίνακας 6.7. Συγκέντρωση NO_3^- -N mg/kg στο έδαφος καλλιέργειας φυλλωδών λαχανικών (μαρούλι, σπανάκι) στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Περίοδος δειγματοληψίας 2005-2007.

		Εποχιακή διακύμανση				
Σημείο δειγματοληψίας		Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας	
Οργανικές φάρμες	38°23'Β	Ελάχ.	17	14	16	12
	21°29'Α	Μέγ.	21.4	16	20	15
		Μ.Ο	19.2	15.3	17.4	12.8
Οργανικές φάρμες 2	38°24'Β	Ελάχ.	8	6	7	5
	21°53'Α	Μέγ.	11	9	10	7
		Μ.Ο	10.1	7.7	8.4	5.9
Οργανικές φάρμες 3	38°45'Β	Ελάχ.	17	15	16	10
	21°26'Α	Μέγ.	20	18	19	12
		Μ.Ο	18.6	17.4	17.8	10.9
Οργανικές φάρμες 4	38°41'Β	Ελάχ.	24	18	21	11
	21°28'Α	Μέγ.	28	21	24	14
		Μ.Ο	26.7	19.1	22.3	12.4
Οργανικές φάρμες 5	38°36'Β	Ελάχ.	8	6	7.8	6
	21°25'Α	Μέγ.	9.6	7.8	8.3	6.9
		Μ.Ο	8.4	6.6	8.1	6.5
Οργανικές φάρμες 6	38°25'Β	Ελάχ.	18.4	13	16	11.4
	21°20'Α	Μέγ.	25	15.2	17.8	12.5
		Μ.Ο	23.2	14.4	16.8	11.8
Οργανικές φάρμες 7	38°22'Β	Ελάχ.	27	19	22	9
	21°27'Α	Μέγ.	29	24.3	27	11
		Μ.Ο	27.8	21.5	25.9	10.5
Συμβατικές φάρμες	38°22'Β 21°27'Α	Ελάχ.	29.9	21.5	24.5	11.5
		Μέγ.	32.8	25.7	33.4	14.4
		Μ.Ο	30.6	23.0	27.9	12.5



Κοσμά Χαρίκλεια

Συμβατικές φάρμες 2	38°36'Β 21°23'Α	Ελάχ.	28	19	27	12
		Μέγ.	35	26	31.6	15
		Μ.Ο	32.1	24.6	29.2	13.3
Συμβατικές φάρμες 3	38°36'Β 21°26'Α	Ελάχ.	17	12	14.3	6.4
		Μέγ.	19	15.4	16.4	7.8
		Μ.Ο	18.4	13.2	15.2	6.8
Συμβατικές φάρμες 4	38°22'Β 21°32'Α	Ελάχ.	26.0	15.2	20.4	13.5
		Μέγ.	27.5	16.7	24.0	14.6
		Μ.Ο	26.9	15.9	22.5	14.1
Συμβατικές φάρμες 5	38°24'Β 21°15'Α	Ελάχ.	8.4	7.8	8.1	7.2
		Μέγ.	9.2	8.5	8.9	7.6
		Μ.Ο	8.8	8.2	8.4	7.4
Συμβατικές φάρμες 6	38°25'Β 21°19'Α	Ελάχ.	27.5	20.0	21.0	13.8
		Μέγ.	29.7	24.4	26.7	15.3
		Μ.Ο	28.5	22.3	25.7	14.8
Συμβατικές φάρμες 7	38°30'Β 21°37'Α	Ελάχ.	14.9	9.0	11.4	9.4
		Μέγ.	18.8	12.0	17.4	12.2
		Μ.Ο	16.3	10.3	16.3	11.6
Συμβατικές φάρμες 8	38°39'Β 21°21'Α	Ελάχ.	38.2	25.4	26.5	17.4
		Μέγ.	39.5	28.4	27.8	19.4
		Μ.Ο	39.2	27.0	27.2	18.2
Συμβατικές φάρμες 9	38°35'Β 21°29'Α	Ελάχ.	16.5	11.4	14.4	7.1
		Μέγ.	21.9	13.3	15.6	10.4
		Μ.Ο	18.8	12.8	14.9	8.9
Συμβατικές φάρμες 10	38°55'Β 21°10'Α	Ελάχ.	28.7	15.8	18.6	11.5
		Μέγ.	29.8	17.3	20.2	15.7
		Μ.Ο	29.3	16.2	19.8	13.4

Πίνακας 6.8. Σύγκριση της συγκέντρωσης NO_3^- mg/kg στο έδαφος καλλιέργειας φυλλωδών λαχανικών (μαρούλι, σπανάκι) σύμφωνα με την εποχιακή διακύμανση. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης mg NO_3^- /kg. Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- mg/kg (Οργανικές φάρμες n=7, Συμβατικές φάρμες n=10) δίνονται με το αντίστοιχο στατιστικό σφάλμα. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές με $p < 0.05$ σημειώνονται με διαφορετικά πεζά γράμματα (Duncan's test).

Εποχιακή διακύμανση /τύπος δείγματος	Έδαφος Συγκέντρωση NO_3^- mg/kg
Οργανικό Φθινόπωρο	16.67±2.49 ^{α,β,γ}
Οργανικό Χειμώνας	10.11±1.06 ^α
Οργανικό Καλοκαίρι	14.57±2.11 ^{α,β,γ}
Οργανικό Άνοιξη	19.14±2.87 ^{β,γ,δ}
Συμβατικό Καλοκαίρι	17.35±2.05 ^{β,γ}
Συμβατικό Χειμώνας	12.10±1.12 ^{α,β}
Συμβατικό Φθινόπωρο	20.71±2.18 ^{γ,δ}
Συμβατικό Άνοιξη	24.89±2.86 ^δ

*α,β,γ,δ: υποδηλώνει τις στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με την εποχιακή διακύμανση και τη μεταχείριση.



207 δείγματα εδάφους που αναλύθηκαν αποτελούσαν το υπόστρωμα καλλιέργειας μαρουλιού, εκ των οποίων τα 100 συλλέχθηκαν από βιολογικές και τα 107 από συμβατικές καλλιέργειες. Στα δείγματα της βιολογικής καλλιέργειας οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων κυμάνθηκαν από 10 έως 22 mg/kg, ενώ στα δείγματα της συμβατικής καλλιέργειας οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ήταν ελαφρώς αυξημένες, 11 έως 28 mg/kg.

Ο αριθμός των δειγμάτων εδάφους που μετρήθηκαν και προήλθαν από καλλιέργειες σπανακιού ήταν 160, εκ των οποίων τα 80 δείγματα συλλέχθηκαν από βιολογικές και τα 80 από συμβατικές καλλιέργειες. Στα δείγματα από εδάφη βιολογικής καλλιέργειας, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων κυμάνθηκαν από 9 έως 20 mg/kg, ενώ στα δείγματα που συλλέχθηκαν από συμβατικές καλλιέργειες, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ήταν 12 έως 27 mg/kg.

Το γενικό συμπέρασμα, το οποίο προκύπτει από τις παραπάνω αναλύσεις, είναι ότι υπάρχουν στατιστικά σημαντικά διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων σε NO_3^- που ανιχνεύθηκαν στα εδάφη βιολογικής έναντι συμβατικής καλλιέργειας. Επιπλέον, καθοριστικός παράγοντας στη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων ήταν η εποχιακή διακύμανση. Διαπιστώθηκε πως και στους δύο τύπους καλλιέργειας τόσο κατά τη διάρκεια της άνοιξης, όσο και κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου, παρατηρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στο έδαφος που γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της βιολογικής έναντι συμβατικής καλλιέργειας τόσο στα εδάφη όσο και στα φυλλώδη λαχανικά, προκύπτει ότι τα δείγματα των βιολογικών μεταχειρίσεων τείνουν να συσσωρεύουν λιγότερα NO_3^- . Το φαινόμενο αυτό, μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους:

- α) Στο είδος του λιπάσματος που εφαρμόζεται στις καλλιέργειες και
- β) Στην ποσότητα του λιπάσματος.

Γενικά οι βιολογικοί καλλιεργητές, λόγω της επιλογής αυτού του είδους της καλλιέργειας, φαίνεται να παρουσιάζουν αρτιότερη περιβαλλοντική συνείδηση. Έτσι, προβαίνουν σε περισσότερο ορθολογική χρήση των λιπασμάτων και της ποσότητας της οποίας χορηγούν στις καλλιέργειές τους, με αποτέλεσμα τη μειωμένη συσσώρευση NO_3^- τόσο στα φυλλώδη λαχανικά, όσο και στο έδαφος.



6.5 Σύγκριση εδάφους βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας

Εκτός, όμως, από το συστηματικό έλεγχο των NO_3^- , πραγματοποιήθηκε εδαφολογική ανάλυση και χαρακτηρισμός του εδάφους σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια μαρουλιού βιολογικής και συμβατικής μεταχείρισης.

Πριν τη μεταφύτευση των σπορόφυτων της βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας, αντίστοιχα, συλλέχθηκαν δείγματα εδάφους από δύο εδαφολογικούς ορίζοντες (A:0-15 cm και B:15-30 cm). Η επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα αυτά, ήταν η εξής:

α) Έδαφος θερμοκηπίου βιολογικής καλλιέργειας

Πριν την έναρξη της καλλιέργειας εφαρμόστηκαν 30 μονάδες αζώτου/στρέμμα βιολογικού αζωτούχου λιπάσματος Azocor:10-0-0.

α) Μηχανική ανάλυση με τη μέθοδο Bouyocos¹³³.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική σύσταση του εδάφους ήταν: 73% άμμος, 23.5% άργιλος, 2% ιλύς. Ο εδαφικός τύπος ήταν αμμοαργιλλοπηλώδες (SCL).

β) Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας με τη μέθοδο Walkley-Black¹³³. Η ολική οργανική ουσία του εδάφους του θερμοκηπίου ήταν 1.4%.

γ) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του εδάφους σε NO_3^- , με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας¹³¹.

δ) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του εδάφους σε NH_4^+ με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας¹³¹.

ε) Προσδιορισμός του ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl¹³³.

στ) Προσδιορισμός του εδαφικού pH με μέτρηση με πεχάμετρο σε αιώρημα έδαφος : νερό 1 : 2.5 .

ζ) Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μέτρηση με αγωγιμόμετρο σε εκχύλισμα εδάφους / νερό 1 : 5.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα STATSOFT STATISTICA.



Πίνακας 6.9. Τιμές μετρηθείσων παραμέτρων καθ' όλη τη διάρκεια της βιολογικής καλλιέργειας.

	Ημέρα μεταφύτευσης	3 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	19 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	25 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	44 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	52 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	58 ημέρες μετά τη μεταφύτευση
NO_3^- (ΟρίζονταςΑ) (mg/kg)	7,1±1,7	11,5±0	37,1±3,7	23,0±7,0	19,0±6,1	17,1±4,1	16,9±2,8
NO_3^- (ΟρίζονταςΒ) (mg/kg)	6,2±0,5	10,5±0	18,3±1,4	35,7±4,5	24,3±5,5	16,0±6,6	14,0±5
NH_4^+ (ΟρίζονταςΑ) (mg/kg)	19,1±0,7	24,8±0	56,4±8,6	54±14,1	44±13,3	40±9,2	55±5,7
NH_4^+ (ΟρίζονταςΒ) (mg/kg)	12,2±0,1	24,9±0	39,3±3,2	53,1±7,4	46,5±10,3	37,3±11,7	23,5±9,8
Ntotal (g/kg)	1,3±0,1	1,7±0,1	1,7±0,1	1,4±0,09	1,4±0,1	1,5±0,2	1,5±0,1
pH	8,1±0	8,1±0	8,1±0	7,9±0,1	7,8±0,1	7,6±0,1	7,4±0,1
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)	94,6±0,8	105,0±0	124,0±0	275,0±23,1	329,7±38,3	424,58±19,4	476,7±55,3

β) Έδαφος θερμοκηπίου συμβατικής καλλιέργειας

Πριν την έναρξη της καλλιέργειας εφαρμόστηκαν 30 μονάδες αζώτου/στρέμμα συμβατικού αζωτούχου λιπάσματος NH_4NO_3 :34-0-0.

Τη 16^η ημέρα της καλλιέργειας συλλέχθηκαν δείγματα εδάφους από δύο εδαφολογικούς ορίζοντες (Α:0-15 cm και Β:15-30 cm). Η επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα αυτά, ήταν η εξής:

α) Μηχανική ανάλυση με τη μέθοδο Bouyocos¹³³.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική σύσταση του εδάφους ήταν: 65% άμμος, 30% άργιλος, 5% ιλύς. Ο εδαφικός τύπος ήταν αμμοαργιλλοπηλώδες (SCL).

β) Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας με τη μέθοδο Walkley-Black¹³³. Η ολική οργανική ουσία του εδάφους του θερμοκηπίου ήταν 1.2%.

γ) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του εδάφους σε NO_3^- , με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας¹³¹.

δ) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του εδάφους σε NH_4^+ με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας¹³¹.

ε) Προσδιορισμός του ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl¹³³.

στ) Προσδιορισμός του εδαφικού pH με μέτρηση με πεχάμετρο σε αιώρημα έδαφος : νερό 1 : 2.5 .

ζ) Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μέτρηση με αγωγιμόμετρο σε εκχύλισμα εδάφους / νερό 1 : 5.



Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα STATSOFT STATISTICA.

Πίνακας 6.10. Τιμές μετρηθείσων παραμέτρων καθ' όλη τη διάρκεια της συμβατικής καλλιέργειας.

	Ημέρα μεταφύτευσης	5 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	19 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	28 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	41 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	50 ημέρες μετά τη μεταφύτευση	62 ημέρες μετά τη μεταφύτευση
NO ₃ ⁻ (ΟρίζονταςΑ) (mg/kg)	9,9±0	10,8±0	44,1±6,0	41,7±8,8	39,6±10,2	37,6±6,7	32,0±5,5
NO ₃ ⁻ (ΟρίζονταςΒ) (mg/kg)	8,3±0,5	10,5±0	22,7±8,1	38,7±7,0	33,7±3,5	31,3±2,9	29,3±4,2
NH ₄ ⁺ (ΟρίζονταςΑ) (mg/kg)	23,4±1	25,7±0	110±12,1	105,3±17,8	98,2±14,2	94,6±11,1	75,6±10,5
NH ₄ ⁺ (ΟρίζονταςΒ) (mg/kg)	21,8 ±1,3	25,8 ±0	55,8±6,2	93,4±11,9	92,3±4,2	89,9±5,8	73,5±10,5
Ntotal (g/kg)	1,6±0,2	1,7±0,3	1,7±0,3	1,5±0,2	1,4±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1
pH	8,1±0,1	8,1±0,1	8,1±0,1	8,0±0,1	8,0±0,1	7,9±0,1	7,8±0,1
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)	97,3±1,1	103,5±0,1	130,0±0	297,4±22,4	427,0±39,8	457,4±31,7	466,0±10,5

Όπως διαπιστώθηκε από τη μηχανική ανάλυση του εδάφους, τα εδάφη των δύο θερμοκηπίων ήταν ίδιου τύπου (αμμοαργιλλοπηλώδη) με αποτέλεσμα η σύγκριση μεταξύ των δύο τύπων καλλιέργειας να εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια.

Και στους δύο τύπους καλλιέργειας παρατηρήθηκε ότι κατά τις πρώτες ημέρες της καλλιέργειας τόσο τα NO₃⁻ ιόντα παρουσιάζουν αυξανόμενες συγκεντρώσεις στον εδαφικό ορίζοντα Α (Α:0-15 cm), εξαιτίας της βραδείας αποδέσμευσης του λιπάσματος. Μετά, όμως, την 20^η ημέρα, οι συγκεντρώσεις των NO₃⁻ ιόντων μειώνονται σταδιακά. Αυτό αποδίδεται στη σχετικά ασθενή δέσμευσή τους στα οξείδια του εδάφους -και συγκεκριμένα στα οξείδια του αλουμινίου- και την τάση τους να εκπλένονται προς τον εδαφικό ορίζοντα Β (Β:15-30 cm). Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση της συμβατικής καλλιέργειας, η συσσώρευση NO₃⁻ ιόντων ήταν μεγαλύτερη και στους δύο εδαφικούς ορίζοντες.

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τα NH₄⁺ ιόντα. Συγκεκριμένα, μέχρι την 20^η ημέρα της καλλιέργειας που δεν είχε ολοκληρωθεί η αποδέσμευση του λιπάσματος, οι συγκεντρώσεις των NH₄⁺ ιόντων ήταν αυξανόμενες, ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσής τους στον εδαφικό ορίζοντα Α και μετακίνησή τους στον εδαφικό ορίζοντα Β. Ωστόσο, η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη τόσο στους δύο τύπους καλλιέργειας, όσο και στους δύο

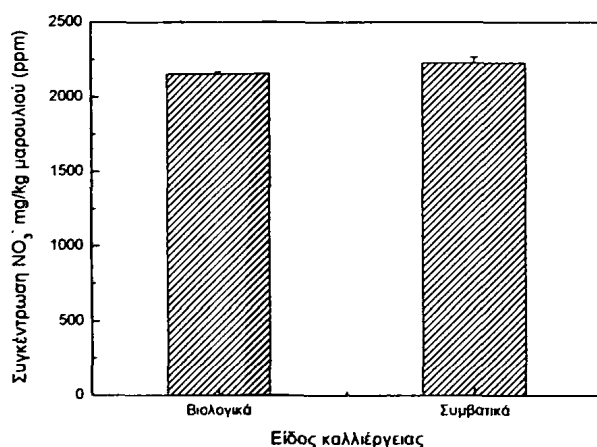
εδαφικούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη δέσμευσή τους στα οξείδια του εδάφους -αλουμινίου και πυριτίου- εξαιτίας του φορτίου τους και της μεγαλύτερης σταθεράς δέσμευσής τους.

Όσον αφορά στο ολικό άζωτο, η περιεκτικότητά του στο έδαφος είναι παρόμοια και στους δύο τύπους καλλιέργειας (~1,5 g/kg εδάφους) και δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι με την πάροδο των ημερών παρατηρήθηκε σταδιακή πτώση του pH. Στην περίπτωση της συμβατικής καλλιέργειας η πτώση του pH ήταν περίπου 0.3 μονάδες στο τέλος της καλλιέργειας. Στην περίπτωση της βιολογικής καλλιέργειας η πτώση του pH ήταν περίπου 0.7 μονάδες κατά την ολοκλήρωση της καλλιέργειας. Η ελαφρά μείωση του pH στη μεταχείριση της βιολογικής καλλιέργειας αποδίδεται στο γεγονός ότι η χορήγηση του λιπάσματος έγινε σε οργανική μορφή. Συνεπώς, κατά την απελευθέρωσή του αποδεσμεύονται υδρογονοκατιόντα, με αποτέλεσμα την ανεπαίσθητη μείωση του pH.

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους έδειξε σταδιακή αύξηση των τιμών και στους δύο τύπους καλλιέργειας, γεγονός που αποδίδεται στην αποδέσμευση των αλάτων του λιπάσματος.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων ήταν μικρότερη στο έδαφος της βιολογικής καλλιέργειας.



Σχήμα 5. Συσσώρευση των NO_3^- mg/Kg N.B. Μαρουλιού (ppm) σε φυτά βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας.

1: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της συσσώρευσης NO_3^- ιόντων στα φυτά. Το Σχήμα 5 δείχνει τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά



βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας. Όπως φαίνεται, τα φυτά βιολογικής καλλιέργειας τείνουν να συσσωρεύουν λιγότερα NO_3^- ιόντα, επιβεβαιώνοντας τη θεωρία πως το είδος λιπάσματος παίζει σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

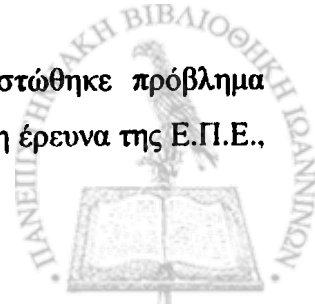
6.6 Συζήτηση

Η παρούσα διατριβή αποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων στο νομό Αιτωλοακαρνανίας είναι αρκετά χαμηλότερες από τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Συγκεκριμένα, η αυξημένη συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο πόσιμο νερό αποτελεί ένα σύνθημα πρόβλημα στην Ευρώπη, ειδικά σε αυτά που προέρχονται από ρυπασμένους υδροφόρους ορίζοντες μικρού βάθους. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Περιβαλλοντική Ένωση (Environmental European Agency), 5 Ευρωπαϊκές χώρες όπως το Βέλγιο, η Δανία, η Ιταλία, η Γαλλία και η Εσθονία, αντιμετωπίζουν το συγκεκριμένο πρόβλημα, υπερβαίνοντας το όριο των 50 mg/l NO_3^- στο πόσιμο νερό. Σε αντίθεση, προηγούμενες μετρήσεις NO_3^- ιόντων στο νομό Αιτωλοακαρνανίας έδειξαν αντίστοιχα χαμηλές συγκεντρώσεις NO_3^- με αυτές της παρούσας εργασίας ¹³⁹.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν στα επιφανειακά ύδατα (ποταμοί και λίμνες) στην παρούσα διατριβή είναι αντίστοιχες με αυτές της Ε.Π.Ε. Η Ε.Π.Ε. αναφέρει μη μηδενικές συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα επιφανειακά ύδατα σε όλη την Ευρώπη. Οι περιοχές με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στην Ευρώπη ήταν οι Σκανδιναβικές χώρες και η Βόρεια Αγγλία (<0.8 mg/l), ενώ η περιοχή με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων ήταν η Βορειοδυτική Ισπανία (>=11.3 mg/l) ¹³⁹. Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στο νομό Αιτωλοακαρνανίας ήταν μικρότερες των 0.8 mg/l, οι οποίες ήταν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων σχεδόν σε όλη την Ευρώπη ¹³⁹. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δείχνουν μία ελαφρά αύξηση, π.χ. 1.2 mg NO_3^- /l στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ενώ οι υψηλότερες κατά τη διάρκεια της άνοιξης. Στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων παρατηρήθηκαν μεταξύ άνοιξης και φθινοπώρου.

Όσον αφορά στα υπόγεια ύδατα και πάλι δεν διαπιστώθηκε πρόβλημα αυξημένης συγκέντρωσης NO_3^- ιόντων. Σύμφωνα με προηγούμενη έρευνα της Ε.Π.Ε.,



το 85% των ελληνικών υπόγειων υδάτων περιέχουν συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων κάτω από τα όρια της Ε.Ε. και μόνο το 15% έδειξε αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ¹³⁹. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ούτε με βάση την εποχιακή διακύμανση, ούτε με το είδος της καλλιέργειας.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν στα φυλλώδη λαχανικά του νομού Αιτωλοακαρνανίας ήταν χαμηλότερες από αυτά της Βόρειας Ευρώπης, εξαιτίας της εκτεταμένης περιόδου έντονης ηλιοφάνειας²¹. Όσον αφορά στα δείγματα του εδάφους, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές τόσο μεταξύ του τύπου της καλλιέργειας, όσο και μεταξύ των εποχών^{21-23,47}. Έτσι, διαπιστώθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις συμβατικές καλλιέργειες, ενώ αυξημένες και στους δύο τύπους καλλιέργειας ήταν κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου που γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων.

Η σύγκριση μεταξύ της βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας φυλλωδών λαχανικών, αποδεικνύουν ότι τόσο ο τύπος, όσο και η ποσότητα του λιπάσματος έχουν επίδραση στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων^{37,41,44,47,60,140,141}.

Επιπλέον, μέσα από τη διεθνή βιβλιογραφία αποδεικνύεται πως η άρδευση παίζει σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων^{41,59-62}. Εξαιτίας της υδατοδιαλυτότητας των NO_3^- ιόντων, όσο περισσότερο είναι το νερό άρδευσης, τόσο περισσότερα NO_3^- ιόντα εκπλένονται μέσα από το έδαφος προς τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Στην παρούσα εργασία, αυτό επιβεβαιώθηκε σε σχέση με το ύψος των βροχοπτώσεων. Συγκεκριμένα, οι μικρότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στο έδαφος ανιχνεύθηκαν το χειμώνα, την εποχή των περισσότερων βροχοπτώσεων.

Συνεπώς, παρά την εφαρμογή νιτρικών λιπασμάτων στο νομό, τόσο οι μεγάλοι υδάτινοι όγκοι των υδάτινων ταμιευτήρων, όσο και οι έντονες βροχοπτώσεις (Σχήμα 2) έχουν ως αποτέλεσμα την αραιώση των NO_3^- ιόντων στα επιφανειακά ύδατα. Επιπλέον, μέσω της εδαφικής διήθησης η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων μειώνεται και στα υπόγεια ύδατα. Έτσι, διαπιστώθηκε πως τα NO_3^- ιόντα εξαιτίας της υδατοδιαλυτότητας και της κινητικότητάς τους, μπορούν εύκολα να εκπλυθούν από το έδαφος, και κατά συνέπεια να μειωθεί η συσσώρευσή τους στα φυτά.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται πως η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων σε όλα τα δείγματα της παρούσας εργασίας παρουσίασε άμεση εξάρτηση από την εποχιακή διακύμανση. Τόσο η ένταση και η διάρκεια της ηλιοφάνειας κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι, όσο και οι έντονες βροχοπτώσεις τους



φθινοπωρινούς και χειμερινούς μήνες, είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας.

6.7 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, μη μηδενικές συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα, οι οποίες ήταν εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων ανιχνεύθηκαν στα δείγματα υπόγειων υδάτων που προέρχονταν από γεωτρήσεις συμβατικών καλλιεργειών, εξαιτίας της έκπλυσής τους από τα εδάφη τα οποία επίσης παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων. Κατά συνέπεια, οι χαμηλές συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στο νερό άρδευσης και στο έδαφος, καθώς και η εκτεταμένη περίοδος ηλιοφάνειας στην Ελλάδα, αποτρέπουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι και σπανάκι). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων ανιχνεύθηκαν στα φυτά συμβατικής καλλιέργειας, τα οποία κατά το πλείστον δέχτηκαν μεγαλύτερη ποσότητα λιπάσματος.

Σε κάθε περίπτωση, ακόμη και οι μεμονωμένα αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων, δεν αποκλίνουν από τα όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. για την ανθρώπινη υγεία.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

**Μελέτη επίδρασης φωτισμού στη συσσώρευση
νιτρικών ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά**





ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ ΣΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΩΔΗ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

7.1 Γενικά

Όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή, ο φωτισμός είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες οι οποίοι ευθύνονται για τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά και γι' αυτό το λόγο πολλοί ερευνητές μέχρι σήμερα έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη αυτής της παραμέτρου^{16-20,68,69}. Ωστόσο, τα πειράματά τους έγιναν κυρίως υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες εργαστηρίου και τεχνητού φωτισμού.



Φωτογραφία 1. Πειραματική καλλιέργεια μαρουλιού και σπανακιού

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση του φωτισμού σε πειραματική καλλιέργεια υπό συνθήκες φυσικού φωτισμού (Φωτογραφία 1), του οποίου η ένταση ρυθμιζόταν με δίχτυα σκίασης διαφορετικής πυκνότητας. Τα φυτά που μελετήθηκαν ήταν μαρούλι και σπανάκι τα οποία τείνουν να συσσωρεύουν NO_3^- περισσότερο από τα υπόλοιπα φυλλώδη λαχανικά (Πίνακας 1.2). Τα φυτά αναπτύχθηκαν σε ανοιχτό υδροπονικό σύστημα παροχής θρεπτικών σε υπόστρωμα περλίτη.

Λίγο πριν τη συγκομιδή και κατά τις τελευταίες 11 ημέρες της ανάπτυξής τους μετρήθηκαν επιπλέον οι παρακάτω φυσιολογικές παράμετροι των φυτών.

1. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά, *P.A.R.* σε $\mu E/m^2 \cdot sec$ (*Qleaf*).
2. Ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών σε $\mu mol CO_2/m^2 \cdot sec^{-1}$ (*A*).
3. Ο ρυθμός διαπνοής σε $mmol H_2O \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$ (*E*).
4. Η στοματική αγωγιμότητα των φυτών σε $mol H_2O \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$ (*g_s*)

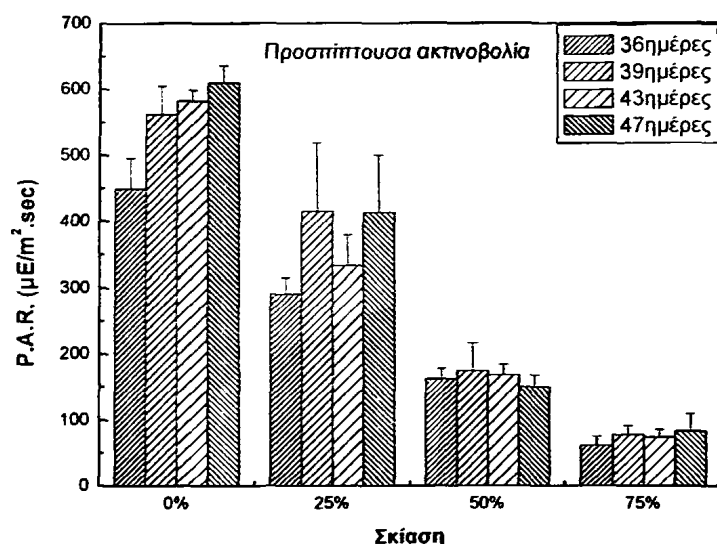
Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων: Οι τιμές που παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες προκύπτουν από το μέσο όρο ($n=3$) και συνοδεύονται από το αντίστοιχο στατιστικό σφάλμα. Οι τιμές αυτές συγκρίθηκαν σύμφωνα με το one-way ANOVA test και οι στατιστικά σημαντικές διαφορές με $p<0.05$ σημειώνονται με διαφορετικά πεζά γράμματα (*Duncan's test*). Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα STATSOFT STATISTICA.



7.2 Καλλιέργεια μαρουλιού περιόδου 10 Νοεμβρίου- 28 Δεκεμβρίου 2006.

7.2.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά (PAR, Photosynthetic Activation Radiation).

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 1. Η ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Εμφανής είναι η επίδραση της σκίασης στις τιμές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όπου από 550 $\mu E/m^2 \cdot sec$ που είναι κατά μέσο όρο χωρίς τη σκίαση, μειώνεται κατά μέσο όρο στα 70 $\mu E/m^2 \cdot sec$ σε ποσοστό σκίασης 75%. Επιπλέον, διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σχεδόν μεταξύ όλων των μεταχειρίσεων σκίασης, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1.

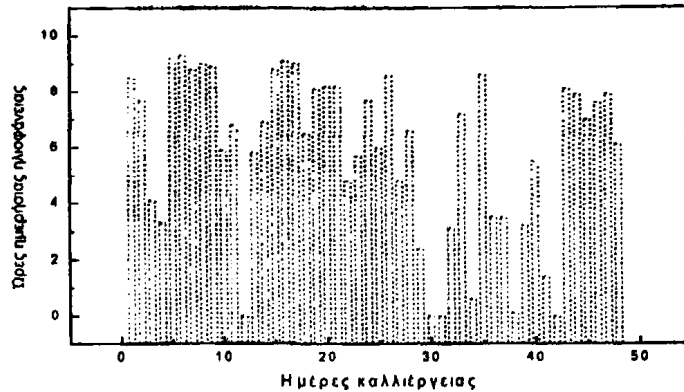
Πίνακας 1. Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P.A.R. $\mu E/m^2 \cdot sec$) που δέχτηκαν τα φυτά.

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	36	39	43	47
Σκίαση 0%	449,0±46,5 ^a	561,3±43,5 ^a	582,0±16,6 ^a	609,7±26,8 ^a
Σκίαση ~25%	291,0±24,3 ^b	415,0±104,3 ^b	333,3±46,2 ^b	413,3±87 ^b
Σκίαση ~50%	162,0±15,9 ^v	174,7±42,5 ^v	168,0±16,5 ^v	149,7±18,2 ^v
Σκίαση ~75%	61,3±14,0 ^d	77,7±13,8 ^v	74,0±11,8 ^d	83,0±26,9 ^d

^{a,b,v,d} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.



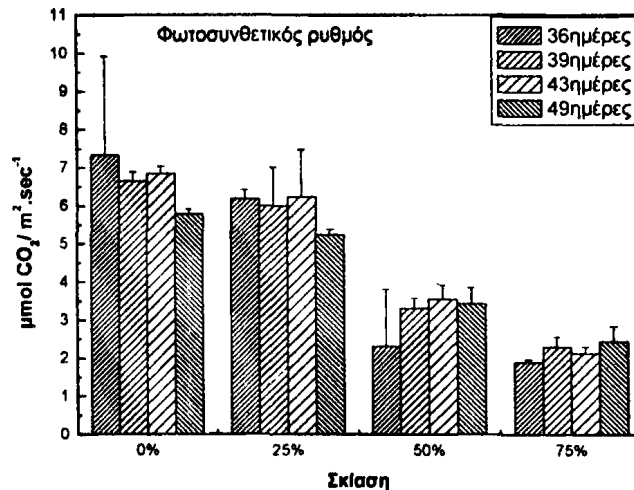
Για μεγαλύτερη ακρίβεια παρατίθενται δεδομένα μετεωρολογικού σταθμού, τα οποία δείχνουν τις ώρες ημερήσιας ηλιοφάνειας κατά το διάστημα της καλλιέργειας περιόδου 10 Νοεμβρίου- 28 Δεκεμβρίου 2006.



Σχήμα 2. Ώρες ημερήσιας ηλιοφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια της καλλιέργειας (περίοδος 10 Νοεμβρίου- 28 Δεκεμβρίου 2006).

7.2.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών(A).

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 3. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών (A: $\mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης. I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Όπως διαπιστώθηκε ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών είναι ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά. Συνεπώς, παρατηρήθηκε

σταδιακή μείωση στις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού όσο αυξανόταν το ποσοστό της σκίασης. Συγκεκριμένα, ενώ η μέγιστη τιμή του χωρίς σκίαση ήταν κατά μέσο όρο $6.5 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, στη σκίαση με ποσοστό 75% η τιμή του μειώθηκε κατά μέσο όρο στα $2.2 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται στον Πίνακα 2.

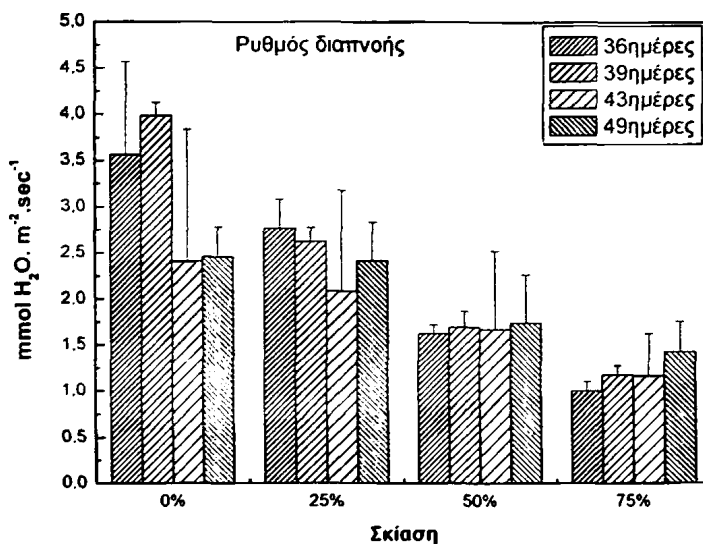
Πίνακας 2. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού ($A: \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	36	39	43	47
Σκίαση 0%	$7,3 \pm 2,6^a$	$6,6 \pm 0,2^a$	$6,8 \pm 0,2^a$	$5,8 \pm 0,1^a$
Σκίαση ~25%	$6,2 \pm 0,2^a$	$6,0 \pm 1,0^a$	$6,2 \pm 1,2^a$	$5,2 \pm 0,1^a$
Σκίαση ~50%	$2,3 \pm 1,5^b$	$3,3 \pm 0,3^b$	$3,5 \pm 0,4^b$	$3,4 \pm 0,4^b$
Σκίαση ~75%	$1,9 \pm 0,1^b$	$2,3 \pm 0,3^b$	$2,1 \pm 0,2^y$	$2,4 \pm 0,4^y$

^{a,b,y,d} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.2.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής (E).

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπνοής των φυτών κατά τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 4. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής των φυτών ($E: \text{mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η σκίαση και μειώνεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία, μειώνεται και ο ρυθμός διαπνοής των φυτών. Συγκεκριμένα, από 3

$\text{mmol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ που είναι κατά μέσο όρο η διαπνοή στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, μειώνεται στο $1.2 \text{ mmol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ κατά μέσο όρο όταν το ποσοστό σκίασης αυξάνεται στο 75%. Συνεπώς, η μείωση του ρυθμού διαπνοής αποδίδεται στο γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ηλιοφάνεια, τόσο μικρότερη είναι και η υγρασία στην ατμόσφαιρα. Έτσι, σύμφωνα με τη σχέση όπου η διαπνοή θεωρείται η διαφορά συγκέντρωσης των υδρατμών μεταξύ της υποστοματικής κοιλότητας και της υπερκείμενης του φύλλου ατμόσφαιρας και της αντίστοιχης διάχυσης, όσο αυξάνεται το ποσοστό σκίασης, αυξάνεται και η συγκέντρωση των υδρατμών με αποτέλεσμα να μειώνεται η τιμή του ρυθμού διαπνοής. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής ($E: \text{mmol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$) των φυτών

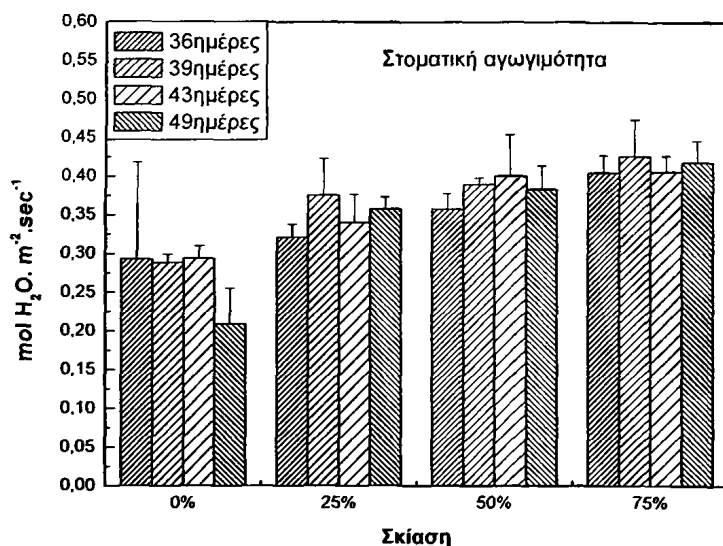
Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	36	39	43	47
Σκίαση 0%	$3,6\pm 1,0^a$	$4,0\pm 0,2^a$	$2,4\pm 1,4^a$	$2,5\pm 0,3^a$
Σκίαση ~25%	$2,8\pm 0,3^a$	$2,6\pm 0,2^b$	$2,1\pm 1,1^a$	$2,4\pm 0,4^a$
Σκίαση ~50%	$1,6\pm 0,1^b$	$1,7\pm 0,2^y$	$1,7\pm 0,9^a$	$1,7\pm 0,5^{a,b}$
Σκίαση ~75%	$1,0\pm 0,1^b$	$1,2\pm 0,1^d$	$1,2\pm 0,5^a$	$1,4\pm 0,3^b$

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.



7.2.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας (g_s).

Στο σχήμα 5 φαίνεται η διακύμανση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών κατά τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 5. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών (g_s : $mol H_2O.m^{-2}.sec^{-1}$) τις 12 τελευταίες ημέρες της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται το ποσοστό σκίασης, τόσο αυξάνεται και η στοματική αγωγιμότητα των φυτών. Συγκεκριμένα, η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, είναι κατά μέσο όρο $0.27 mol H_2O.m^{-2}.sec^{-1}$, όταν η σκίαση αυξάνεται στο 75% η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών αυξάνεται στο $0.41 mol H_2O.m^{-2}.sec^{-1}$. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ηλιοφάνεια, τόσο περισσότερο κλείνουν τα στομάτια των φυτών προκειμένου να δεσμεύσουν την υγρασία στο εσωτερικό τους και μειώνεται η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας. Συνεπώς, όταν η ηλιοφάνεια μειώνεται εξαιτίας της σκίασης, η στοματική αγωγιμότητα αυξάνεται. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται στον Πίνακα 4.

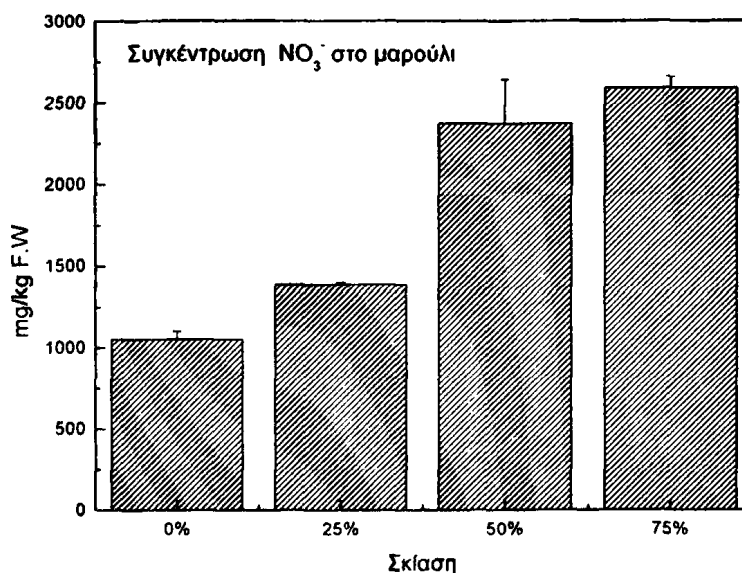
Πίνακας 4. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας (g_s : $mol H_2O \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	36	39	43	47
Σκίαση 0%	0,3±0,1 ^α	0,3±0,01 ^α	0,3±0,02 ^α	0,2±0,05 ^α
Σκίαση ~25%	0,3±0,02 ^α	0,4±0,05 ^β	0,3±0,0 ^{α,β}	0,4±0,02 ^β
Σκίαση ~50%	0,4±0,02 ^α	0,4±0,01 ^β	0,4±0,05 ^β	0,4±0,03 ^β
Σκίαση ~75%	0,4±0,02 ^α	0,4±0,05 ^β	0,4±0,02 ^β	0,4±0,03 ^β

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.2.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- .

Στο σχήμα 6 φαίνεται η συγκέντρωση των $mg NO_3^- / Kg$ νωπού βάρους στα φύλλα μαρουλιού κατά την ολοκλήρωση της καλλιέργειας σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 6. Συσσωρευση των NO_3^- mg/Kg N.B. μαρουλιού (ppm) σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

Διαπιστώθηκε πως ο φωτισμός αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη συσσωρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά σημειώνοντας στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση (Πίνακας 5). Έτσι, παρατηρήθηκε πως όταν δεν υπήρχε καθόλου σκίαση η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο μαρούλι ήταν χαμηλή της τάξης των 1050 mg/Kg , ενώ κατά τη μεταχείριση με το μεγαλύτερο ποσοστό σκίασης 75%, η συσσωρευση NO_3^- ιόντων αυξήθηκε στα 2588 mg/Kg .

Πίνακας 5. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- (mg/Kg).

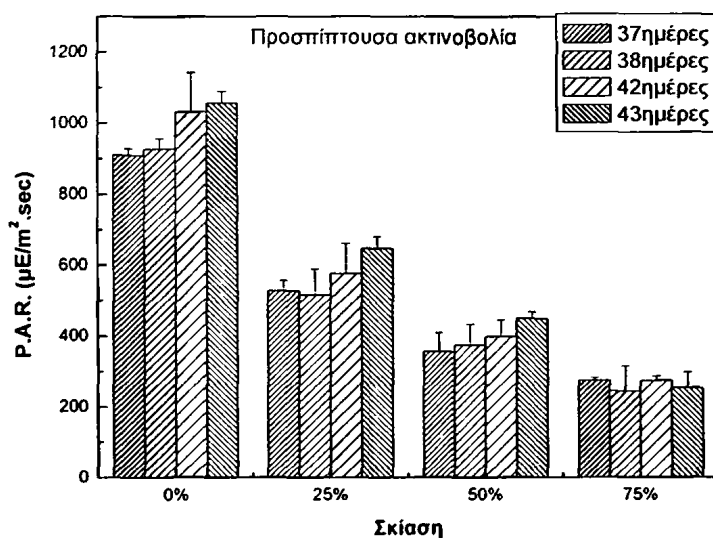
Μεταχείριση	Συγκέντρωση NO_3^- mg/Kg N.B. μαρουλιού (ppm)
Σκίαση 0%	1050,0±50,0 ^α
Σκίαση ~25%	1382,7±16,2 ^β
Σκίαση ~50%	2370,0±270,6 ^γ
Σκίαση ~75%	2588,3±68,3 ^δ

α,β,γ,δ Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.3 Καλλιέργεια μαρουλιού περιόδου 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007

7.3.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά (Photosynthetic Activation Radiation).

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 1. Η ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Εμφανής είναι η επίδραση της σκίασης στις τιμές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όπου από 950 $\mu\text{E}/\text{m}^2.\text{sec}$ που είναι κατά μέσο όρο χωρίς τη σκίαση, μειώνεται κατά μέσο όρο στα 255 $\mu\text{E}/\text{m}^2.\text{sec}$ σε ποσοστό σκίασης 75%. Επιπλέον, διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σχεδόν μεταξύ όλων των μεταχειρίσεων σκίασης, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί

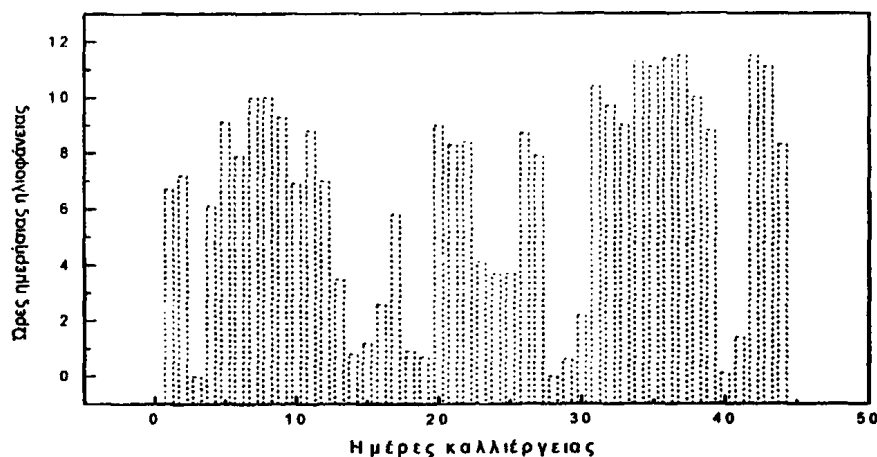


η αύξηση των τιμών της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε σχέση με την προηγούμενη καλλιέργεια που ολοκληρώθηκε μέσα στο χειμώνα.

Πίνακας 1. Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P.A.R. $\mu E/m^2 \cdot sec$) που δέχτηκαν τα φυτά

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	910,3±18,9 ^α	928,0±29,3 ^α	1032,0±111,1 ^α	1009,7±33,9 ^α
Σκίαση ~25%	527,0±29,4 ^β	515,0±74,1 ^β	576,7±85,1 ^β	646,7±33,7 ^β
Σκίαση ~50%	355,7±53,3 ^γ	374,7±59,2 ^γ	398,0±46,9 ^γ	449,7±18,2 ^γ
Σκίαση ~75%	274,7±7,5 ^δ	244,3±71,3 ^δ	274,0±11,8 ^γ	253,0±44,5 ^δ

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

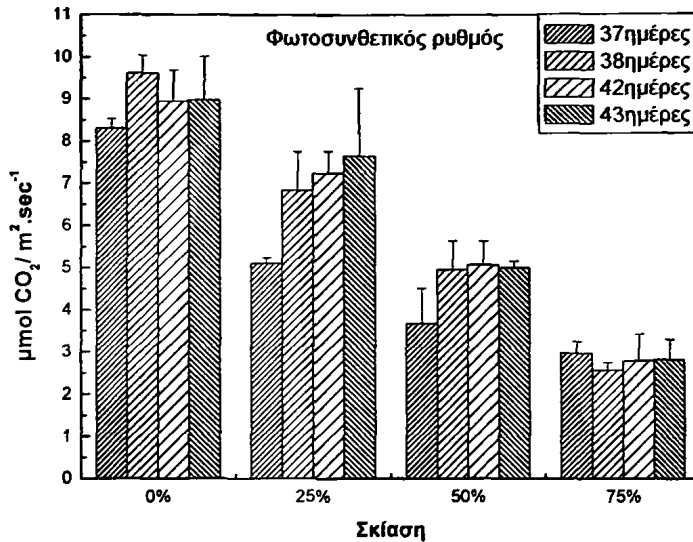


Σχήμα 2. Ώρες ημερήσιας ηλιοφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια της καλλιέργειας (περίοδος 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007).

Για μεγαλύτερη ακρίβεια παρατίθενται δεδομένα μετεωρολογικού σταθμού, τα οποία δείχνουν τις ώρες ημερήσιας ηλιοφάνειας κατά το διάστημα της καλλιέργειας περιόδου 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007.

7.3.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών(A).

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 3. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών (A: $\mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.
I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Όπως διαπιστώθηκε ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών είναι ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά. Συνεπώς, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση στις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού όσο αυξανόταν το ποσοστό της σκίασης. Συγκεκριμένα, ενώ η μέγιστη τιμή του χωρίς σκίαση ήταν κατά μέσο όρο $8.9 \mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, στη σκίαση με ποσοστό 75% η τιμή του μειώθηκε κατά μέσο όρο στα $2.7 \mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 2. Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται αύξηση στις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού σε σχέση με την προηγούμενη καλλιέργεια, λόγω της αυξημένης προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

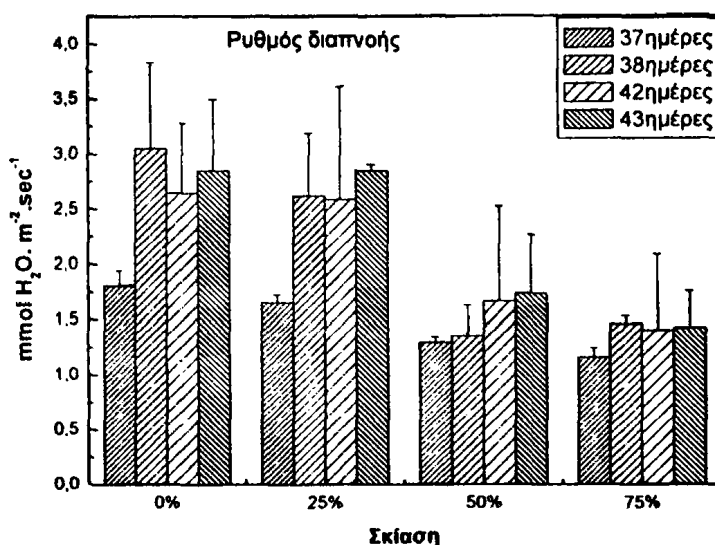
Πίνακας 2. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού (A : $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	$8,3 \pm 0,2^a$	$9,6 \pm 0,4^a$	$8,9 \pm 0,7^a$	$9,0 \pm 1,0^a$
Σκίαση ~25%	$5,1 \pm 0,1^b$	$6,8 \pm 0,9^b$	$7,2 \pm 0,5^b$	$7,6 \pm 1,6^a$
Σκίαση ~50%	$3,7 \pm 0,8^y$	$5,0 \pm 0,7^y$	$5,1 \pm 0,6^y$	$5,0 \pm 0,2^b$
Σκίαση ~75%	$3,0 \pm 0,3^y$	$2,6 \pm 0,2^d$	$2,8 \pm 0,6^d$	$2,8 \pm 0,5^y$

^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.3.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής (E).

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπνοής των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 4. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής των φυτών (E : $\text{mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

1: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Όπως διαπιστώθηκε ο ρυθμός διαπνοής των φυτών είναι ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά, όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 7.3.1.3. Συγκεκριμένα, από $2,7 \text{ mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ που είναι κατά μέσο όρο η διαπνοή στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, μειώνεται στο $1,35 \text{ mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ κατά μέσο όρο όταν το ποσοστό σκίασης αυξάνεται στο 75%. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 3.

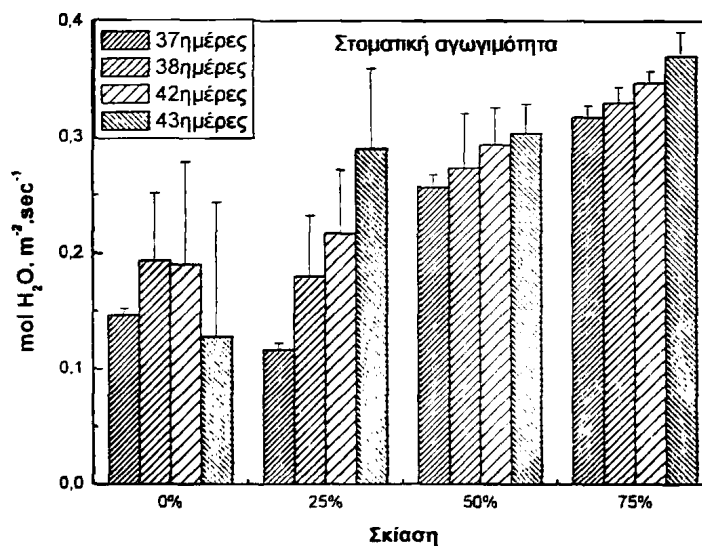
Πίνακας 3. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής (E : $\text{mmol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	$2,4\pm 0,1^{\alpha}$	$3,1\pm 0,8^{\alpha}$	$2,6\pm 0,6^{\alpha}$	$2,9\pm 0,6^{\alpha}$
Σκίαση ~25%	$2,1\pm 0,1^{\beta}$	$2,6\pm 0,6^{\alpha}$	$2,6\pm 1,0^{\alpha}$	$2,8\pm 0,1^{\alpha}$
Σκίαση ~50%	$1,3\pm 0,1^{\gamma}$	$1,4\pm 0,3^{\beta}$	$1,7\pm 0,9^{\alpha}$	$1,7\pm 0,5^{\beta}$
Σκίαση ~75%	$1,2\pm 0,1^{\delta}$	$1,3\pm 0,1^{\beta}$	$1,4\pm 0,7^{\alpha}$	$1,4\pm 0,3^{\beta}$

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.3.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας (g_s).

Στο σχήμα 5 φαίνεται η διακύμανση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 5. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών (g_s : $\text{mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται το ποσοστό σκίασης, τόσο αυξάνεται και η στοματική αγωγιμότητα των φυτών. Συγκεκριμένα, η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, είναι κατά μέσο όρο $0.18 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$, όταν η σκίαση αυξάνεται στο 75% η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών αυξάνεται στο $0.34 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 4. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι σε σχέση με την προηγούμενη καλλιέργεια οι τιμές της



στοματικής αγωγιμότητας είναι χαμηλότερες. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία την άνοιξη είναι μεγαλύτερη από ότι το χειμώνα.

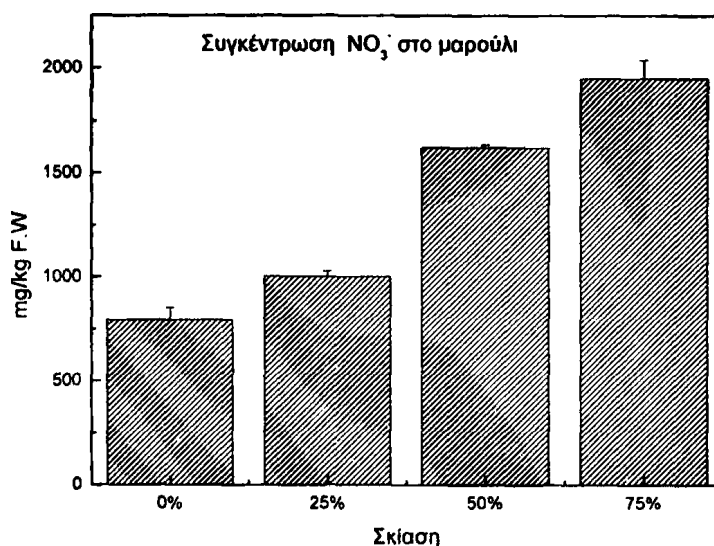
Πίνακας 4. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας ($g_s: mol H_2O.m^{-2}.sec^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	0,1±0,01 ^α	0,2±0,06 ^α	0,2±0,09 ^α	0,2±0,1 ^α
Σκίαση ~25%	0,1±0,01 ^α	0,2±0,05 ^α	0,2±0,06 ^{α,β}	0,3±0,07 ^β
Σκίαση ~50%	0,3±0,01 ^β	0,3±0,05 ^β	0,3±0,03 ^{β,γ}	0,3±0,03 ^β
Σκίαση ~75%	0,4±0,01 ^γ	0,3±0,01 ^β	0,3±0,01 ^γ	0,4±0,02 ^γ

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.3.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- .

Στο σχήμα 6 φαίνεται η συγκέντρωση των $mg NO_3^- / Kg$ νωπού βάρους μαρουλιού κατά την ολοκλήρωση της καλλιέργειας σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 6. Συσώρευση των $NO_3^- mg/Kg$ N.B. μαρουλιού (ppm) σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

Όπως και στην προηγούμενη καλλιέργεια διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία, παρατηρείται στατιστικά σημαντική μείωση της συσώρευσης των NO_3^- ιόντων στα λαχανικά (Πίνακας 5). Συγκεκριμένα, όταν δεν υπάρχει καθόλου σκίαση, η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο μαρούλι ήταν πολύ χαμηλή της τάξης των 795 mg/Kg , ενώ κατά τη μεταχείριση με το μεγαλύτερο

Μελέτη επίδρασης φωτισμού στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά

ποσοστό σκίασης 75%, η συσσώρευση NO_3^- ιόντων αυξήθηκε στα 1949 mg/Kg. Σε όλες τις μεταχειρίσεις της σκίασης, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων ήταν αρκετά χαμηλότερες σε αυτήν την καλλιέργεια σε σχέση με την προηγούμενη. Αυτό αποδίδεται, όπως προαναφέρθηκε, στην αυξημένη προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας την άνοιξη σε σχέση με την καλλιέργεια το χειμώνα.

Πίνακας 5. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- (mg/Kg).

Μεταχείριση	Συγκέντρωση NO_3^- mg/Kg N.B. μαρουλιού (ppm)
Σκίαση 0%	794,3±57,3 ^a
Σκίαση ~25%	1002,7±25,3 ^b
Σκίαση ~50%	1621,7±12,6 ^γ
Σκίαση ~75%	1948,7±88,2 ^δ

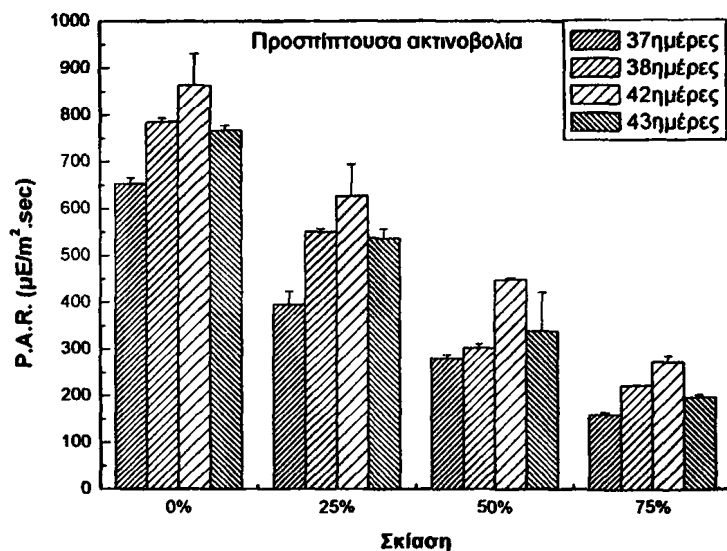
^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.



7.4 Καλλιέργεια σπανακιού περιόδου 8 Μαρτίου- 20 Απριλίου 2007

7.4.1 Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δέχτηκαν τα φυτά (Photosynthetic Activation Radiation).

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 1. Η ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

1: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Εμφανής είναι η επίδραση της σκίασης στις τιμές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όπου από $750 \mu E/m^2 \cdot sec$ που είναι κατά μέσο όρο χωρίς τη σκίαση, μειώνεται κατά μέσο όρο στα $230 \mu E/m^2 \cdot sec$ σε ποσοστό σκίασης 75%. Επιπλέον, διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σχεδόν μεταξύ όλων των μεταχειρίσεων σκίασης, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P.A.R. $\mu E/m^2 \cdot sec$) που δέχτηκαν τα φυτά

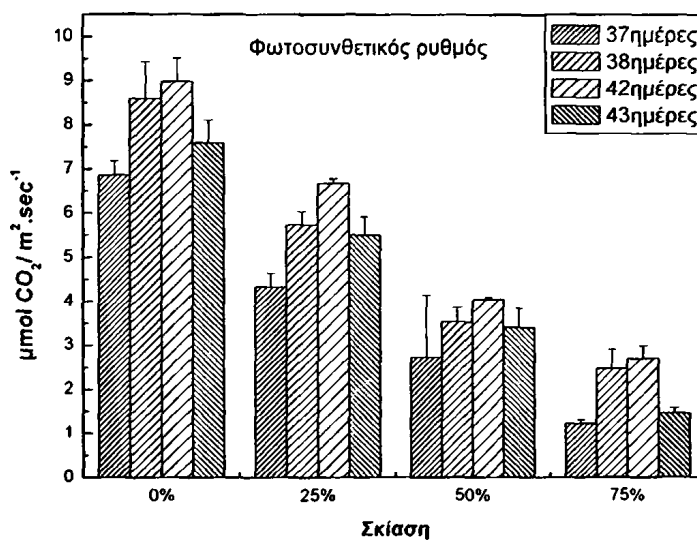
Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	534,7±11,3 ^α	702,7±8,1 ^α	863,0±66,1 ^α	766,7±9,2 ^α
Σκίαση ~25%	394,3±27,7 ^β	450,7±6,9 ^β	625,3±67,5 ^β	535,7±19,6 ^β
Σκίαση ~50%	373,3±6,4 ^γ	302,0±8,5 ^γ	481,7±3,5 ^γ	337,7±82,0 ^γ
Σκίαση ~75%	274,00±5,0 ^δ	163,7±1,0 ^δ	260,0±13,1 ^δ	151,7±6,5 ^δ

^{α,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

Οι ώρες ημερήσιας ηλιοφάνειας κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας σπανακιού είναι ίδιες με αυτές της καλλιέργειας μαρουλιού και παρουσιάζονται στο σχήμα 2 της παραγράφου 7.3.2.1 .

7.4.2 Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών(A).

Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 2. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών (A: $\mu mol CO_2 / m^2 \cdot sec^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Όπως διαπιστώθηκε ο φωτοσυνθετικός ρυθμός των φυτών είναι ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά. Συνεπώς, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση στις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού όσο αυξανόταν το ποσοστό



της σκίασης. Συγκεκριμένα, ενώ η μέγιστη τιμή του χωρίς σκίαση ήταν κατά μέσο όρο $8 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2.\text{sec}^{-1}$, στη σκίαση με ποσοστό 75% η τιμή του μειώθηκε κατά μέσο όρο στα $2 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2.\text{sec}^{-1}$. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 2.

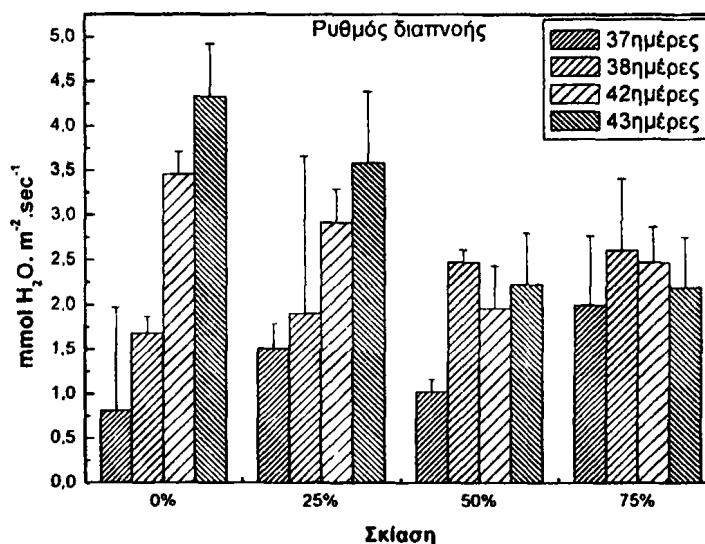
Πίνακας 2. Μέτρηση του φωτοσυνθετικού ρυθμού ($A: \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2.\text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	$4,7 \pm 0,3^a$	$8,8 \pm 0,9^a$	$9,0 \pm 0,5^a$	$7,6 \pm 0,5^a$
Σκίαση 25%	$2,7 \pm 0,3^b$	$4,5 \pm 0,3^b$	$6,7 \pm 0,1^b$	$5,5 \pm 0,4^b$
Σκίαση 50%	$2,7 \pm 1,4^b$	$3,1 \pm 0,3^{b,y}$	$4,5 \pm 0,1^y$	$3,5 \pm 0,5^y$
Σκίαση 75%	$1,0 \pm 0,1^y$	$2,5 \pm 0,4^y$	$2,6 \pm 0,3^o$	$1,5 \pm 0,1^o$

^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.4.3 Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής (E).

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπνοής των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 3. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής των φυτών ($E: \text{mmol H}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{sec}^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

1: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Όπως διαπιστώθηκε ο ρυθμός διαπνοής των φυτών είναι ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά, όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 7.3.1.3. Συγκεκριμένα, από $2.74 \text{mmol H}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{sec}^{-1}$ που είναι κατά μέσο

όρο η διαπνοή στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, μειώνεται στο $2.31 \text{ mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ κατά μέσο όρο όταν το ποσοστό σκίασης αυξάνεται στο 75%. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 3.

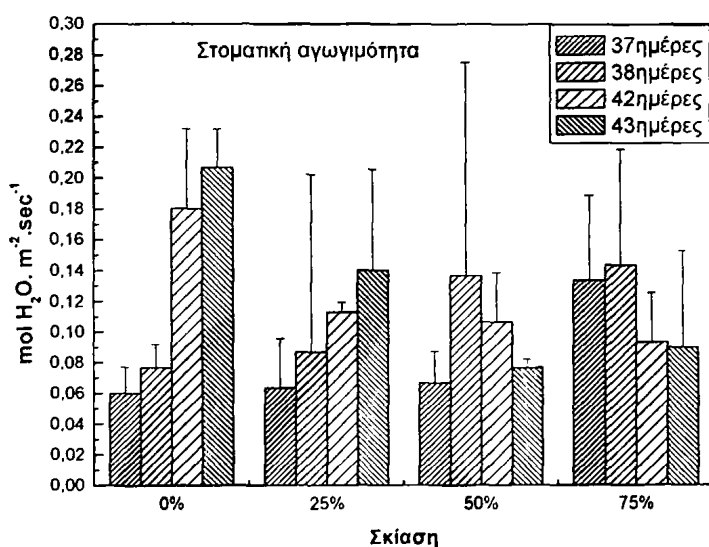
Πίνακας 3. Μέτρηση του ρυθμού διαπνοής ($E: \text{mmol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	$0,6 \pm 1,2^a$	$1,7 \pm 0,2^a$	$3,5 \pm 0,3^a$	$5,2 \pm 0,6^a$
Σκίαση ~25%	$1,5 \pm 0,3^{a,\beta}$	$1,9 \pm 1,8^a$	$2,9 \pm 0,4^a$	$3,6 \pm 0,8^b$
Σκίαση ~50%	$0,6 \pm 0,1^a$	$2,5 \pm 0,1^a$	$2,0 \pm 0,5^b$	$2,2 \pm 0,6^y$
Σκίαση ~75%	$2,0 \pm 0,8^b$	$2,6 \pm 0,8^a$	$2,5 \pm 0,4^b$	$2,2 \pm 0,6^y$

^{a,b,\gamma,\delta} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.4.4 Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας (g_s).

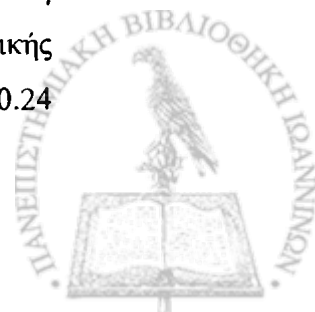
Στο σχήμα 4 φαίνεται η διακύμανση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 4. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών ($g_s: \text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται το ποσοστό σκίασης, τόσο αυξάνεται και η στοματική αγωγιμότητα των φυτών. Συγκεκριμένα, η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών στη χωρίς σκίαση μεταχείριση, είναι κατά μέσο όρο 0.24



$\text{mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$, όταν η σκίαση αυξάνεται στο 75% η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας των φυτών αυξάνεται στο $0.12 \text{ mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη σκίαση φαίνονται μέσα από τον Πίνακα 4.

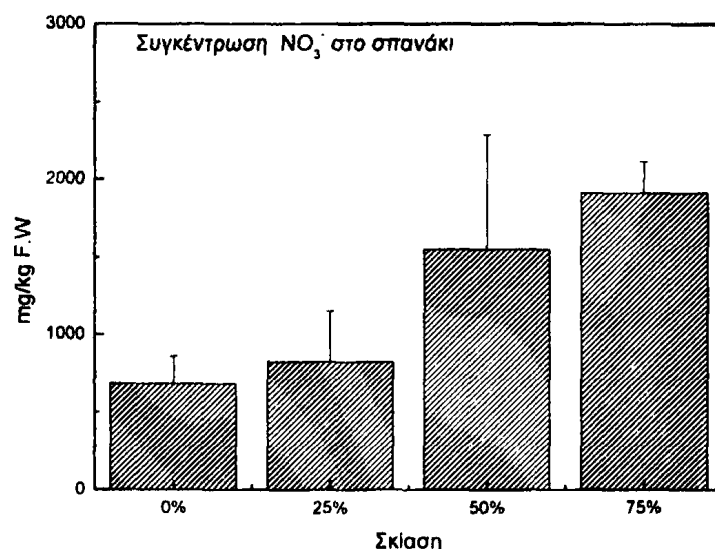
Πίνακας 4. Μέτρηση της στοματικής αγωγιμότητας (g_s : $\text{mol H}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$) των φυτών

Μεταχείριση/ ημέρες μετά τη μεταφύτευση	37	38	42	43
Σκίαση 0%	0,04 ^a ±0,02 ^a	0,05±0,02 ^a	0,19±0,05 ^a	0,26±0,03 ^a
Σκίαση ~25%	0,06±0,03 ^{a,β}	0,09±0,1 ^a	0,45±0,01 ^{a,β}	0,14±0,07 ^β
Σκίαση ~50%	0,05±0,02 ^a	0,19±0,1 ^β	0,11±0,03 ^a	0,04±0,01 ^β
Σκίαση ~75%	0,1±0,06 ^β	0,15±0,08 ^β	0,09±0,03 ^a	0,09±0,06 ^β

^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.4.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- .

Στο σχήμα 5 φαίνεται η συγκέντρωση των $\text{mg NO}_3^- / \text{Kg}$ νωπού βάρους σπανακιού κατά την ολοκλήρωση της καλλιέργειας σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.



Σχήμα 5. Συσσωρευση των $\text{NO}_3^- \text{ mg/Kg N.B.}$ σπανακιού (ppm) σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης.

Όπως και στην προηγούμενη καλλιέργεια διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία, μειώνεται η συσσωρευση των NO_3^- ιόντων στα λαχανικά με στατιστικά σημαντικό τρόπο (Πίνακας 5). Συγκεκριμένα, όταν δεν υπάρχει

Μελέτη επίδρασης φωτισμού στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά

καθόλου σκίαση, η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων στο μαρούλι ήταν πολύ χαμηλή της τάξης των 684 mg/Kg, ενώ κατά τη μεταχείριση με το μεγαλύτερο ποσοστό σκίασης 75%, η συσσώρευση NO_3^- ιόντων αυξήθηκε στα 1912 mg/Kg.

Πίνακας 5. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- (mg/Kg).

Μεταχείριση	Συγκέντρωση NO_3^- mg/Kg N.B. σπανακιού (ppm)
Σκίαση 0%	683,7±175,6 ^a
Σκίαση ~25%	825,0±327,9 ^a
Σκίαση ~50%	1550,0±736,5 ^b
Σκίαση ~75%	1912,3±202,1 ^γ

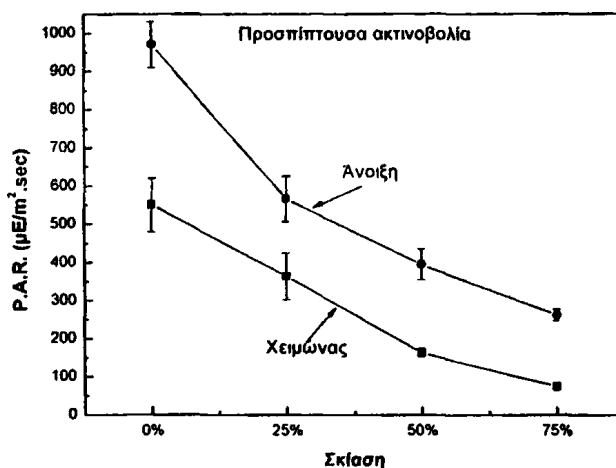
^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.



7.5 Σύγκριση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και συσσώρευσης NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά σε δύο διαφορετικές εποχές.

7.5.1 Προσπίπτουσα ακτινοβολία

Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά κατά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης κατά τη διάρκεια της χειμερινής και της εαρινής καλλιέργειας.



Σχήμα 6. Η ακτινοβολία που δέχτηκαν τα φυτά την τελευταία εβδομάδα της ανάπτυξής τους σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης κατά τη διάρκεια της χειμερινής και της εαρινής καλλιέργειας.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 4 μετρήσεων.

Είναι εμφανής η διαφορά στην προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τη διάρκεια των δύο καλλιεργειών, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές εποχές (χειμώνας, άνοιξη). Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια της εαρινής καλλιέργειας η προσπίπτουσα ακτινοβολία αυξάνεται σχεδόν κατά 50% σε σχέση με τη χειμερινή.

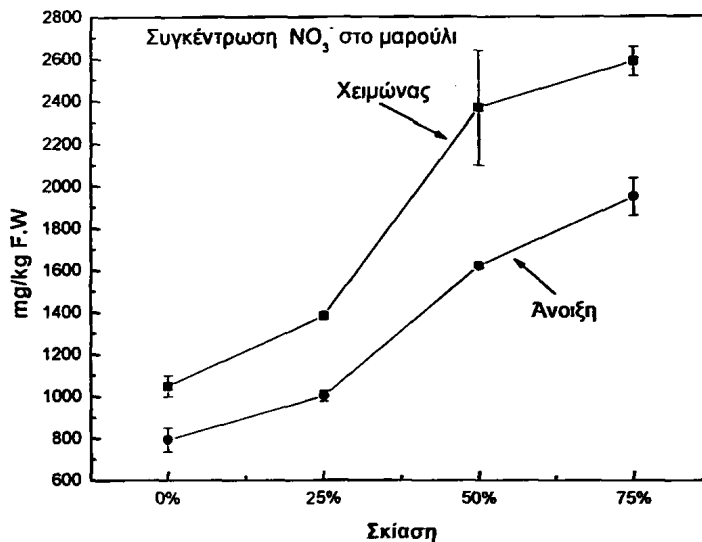
Πίνακας 6. Μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P.A.R. $\mu\text{E}/\text{m}^2.\text{sec}$) που δέχτηκαν τα φυτά

Μεταχείριση/ Εποχή	Χειμώνας	Άνοιξη
Σκίαση 0%	550,5±70,5 ^a	970,0±59,8 ^a
Σκίαση ~25%	363,2±61,4 ^b	566,3±59,8 ^b
Σκίαση ~50%	163,6±10,6 ^γ	394,5±40,6 ^γ
Σκίαση ~75%	74,00±9,2 ^δ	261,5±15,2 ^δ

^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.5.2 Συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά

Στο σχήμα 7 φαίνεται η συγκέντρωση των $\text{mg NO}_3^- / \text{Kg}$ νωπού βάρους μαρουλιού κατά την ολοκλήρωση της καλλιέργειας σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης κατά τη διάρκεια της χειμερινής και της εαρινής καλλιέργειας.



Σχήμα 7. Συσσώρευση των NO_3^- mg/Kg N.B. μαρουλιού (ppm) σε όλες τις μεταχειρίσεις σκίασης κατά τη διάρκεια της χειμερινής και της εαρινής καλλιέργειας.

I: Αποτελεί το τυπικό σφάλμα κάθε σημείου που είναι ο μέσος όρος $\pm SE$ 3 μετρήσεων.

Μέσα από το σχήμα φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυτά της κάθε καλλιέργειας. Συγκεκριμένα, όπως φάνηκε και από το προηγούμενο σχήμα το χειμώνα που η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μειωμένη, η περιεκτικότητα των μαρουλιών σε NO_3^- ιόντα είναι αυξημένη. Αντίθετα, την άνοιξη που η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι αυξημένη κατά 50%, η περιεκτικότητα των μαρουλιών σε NO_3^- ιόντα μειώνεται αντίστοιχα. Ενδεικτικά, ενώ το χειμώνα η μέγιστη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων είναι $2588 \text{ mg NO}_3^- / \text{Kg}$ νωπού βάρους μαρουλιού, την άνοιξη η αντίστοιχη συγκέντρωση μειώνεται στα $1948 \text{ mg NO}_3^- / \text{Kg}$ νωπού βάρους μαρουλιού.

Πίνακας 7. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε NO_3^- (mg/Kg).

Μεταχείριση/ Εποχή	Χειμώνας	Άνοιξη
Σκίαση 0%	1050,0±50,0 ^a	794,3±57,3 ^a
Σκίαση ~25%	1382,7±16,2 ^b	1002,7±25,3 ^b
Σκίαση ~50%	2370,0±270,6 ^γ	1621,7±12,6 ^γ
Σκίαση ~75%	2588,3±68,3 ^δ	1948,7±88,2 ^δ

^{a,β,γ,δ} Στους μέσους με διαφορετικό γράμμα κρίνονται ως στατιστικά σημαντικές για επίπεδο $p < 0,05$ μεταξύ των μεταχειρίσεων της ίδιας στήλης.

7.6 Συζήτηση

Συνοψίζοντας, οι φυσιολογικές παράμετροι των φυτών που εξετάστηκαν ως προς την εξάρτησή τους από το ποσοστό σκίασης και την επίδρασή τους στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλια και σπανάκια), ήταν ο φωτοσυνθετικός ρυθμός, η διαπνοή και η στοματική αγωγιμότητα ^{66,68,69}.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων και τη στατιστική τους επεξεργασία διαπιστώθηκε ότι οι τιμές των φυσιολογικών παραμέτρων επηρεάζονται άμεσα από το ποσοστό σκίασης και συνδέονται με τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυτά.

Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στις τιμές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανάλογα με το ποσοστό σκίασης (Πίνακας 1). Επιπλέον, στατιστικά σημαντικές διαφορές στην προσπίπτουσα ακτινοβολία παρατηρήθηκαν και μεταξύ των διαφορετικών εποχών που πραγματοποιήθηκαν οι καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, η προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τη διάρκεια της εαρινής καλλιέργειας ήταν αρκετά υψηλότερη από αυτή κατά τη διάρκεια της χειμερινής, επηρεάζοντας και τις υπόλοιπες παραμέτρους που παρατίθενται στη συνέχεια, συμφωνώντας με προηγούμενους ερευνητές ²¹⁻²³.

Όπως διαπιστώθηκε, η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού των φυτών. Στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του φωτοσυνθετικού ρυθμού παρατηρήθηκαν μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων σκίασης (Πίνακας 2), οι οποίες ήταν ανάλογες με τις τιμές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ^{16-20,68,69}.

Το ίδιο ισχύει και για το ρυθμό διαπνοής των φυτών, ο οποίος μειώνεται όσο μειώνεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία, δηλαδή όσο αυξάνεται το ποσοστό σκίασης. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που παρατηρήθηκαν στο ρυθμό διαπνοής των φυτών μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων σκίασης (Πίνακας 3), αποδίδονται στο



γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ηλιοφάνεια, τόσο μικρότερη είναι και η υγρασία στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα ο ρυθμός διαπνοής όταν δεν υπάρχει σκίαση να είναι αυξημένος και να μειώνεται όσο αυξάνεται η σκίαση ⁶⁶.

Αντιστρόφως ανάλογος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι η στοματική αγωγιμότητα των φυτών. Όπως αναφέρεται παραπάνω στη θεωρία, όσο μεγαλύτερη είναι η ηλιοφάνεια, τόσο περισσότερο κλείνουν τα στομάτια των φυτών προκειμένου να δεσμεύσουν την υγρασία στο εσωτερικό τους και μειώνεται η τιμή της στοματικής αγωγιμότητας. Συνεπώς, όταν η ηλιοφάνεια μειώνεται εξαιτίας της σκίασης, η στοματική αγωγιμότητα αυξάνεται, χωρίς να παρατηρούνται ιδιαίτερες στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων σκίασης (Πίνακας 4) ⁶⁶.

Όσον αφορά στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυτά, μέσα από την παρούσα έρευνα γίνεται εμφανές ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη συσσώρευσή τους. Μέσα από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα των φυτών σε NO_3^- ιόντα, ανάλογα με το επίπεδο σκίασης (Πίνακας 5). Συγκεκριμένα, οι τιμές των NO_3^- ιόντων στα φυτά που δεν σκιάζονταν καθόλου ήταν πολύ χαμηλές, ενώ όσο αυξανόταν το ποσοστό της σκίασης αυξανόταν και η περιεκτικότητά τους σε NO_3^- ιόντα. Επιπλέον, η παρούσα έρευνα έδειξε ότι τα μαρούλια τείνουν να συσσωρεύουν περισσότερα NO_3^- ιόντα από τα σπανάκια, όπως είχε παρατηρηθεί στο 6^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής.

Τέλος, στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν μεταξύ των δύο εποχών που πραγματοποιήθηκαν οι καλλιέργειες, δικαιολογώντας έτσι τις διαφορές στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυτά των δύο καλλιεργειών καθώς και των ορίων που έχει θεσπίσει η Ε.Ε και είναι διαφορετικά για κάθε εποχή (Πίνακας 1.1).



7.7 Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, διαπιστώθηκε πως ο φωτισμός κάτω από φυσιολογικές συνθήκες στο θερμοκήπιο, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλια και σπανάκια). Αρχικά, είναι εμφανής η τάση των μαρουλιών να συσσωρεύουν περισσότερα NO_3^- ιόντα από ότι τα σπανάκια.

Επιπλέον, έγινε σαφές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τόσο λιγότερα NO_3^- ιόντα τείνουν να συσσωρεύουν τα φυτά.

Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται ακόμη περισσότερο μέσα από τη σύγκριση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της συσσώρευσης NO_3^- ιόντων σε δύο διαφορετικές εποχές, χειμώνας και άνοιξη.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι οι φυσιολογικές παράμετροι των φύλλων των φυτών εξαρτώνται άμεσα από την ένταση του φωτός. Συγκεκριμένα η φωτοσύνθεση και η διαπνοή αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του φωτός, ενώ η στοματική αγωγιμότητα παρουσίασε μείωση.



ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΔΕΛΤΙΟ

Το παρόν τεύχος περιλαμβάνει άρθρα που αφορούν στην έρευνα και στην διδασκαλία της φυσικής. Τα άρθρα αυτά έχουν ως στόχο να ενημερώσουν τους εκπαιδευτικούς και να τους βοηθήσουν στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκύπτουν στην τάξη. Τα άρθρα είναι:

- 1. Η σημασία της έρευνας στην φυσική.
- 2. Η διδασκαλία της φυσικής με τη μέθοδο της έρευνας.
- 3. Η σημασία της πειραματικής διαδικασίας.
- 4. Η σημασία της συνεργασίας στην έρευνα.
- 5. Η σημασία της κριτικής σκέψης στην έρευνα.

Ανακεφαλαίωση Πειραμάτων στο Πεδίο

Η ανακεφαλαίωση των πειραμάτων στο πεδίο είναι μια διαδικασία που βοηθάει τον μαθητή να κατανοήσει καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη βοήθεια της ερώτησης και της απάντησης. Ο μαθητής ερωτάται για τα αποτελέσματα των πειραμάτων και απαντάει με βάση τα αποτελέσματα που έχει παρατηρήσει. Η ανακεφαλαίωση των πειραμάτων στο πεδίο γίνεται με τη βοήθεια της ερώτησης και της απάντησης. Ο μαθητής ερωτάται για τα αποτελέσματα των πειραμάτων και απαντάει με βάση τα αποτελέσματα που έχει παρατηρήσει.



ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Το 6^ο και 7^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής πραγματεύονται το συστηματικό έλεγχο της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας, καθώς και τους παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Κατά το χρονικό διάστημα από το Δεκέμβριο του 2005 έως το Δεκέμβριο του 2007, πραγματοποιήθηκε συστηματικός έλεγχος των NO_3^- ιόντων σε νερό (πόσιμο, επιφανειακό, υπόγειο), φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι) βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας και έδαφος (υπόστρωμα καλλιέργειας) του νομού Αιτωλοακαρνανίας, ανά δύο μήνες.

Σε όλες τα δείγματα που αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν ήταν πολύ χαμηλότερες από τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Συγκεκριμένα, παρόλο που οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στο πόσιμο νερό αποτελούν σύνηθες πρόβλημα στην Ευρώπη, στο νομό Αιτωλοακαρνανίας η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων κυμαίνεται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, όπως έχουν δείξει και προηγούμενες έρευνες ¹³⁹.

Το ίδιο ισχύει και για τα επιφανειακά ύδατα (ποτάμια, λίμνες, λιμνοθάλασσες) του νομού. Αντίστοιχες ευρωπαϊκές έρευνες έχουν δείξει πως -εκτός από τις Σκανδιναβικές χώρες και τη Βόρεια Αγγλία- οι ανιχνευθείσες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα επιφανειακά ύδατα του νομού Αιτωλοακαρνανίας ήταν οι χαμηλότερες σχεδόν σε ολόκληρη την Ευρώπη ¹³⁹.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, ο έλεγχος έγινε σε δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις άρδευσης βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στις γεωτρήσεις συμβατικής καλλιέργειας, αλλά σε καμία περίπτωση υψηλότερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια της Ε.Ε. ¹³⁹.

Επιπλέον, η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε πως η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων επηρεάζεται από την εποχιακή διακύμανση. Συγκεκριμένα, στα επιφανειακά ύδατα (ποτάμια, λίμνες, λιμνοθάλασσες) παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ άνοιξης και φθινοπώρου, όπου γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων.



Στη συνέχεια, προκειμένου να μελετηθούν οι παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά, πραγματοποιήθηκε συστηματικός έλεγχος των NO_3^- ιόντων σε φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι) βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας, καθώς και στο έδαφος που αποτελούσε το υπόστρωμα της καλλιέργειας των φυτών, στο νομό Αιτωλοακαρνανίας.

Τα αποτελέσματα, σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία ^{37,41.44.47.60.140.141}, έδειξαν ότι ο τύπος του λιπάσματος επηρεάζει τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά. Συγκεκριμένα, τα φυτά βιολογικής καλλιέργειας παρουσίασαν μικρότερη συσσώρευση NO_3^- ιόντων σε σχέση με τα φυτά συμβατικής καλλιέργειας, όπως διαπιστώθηκε και για τα αντίστοιχα δείγματα εδάφους.

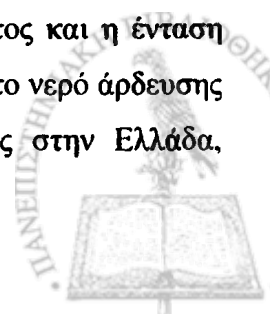
Τόσο στα φυτά, όσο και στα δείγματα εδάφους παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές τόσο μεταξύ του τύπου της καλλιέργειας, όσο και μεταξύ των εποχών. Έτσι, διαπιστώθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις συμβατικές καλλιέργειες, ενώ αυξημένες και στους δύο τύπους καλλιέργειας ήταν κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου που γίνεται η εφαρμογή των λιπασμάτων.

Εμβαθύνοντας στους παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά, σχεδιάστηκε πειραματική καλλιέργεια με διαφορετικά επίπεδα σκίασης, που μελετούσε την επίδραση του φωτισμού ^{16-20.68.69} στην περιεκτικότητα των φυτών σε NO_3^- ιόντα. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι αυξημένη ένταση φωτισμού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συσσώρευσης NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Συνοψίζοντας, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον του νομού Αιτωλοακαρνανίας ήταν εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η Ε.Ε.

Παρά το γεγονός ότι ο νομός Αιτωλοακαρνανίας αποτελεί αγροτική περιοχή όπου λαμβάνει χώρα η εφαρμογή νιτρικών λιπασμάτων, τόσο οι μεγάλοι υδάτινοι όγκοι των υδάτινων ταμιευτήρων, όσο και οι έντονες βροχοπτώσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αραιώση των NO_3^- ιόντων στα επιφανειακά ύδατα. Στη συνέχεια, μέσω της εδαφικής διήθησης η συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων μειώνεται και στα υπόγεια ύδατα.

Επιπλέον, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συσσώρευση NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά, διαπιστώθηκε πως είναι ο τύπος του λιπάσματος και η ένταση του φωτός. Συγκεκριμένα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων στο νερό άρδευσης και στο έδαφος, καθώς και η εκτεταμένη περίοδος ηλιοφάνειας στην Ελλάδα,



αποτρέπουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι και σπανάκι).

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ
ΕΔΑΦΟΥΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Επίδραση Ιόντων Ηλεκτρολύτη στη δέσμευση

Cd^{2+} στην επιφάνεια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Ειδική

Συνεργιστικότητα έναντι στην επίδραση

Υψηλής Ιοντικής Ισχύος.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ Cd^{2+} ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ $\gamma-Al_2O_3$: ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΝΕΡΓΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ.

8.1 Εισαγωγή

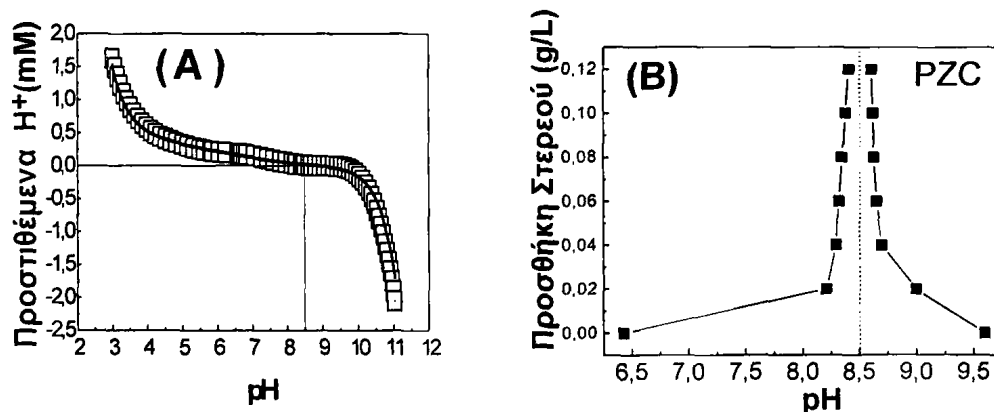
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μελέτη της επίδρασης του τύπου και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στην προσρόφηση μετάλλου σε οξείδιο.

Συγκεκριμένα, το υλικό προσρόφησης είναι η $\gamma-Al_2O_3$, το μέταλλο είναι το Κάδμιο (Cd^{2+}) και οι ηλεκτρολύτες είναι KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

8.2 Επιφανειακό φορτίο της $\gamma-Al_2O_3$

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του οξειδίου $\gamma-Al_2O_3$.

Ο χαρακτηρισμός περιλάμβανε τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC), καθώς και τον προσδιορισμό των επιφανειακών θέσεων της $\gamma-Al_2O_3$.



Σχήμα 1. (A) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος- βάσης για τη $\gamma-Al_2O_3$: (\square) πειραματικά δεδομένα, (-) θεωρητικό μοντέλο χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 8.2. (B) Τιτλοδότηση μάζας για τη $\gamma-Al_2O_3$

Οι παραπάνω πληροφορίες προκύπτουν από την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και την τιτλοδότηση μάζας, των οποίων οι τεχνικές έχουν αναλυθεί στις παραγράφους 5.4.1 και 5.4.2.

Το Σχήμα 1 παρουσιάζει την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσης (Σχήμα 1A) και την τιτλοδότηση μάζας της γ - Al_2O_3 (Σχήμα 1B), αντίστοιχα. Σε $\text{pH} > 8.5$ η επιφάνεια του οξειδίου απελευθερώνει H^+ , ενώ σε $\text{pH} < 8.5$ αυτό αντιστρέφεται, δηλαδή η γ - Al_2O_3 προσλαμβάνει πρωτόνια. Αυτή η συμπεριφορά είναι τυπική για τη γ - Al_2O_3 ^{75,86,142}. Όπως φαίνεται από τη θεωρητική προσομοίωση (συνεχής γραμμή Σχήμα 1A), το pH_{PZC} , για το συγκεκριμένο οξείδιο του αργιλίου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, είναι 8.5, σε αντιστοιχία με την τιτλοδότηση μάζας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το TLM ήταν πιο κατάλληλο από το DLM για να περιγράψει την πρωτονίωση- αποπρωτονίωση της γ - Al_2O_3 , σε αντιστοιχία με τους He et al.⁷⁵ και Sprycha⁸⁶. Το TLM χρησιμοποιήθηκε επίσης και στην προσρόφηση του Cd^{2+} και των ιόντων στη γ - Al_2O_3 . Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης K_{int}^+ , K_{int}^- που προέκυψαν, παρατίθενται στον Πίνακα 8.1 και βρίσκονται σε ικανοποιητική αντιστοιχία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για τη γ - Al_2O_3 ^{75,86,142}.

8.3 Πρόσληψη Cd^{2+}

Μετά το χαρακτηρισμό της γ - Al_2O_3 , πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης Cd^{2+} με διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4) και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (45 mM και 484 μM).

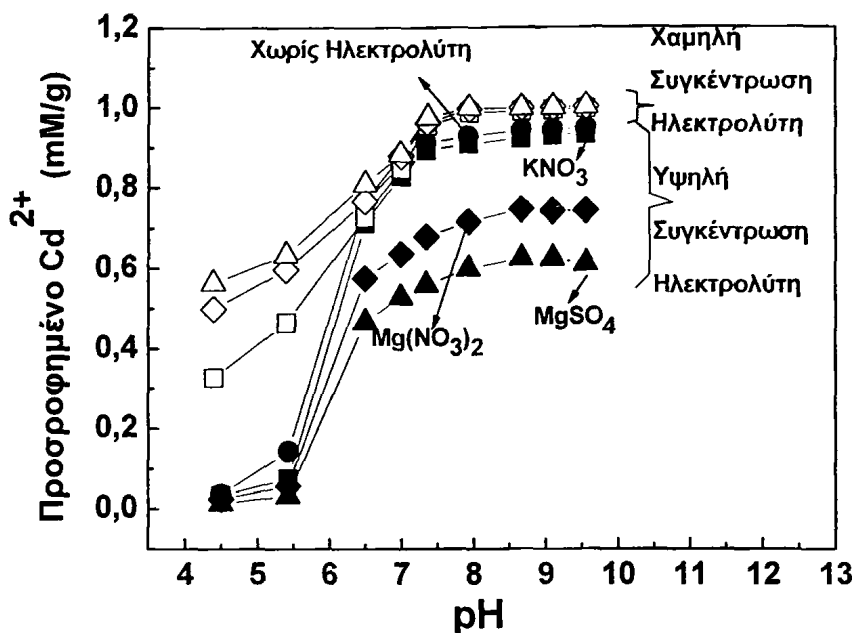
Τα πειράματα χωρίστηκαν σε δύο τύπους:

- α) Με υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, και
- β) Με χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

8.3.1 Πρόσληψη Cd^{2+} : Υψηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

Προφίλ προσρόφησης Cd^{2+} συναρτήσει του pH : Στο Σχήμα 2A (κλειστά σύμβολα) παρουσιάζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη γ - Al_2O_3 παρουσία διαφορετικών τύπων ηλεκτρολύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις, το προφίλ της δέσμευσης του Cd^{2+} συναρτήσει του pH , παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε αλκαλικές τιμές pH (pH 7-9.5). Αυτό το φαινόμενο είναι σύνηθες στην πρόσληψη κατιόντων μετάλλου από ποικίλως φορτισμένες επιφάνειες οξειδίων¹⁴³⁻¹⁴⁵. Η υψηλότερη προσρόφηση Cd^{2+} από τη γ - Al_2O_3 χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη είναι 0.95 mM/g. Παρουσία 45 mM KNO_3 , η μέγιστη προσρόφηση Cd^{2+} είναι ελαφρώς μικρότερη, 0.8 mM/g, ενώ όταν ο ηλεκτρολύτης είναι 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ή 45 mM MgSO_4 παρατηρείται

σημαντική μείωση της προσρόφησης Cd^{2+} , με μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση 0.5 και 0.6 mM/g, αντίστοιχα, βλέπε Σχήμα 2. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} παρατηρείται με την εξής σειρά $[MgSO_4 > Mg(NO_3)_2 > KNO_3]$.



Σχήμα 2. Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$: (●) χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, (■) 45 mM KNO_3 , (◆) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▲) 45 mM $MgSO_4$, (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (Δ) 484 μM $MgSO_4$. (Οι γραμμές δεν αποτελούν θεωρητική προσομοίωση, απλά ενώνουν τα σημεία μεταξύ τους).

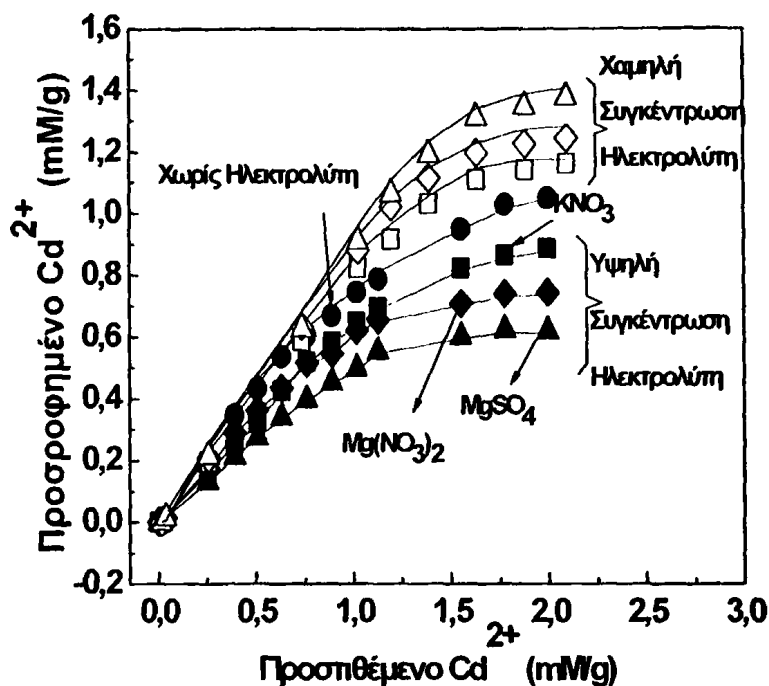
Αυτή η αξιοσημείωτη διαφορά στην προσρόφηση του μετάλλου που παρατηρείται μεταξύ των διαφορετικών ειδών ηλεκτρολύτη, δεν αποδίδεται μόνο στην επίδραση της ιοντικής ισχύος.

Συνεπώς, τα αποτελέσματα της προσρόφησης Cd^{2+} στο Σχήμα 2Α δείχνουν ότι το είδος των ιόντων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτης, επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd^{2+} με έναν παράδοξο τρόπο.

Ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} : Το φαινόμενο της παρεμπόδισης της προσρόφησης του Cd^{2+} ανάλογα με το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως άλας, επαληθεύτηκε και στην περίπτωση των ισόθερμων προσρόφησης του μετάλλου οι οποίες έγιναν σε pH 6.5 (Σχήμα 3).



Οι ισόθερμες παρουσιάζουν ένα χαρακτηριστικό προφίλ τύπου Langmuir. Το οριζόντιο τμήμα προσδιορίζει τη μέγιστη πρόσληψη Cd^{2+} .



Σχήμα 3. Ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} σε pH 6.5 σε 20 mg γ - Al_2O_3 : (---) θεωρητική πρόβλεψη χρησιμοποιώντας την Ισόθερμη Langmuir και τις τιμές από τις σταθερές δέσμευσης που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης Cd^{2+} παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη (●) χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, (■) 45 mM KNO_3 , (◆) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▲) 45 mM $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση Cd^{2+} παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (Δ) 484 μM $MgSO_4$.

Έτσι, σύμφωνα με το Σχήμα 3, η παρουσία του 45 mM KNO_3 , προκαλεί μικρή μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} (από τα 1.45 mM/g στα 0.9 mM/g), ενώ τα 45 mM $Mg(NO_3)_2$ ρίχνουν ακόμη περισσότερο την προσρόφηση στα 0.7 mM/g. Η παρουσία 45 mM $MgSO_4$ παρουσιάζει εμφανώς σημαντικότερη επίδραση μειώνοντας τη δέσμευση στα 0.55 mM/g.

Συνεπώς, μελετώντας παράλληλα τα αποτελέσματα από τις ισόθερμες και τα αποτελέσματα της προσρόφησης του Cd^{2+} συναρτήσεως του pH, προκύπτει το συμπέρασμα πως

α) η προσρόφηση του Cd^{2+} επηρεάζεται από το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης.

β) η προσρόφηση του Cd^{2+} επηρεάζεται δραματικά και από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Για πιο ολοκληρωμένη παρουσίαση, οι ισόθερμες Langmuir προσαρμόστηκαν πάνω στα αποτελέσματα (συνεχής γραμμή Σχήμα 3). Ωστόσο, όπως φαίνεται στη συνέχεια, είναι απαραίτητη η εμβάθυνση στη θεωρητική ανάλυση, της οποίας οι βασικές υποθέσεις που εξασφαλίζουν την αξιοπιστία της Ισόθερμης Langmuir (μονές θέσεις δέσμευσης χωρίς ανταγωνιστικά φαινόμενα), δεν υφίστανται παρουσία ιόντων ηλεκτρολύτη.

Συμπερασματικά, και το προφίλ της προσρόφησης του Cd^{2+} συναρτήσει του pH και οι ισόθερμες δείχνουν ότι:

- α) Σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ηλεκτρολύτη παρεμποδίζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma-Al_2O_3$,
- β) Η παρεμπόδιση της πρόσληψης του Cd^{2+} εξαρτάται από το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης.

8.3.2 Πρόσληψη Cd^{2+} : Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

Προφίλ προσρόφησης Cd^{2+} συναρτήσει του pH: Στο Σχήμα 2 (ανοιχτά σύμβολα) παρουσιάζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία διαφορετικών τύπων ηλεκτρολύτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των 10^{-6} M (μ M). Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με την προσρόφηση του Cd^{2+} χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη (κλειστοί κύκλοι Σχήμα 2), τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προκαλούν αύξηση στην πρόσληψη του Cd^{2+} . Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα σε $pH < 7.5$, βλέπε $pH 5.5-6.5$ στο Σχήμα 2 (ανοιχτά σύμβολα). Επιπλέον, το είδος του ηλεκτρολύτη φαίνεται πως επιδρά καθοριστικά στη δέσμευση του Cd^{2+} . Για παράδειγμα, σε $pH 5.5$, το προσροφημένο Cd^{2+} παρουσία KNO_3 είναι περίπου 0.45 mM/g, συγκέντρωση 90% υψηλότερη από αυτή των 0.25 mM/g που παρατηρείται χωρίς την προσθήκη του ηλεκτρολύτη, ενώ η προσθήκη των $Mg(NO_3)_2$ και $MgSO_4$ ανεβάζει την προσρόφηση στα 0.55 mM/g και 0.65 mM/g αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι:

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη μπορούν να προκαλέσουν την ενίσχυση της προσρόφησης του Cd^{2+} από τη $\gamma-Al_2O_3$.

Αυτό το νέο φαινόμενο έρχεται σε καθαρή αντίθεση με τα παρεμποδιστικά φαινόμενα που παρατηρήθηκαν με τα ίδια άλατα σε υψηλές συγκεντρώσεις, (συγκρίνοντας τα κλειστά σύμβολα έναντι των ανοιχτών στο Σχήμα 2).



Ισόθερμες προσρόφησης Cd²⁺ : Το φαινόμενο της ενίσχυσης της προσρόφησης του μετάλλου που προκαλούν οι ηλεκτρολύτες όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, επαληθεύεται και μέσω των ισόθερμων προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε pH 6.5, και παρουσιάζονται με τα ανοιχτά σύμβολα στο Σχήμα 3. Το σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματα, είναι πως το είδος του ηλεκτρολύτη αποτελεί και πάλι βασικό παράγοντα για την ενίσχυση της προσρόφησης του μετάλλου. Τα αποτελέσματα των ισόθερμων είχαν παράλληλη τάση με αυτά που προέκυψαν από τα πειράματα συναρτήσεως του pH.

Συγκεκριμένα, η παρουσία 484 μM KNO_3 ενισχύει ελαφρώς τη δέσμευση στα 1.1 mM/g, ενώ τα 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ και MgSO_4 ενισχύουν σημαντικά την προσρόφηση στα 1.3 mM/g και 1.4 mM/g αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα της προσρόφησης του Cd^{2+} προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- α) οι ηλεκτρολύτες μπορούν να δράσουν είτε παρεμποδιστικά είτε συνεργιστικά στη δέσμευση του Cd^{2+} στη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH ή συγκεντρώσεων Cd^{2+} . Αξιοσημείωτα, το φαινόμενο της παρεμπόδισης ή ενίσχυσης, τροποποιείται ανάλογα με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.
- β) Το είδος του ηλεκτρολύτη παίζει καθοριστικό ρόλο. Προκειμένου να γίνει βαθύτερη μελέτη των φυσικοχημικών μηχανισμών που προσδιορίζουν αυτά τα αντικρουόμενα φαινόμενα, πραγματοποιήθηκε απευθείας μέτρηση της πρόσληψης των ιόντων των ηλεκτρολυτών από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

8.4 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη (NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+})

Μετά τη μελέτη της δέσμευσης του Cd^{2+} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, πραγματοποιήθηκε η αντίστοιχη μελέτη της προσρόφησης των ιόντων ηλεκτρολύτη NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, απουσία μετάλλου.

Αυτό επιτεύχθηκε και πάλι μέσω μελέτη της προσρόφησης συναρτήσεως του pH και ισόθερμων προσρόφησης σε pH 6.5.

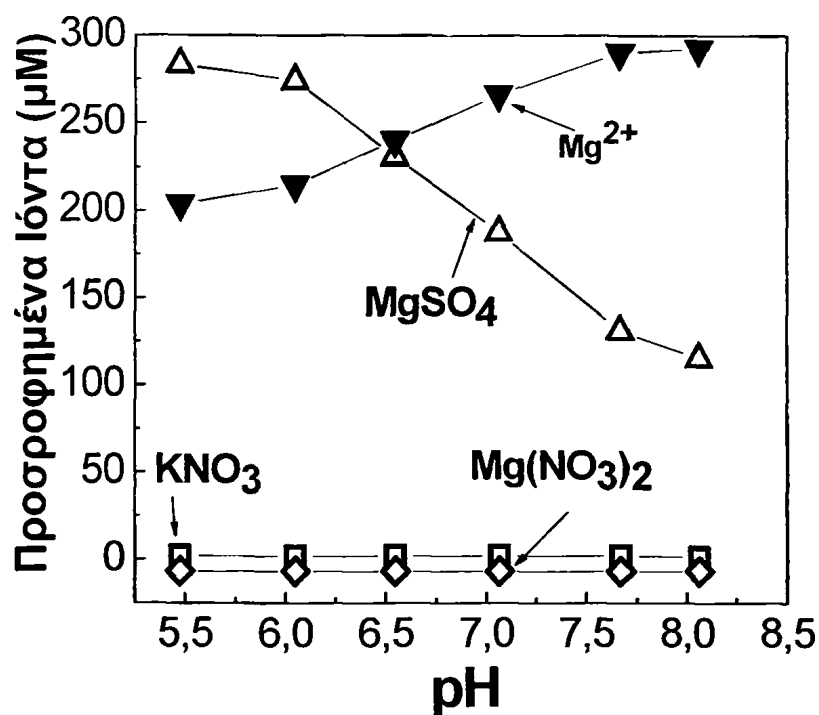
Τα πειράματα και πάλι χωρίστηκαν σε δύο τύπους:

- α) Με υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και
- β) Με χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



8.4.1 Πρόσληψη ιόντων συναρτήσει του pH

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η προσρόφηση των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε 20 $\gamma-Al_2O_3$ σε διαφορετικές τιμές pH. Το προφίλ που παρουσιάζει η προσρόφηση των SO_4^{2-} είναι χαρακτηριστικό για τα ανιόντα: αυξημένη προσρόφηση της τάξης των 260 μM στις όξινες τιμές pH (pH 5.5-6) όπου η $\gamma-Al_2O_3$ είναι ισχυρά θετικά φορτισμένη και μειωμένη προσρόφηση της τάξης των 120 μM στις αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5-8) όπου η $\gamma-Al_2O_3$ τείνει προς το σημείο μηδενικού φορτίου.



Σχήμα 4. Προσρόφηση NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$: Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης ανιόντων (\blacksquare) 45 mM KNO_3 , (\blacklozenge) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (\blacktriangle) 45 mM $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση ανιόντων (\square) 484 μM KNO_3 , (\lozenge) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (\triangle) 484 μM $MgSO_4$.

Όσον αφορά στα NO_3^- και στους δύο τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 και $Mg(NO_3)_2$), η προσρόφηση τους είναι σχεδόν μηδενική, αγγίζοντας τα όρια ανίχνευσης του οργάνου (3-4 μM). Αυτό παρατηρείται λόγω της μικρής σταθεράς δέσμευσης που παρουσιάζουν.

Η προσρόφηση του Mg^{2+} είναι η τυπική για τη δέσμευση κατιόντων: μειωμένη πρόσληψη στις όξινες τιμές και αυξημένη στις αλκαλικές τιμές pH. Συγκεκριμένα, σε τιμές pH (pH 5.5-6) όπου η $\gamma-Al_2O_3$ είναι θετικά φορτισμένη η



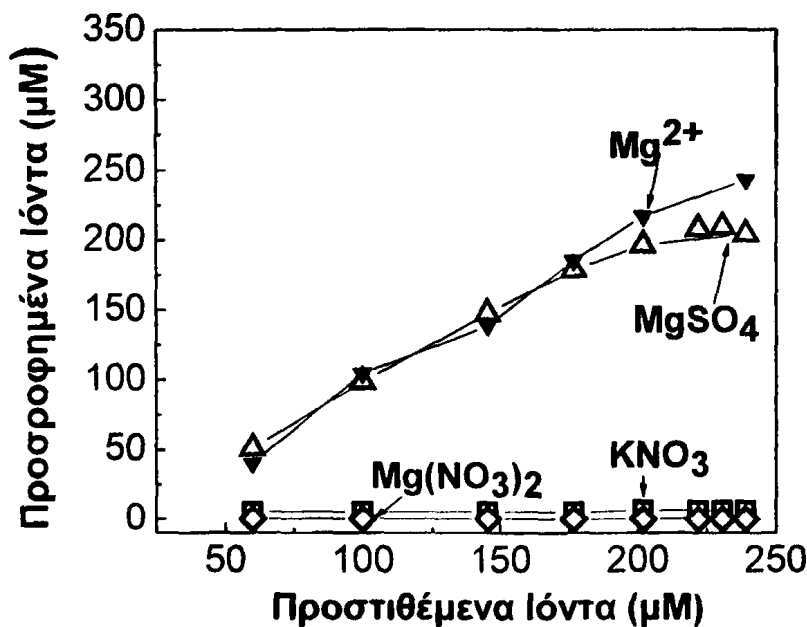
δέσμευση του Mg^{2+} είναι 200 μM , ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5-8) η δέσμευσή του αυξάνεται στα 300 μM .

Αξιοσημείωτο είναι ότι δεν παρουσιάζεται καμία αλλαγή στην προσρόφηση των ιόντων όταν αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

8.4.2 Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} οι οποίες έγιναν σε pH 6.5.

Συγκεκριμένα για τα SO_4^{2-} , παρατηρείται το χαρακτηριστικό προφίλ τύπου Langmuir το οποίο σχηματίζει ένα οριζόντιο τμήμα, προσδιορίζοντας έτσι τη μέγιστη πρόσληψη SO_4^{2-} από τη γ - Al_2O_3 . Η μέγιστη δέσμευση που παρατηρήθηκε ήταν τα 210 μM .



Σχήμα 5. Ισόθερμες προσρόφησης NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε pH 6.5 σε 20 mg γ - Al_2O_3 : Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης ανιόντων (■) 45 KNO_3 , (◆) $Mg(NO_3)_2$, (▲) $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση ανιόντων (□) KNO_3 , (○) $Mg(NO_3)_2$, (Δ) $MgSO_4$.

Όσον αφορά στα NO_3^- και στους δύο τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 και $Mg(NO_3)_2$), η προσρόφηση είναι σχεδόν μηδενική, κοντά στα όρια ανίχνευσης του



οργάνου (3-4 μM) όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Ο λόγος είναι και πάλι η μικρή σταθερά δέσμευσης που παρουσιάζουν.

Η προσρόφηση του Mg^{2+} είναι η τυπική για τη δέσμευση κατιόντων: μειωμένη πρόσληψη στις όξινες τιμές και αυξημένη στις αλκαλικές τιμές pH. Συγκεκριμένα, σε τιμές pH (pH 5.5-6) όπου η γ - Al_2O_3 είναι θετικά φορτισμένη η δέσμευση του Mg^{2+} είναι 45 μM , ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5-8) η δέσμευσή του αυξάνεται στα 250 μM .

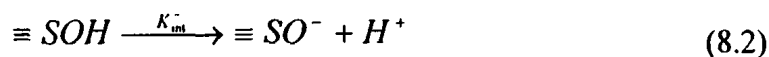
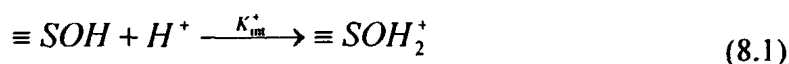
Αξίζει να σημειωθεί για μία ακόμη φορά ότι δεν παρατηρείται καμία διαφορά στη δέσμευση των ιόντων με αύξηση της συγκέντρωσής τους στο διάλυμα.

8.5 Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στο σημείο αυτό γίνεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης του Cd^{2+} στη γ - Al_2O_3 , παρουσία ηλεκτρολύτη. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης.

Τα δεδομένα και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, παρατίθενται στους Πίνακες 8.1, 8.2.

Αρχικά, τα αποτελέσματα από τις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις και από τα πειράματα προσρόφησης μοντελοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης ^{117,145}. Συγκεκριμένα επιλέγοντας το ηλεκτροστατικό μοντέλο τριπλής στοιβάδας (TLM). Τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια την προσρόφηση των ιόντων σε επιφάνειες οξειδίων, λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση περιλαμβάνει παράλληλα το συνδυασμό των αντιδράσεων στις επιφανειακές θέσεις και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων ιόντων και της επιφάνειας του οξειδίου. Στην περίπτωση της γ - Al_2O_3 , για τη θεωρητική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένας αριθμός ενεργών επιφανειακών θέσεων $\equiv SOH$, ($10 \cdot 10^{-3}$ mol/lit) σύμφωνα με τους ^{117,145}. Η ανταλλαγή πρωτονίων σε αυτές τις θέσεις περιγράφεται με τις ακόλουθες αντιδράσεις.



Οι τιμές που προέκυψαν από τις σταθερές ισορροπίας K_{int}^+ , K_{int}^- για την πρωτονίωση και την αποπρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων που σχετίζονται με την τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) σύμφωνα με την εξίσωση:



$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (|pK_{im}^+| + |pK_{im}^-|) \quad (8.3)$$

Οι σταθερές ισορροπίας των H^+ που αντιδρούν με τις επιφανειακές θέσεις, εκφράζονται ως εξής:

$$K_{im}^+ = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH](H^+)} e^{\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (8.4)$$

$$K_{im}^- = \frac{[\equiv SO^-](H^+)}{[\equiv SOH]} e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (8.5)$$

Οι αρχικοί υπολογισμοί για τις επιφανειακές ομάδες ($\equiv SOH$) προέκυψαν από τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο τριπλής στοιβάδας με σταθερές χωρητικότητας C1, C2¹⁴⁶ οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1. Φυσικοχημικές παράμετροι της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\log K_{im}^+$	6.0 ^a
$\log K_{im}^-$	-10.8 ^a
pH_{pzc}	8.5
Ειδική Επιφάνεια	180 m ² /g
TLM χωρητικότητα C1	1.2 F/ m ² ^b
TLM χωρητικότητα C2	0.2 F/ m ² ^b

^a Οι τιμές προέκυψαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο επιφανειακής δέσμευσης και την εξίσωση:

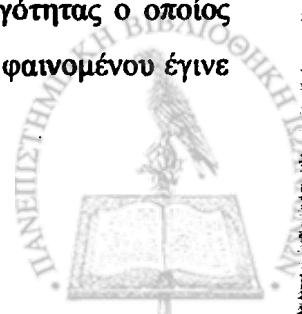
$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (|pK_{im}^+| + |pK_{im}^-|)$$

^b Οι τιμές προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση της παρούσας εργασίας

Για την εξήγηση της επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος στην προσρόφηση του Cd^{2+} χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies⁶⁵:

$$\log \gamma_i = -0.512Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} - 0.3I \quad (8.6)$$

Κατά τη θεωρητική ανάλυση, οι ενεργότητες περιγράφηκαν μέσω της σχέσης: $a = \gamma_i c$, όπου c : η συγκέντρωση στο διάλυμα και γ_i : ο συντελεστής ενεργότητας ο οποίος προκύπτει από την εξίσωση (8.6). Για τη βαθύτερη κατανόηση του φαινομένου έγινε υπόθεση των εξής αντιδράσεων:



(α) Ανιόντα ηλεκτρολύτη (SO_4^{2-} , NO_3^{-1})

(β) Κατιόν ηλεκτρολύτη (Cd^{2+} , Mg^{2+})

(γ) Μέταλλο (Cd^{2+})

Όπως αποδεικνύεται παρακάτω, η εξίσωση Davies, καθώς και οι εξισώσεις 8(7,8):



Για τα ανιόντα

όπου $A^{v-} = SO_4^{2-}$, NO_3^{-1} , $v=2$ ή 1 αντίστοιχα

και



Για τα κατιόντα των μετάλλων

όπου $M^{2+} = Cd^{2+}$ ή Mg^{2+} , δείχνοντας ότι τα κατιόντα ηλεκτρολύτη και το Cd^{2+} αντιμετωπίζονται ενιαία.

Επιπλέον, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ακρίβεια στην ανάλυση της δέσμευσης των ιόντων, κατά τη θεωρητική ανάλυση συμπεριλήφθηκαν οι αντιδράσεις 4(α, β), 5α, 6α, που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. Από τις αντιδράσεις 5α, 6α, του Πίνακα 8.2, φαίνεται πως τα ιόντα ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν μη μηδενική δέσμευση, συνεπώς μη μηδενικό $\log K$, για τις θετικά φορτισμένες αμφοτερικές επιφανειακές θέσεις $\equiv SOH_2^+$ του οξειδίου. Αντίστοιχα, υψηλής σημασίας στην παρούσα εργασία είναι η υπόθεση της συνεργιστικής δέσμευσης του Cd^{2+} παρουσία ανιόντων όπως το SO_4^{2-} ή το NO_3^- , στις επιφανειακές θέσεις $\equiv SOH_2^+$, όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση:



η οποία περιγράφεται στις αντιδράσεις 5β και 6β του Πίνακα 8.2. Παρόμοια επιφανειακά τριαδικά χημικά είδη σχηματίζει και το Mg^{2+} , τα οποία περιγράφονται στις αντιδράσεις 7α και 7β του Πίνακα 8.2. Το μοντέλο αυτό είναι παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποίησαν οι Ali και Dzombak⁹⁵. Συγκεκριμένα, στα τριαδικά σύμπλοκα του τύπου [μέταλλο/ ανιόν/ επιφάνεια] επικαλούνται για την αλληλεπίδραση των ιόντων του Cu^{2+} με το γκαϊτίτη, παρουσία οργανικών ανιόντων όπως τα καρβοξύλια και φαινολικά ανιόντα⁹⁵.

Αυτή η προσέγγιση, υποδηλώνει ότι η διαφορά μεταξύ της προσρόφησης του ηλεκτρολύτη και του μετάλλου είναι μόνο ποσοτική. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει



διαφορά μόνο στις τιμές των σταθερών δέσμευσης $\log K$ για τα συγκεκριμένα ιόντα. Οι ηλεκτρολύτες είναι φυσικοχημικά δραστικά συστατικά, απλώς λόγω χαμηλότερων σταθερών πρόσδεσης, τα φαινόμενα προσρόφησής τους εκδηλώνονται σε μικρότερη κλίμακα. Η υψηλή ιοντική ισχύς, επηρεάζει τόσο τις ενεργότητες των χημικών ειδών του διαλύματος, όσο και τις σταθερές δέσμευσης για τα επιφανειακά χημικά είδη με έμμεσο τρόπο μέσω του στρώματος διάχυσης^{81,117,145}.

Όπως γίνεται προφανές μέσα από τον Πίνακα 8.2, το σημείο αναφοράς της παρούσας εργασίας είναι ο ρόλος των ιόντων στα τριαδικά συστήματα, αντιδράσεις 5(β), 6(β), 7(β). Από τα πειράματα διαπιστώθηκε πως τα ιόντα ηλεκτρολύτη δεν είναι αδρανείς σφαίρες, αλλά τόσο το είδος του ιόντος, όσο και η συγκέντρωσή του επηρεάζουν τη δέσμευση του μετάλλου. Οι αντιδράσεις 5α,β, και 6α,β αποδεικνύουν πως η δέσμευση του ιόντος στην επιφάνεια του οξειδίου έχει ως αποτέλεσμα την ενισχυμένη συμπροσρόφηση του μετάλλου (Cd^{2+}). Επιπλέον, στις αντιδράσεις 7α,β, παρατηρείται πως οι σταθερές δέσμευσης του Mg^{2+} στην επιφάνεια (παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη) είναι πολύ χαμηλές κι έτσι δεν προκαλούν ανταγωνισμό με τα ιόντα Cd^{2+} εμποδίζοντας τη δέσμευσή του στις $\equiv SO^-$ θέσεις, όπως στην περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος.



Πίνακας 8.2. Εξισώσεις ισορροπίας και σταθερές των αντιδράσεων

Αντίδραση	LogK	Αναφορά
<u>Αντιδράσεις στο διάλυμα</u>		
(1) $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14.00	130
<u>Υδρόλυση των μετάλλων</u>		
(2α) $Cd^{2+} \leftrightarrow Cd(OH)^+$	10.08	130
(2β) $Mg^{2+} \leftrightarrow Mg(OH)^+$	11.44	130 99
(2γ) $Cd^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Cd(NO_3)_2$	-0.46	
(3δ) $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow MgSO_4$	-10.22	
(3ε) $Mg^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Mg(NO_3)_2$	-11.00	
<u>Αντιδράσεις στην επιφάνεια</u> <u>Πρωτονίωση της Αλούμινας</u>		
(3α) $\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$	-10.8±0.1 -10.20 -10.60 -9.05	Παρούσα εργασία 147 148 75
(3β) $\equiv SOH + H^+ \leftrightarrow \equiv SOH_2^+$	6.0±0.1 5.80 6.85 7.89	Παρούσα εργασία 147 148 75
<u>Προσρόφηση των ιόντων στην Αλούμινα</u>		
(4α) $\equiv SO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOCd)^{+1}$	2.6±0.4 2.7 3.8	Παρούσα εργασία 149 150
(4β) $\equiv SO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOMg)^{+1}$	4.9±0.2 4.2	Παρούσα εργασία 122
(5α) $\equiv SOH_2^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow (\equiv SOH_2SO_4)^{-1}$	7.0±0.4 4.5	Παρούσα εργασία 75
(5β) $\equiv SOH_2^+ + SO_4^{2-} + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOH_2SO_4 Cd)^{+1}$	4.3±0.4	Παρούσα εργασία
(6α) $\equiv SOH_2^+ + NO_3^- \leftrightarrow (\equiv SOH_2 NO_3)$	-3.5±0.3	Παρούσα εργασία
(6β) $\equiv SOH_2^+ + NO_3^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOH_2 NO_3 Cd)^{2+}$	-1.5±0.2	Παρούσα εργασία
(7α) $\equiv SOH_2^+ + NO_3^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOH_2 NO_3 Mg)^{2+}$	-4.0±1.0	Παρούσα εργασία
(7β) $\equiv SOH_2^+ + SO_4^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOH_2 SO_4 Mg)^{+}$	-5.0±1.0	Παρούσα εργασία

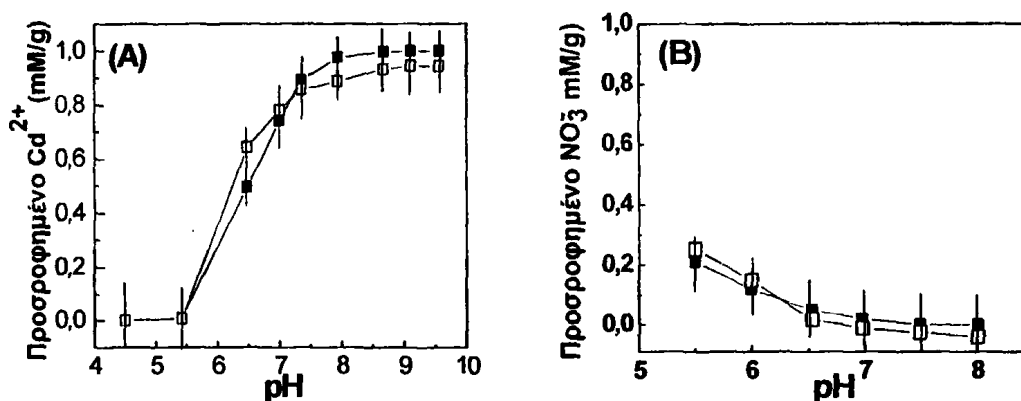
Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης αναφέρονται σε Ιοντική Ισχύ=0 και Θερμοκρασία 25°C.



8.5.1 Θεωρητική ανάλυση:

Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

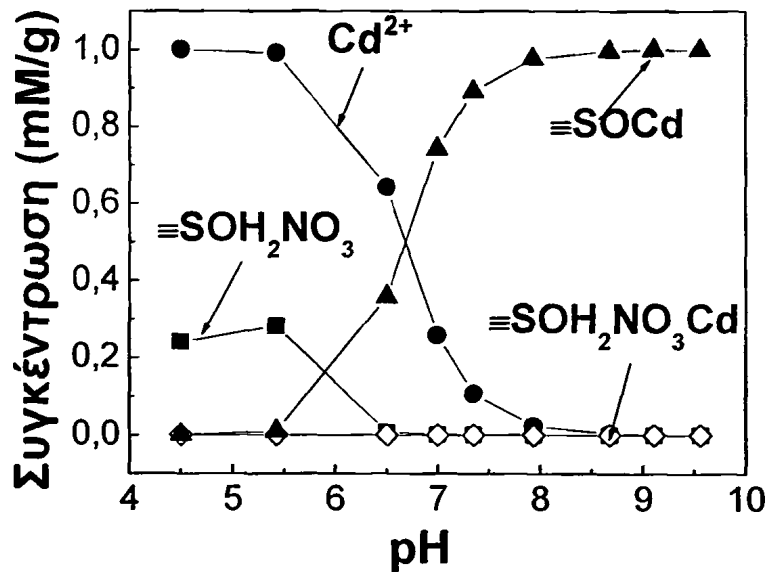
Στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) η προσρόφηση του Cd^{2+} είναι μηδενική, ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH 7.5-9.5) η προσρόφηση του μετάλλου αυξάνεται σημαντικά φτάνοντας τα 1 mM/g (Σχήμα 6A). Σύμφωνα με τη θεωρία^{81,117,145}, η ελαφρά μείωση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της υψηλής ιοντικής ισχύος.



Σχήμα 6. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 6B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρείται ότι η προσρόφηση τους είναι μηδενική στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), ενώ ακόμη και στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5) η προσροφούμενη συγκέντρωση άγγιζε τα όρια ανίχνευσης του οργάνου και δεν ξεπερνούσε τα 0.2 mM/g.

Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή (speciation) του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

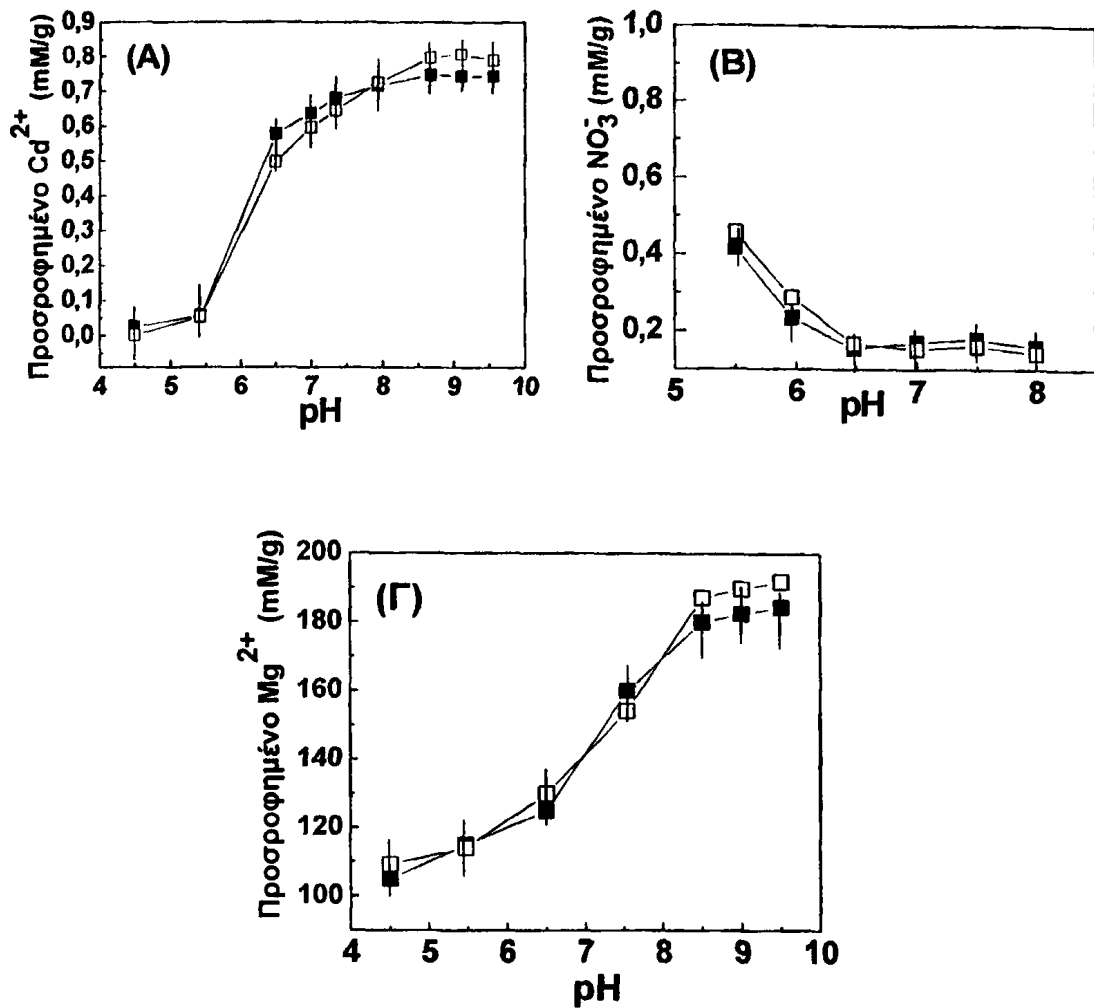


Σχήμα 7. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Σύμφωνα με το Σχήμα 7, σχηματίζεται στην επιφάνεια μόνο το χημικό είδος $\equiv SOCd^+$. Το χημικό είδος ($\equiv SOH_2^+NO_3^-$) εξηγεί τις χαμηλές συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων.

Στο 8A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$. Παρατηρείται μία επιπλέον μείωση στη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} , 0.75 mM/g. Αυτή η εντονότερη παρεμπόδιση της πρόσληψης του Cd^{2+} οφείλεται στον ειδικό ανταγωνισμό μεταξύ του Cd^{2+} και του Mg^{2+} , για δέσμευση στις $\equiv SO^-$ θέσεις (Σχήμα 9).

Στο Σχήμα 8B παρουσιάζεται η προσρόφηση των NO_3^- στη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, όταν ηλεκτρολύτης είναι τα 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

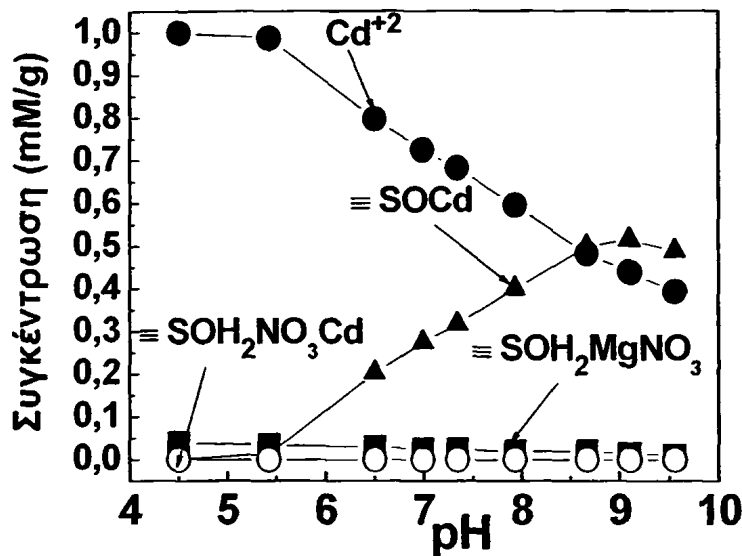


Σχήμα 8. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα. (Γ) Προσρόφηση Mg^{2+} σε 20 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Παρατηρείται ότι παρουσία $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, επέρχεται ελαφρά αύξηση στη πρόσληψη των NO_3^- σε τιμές pH < 6.5, οι οποίες δεν ξεπερνούν τα 0.25 mM/g.

Στο Σχήμα 8Γ παρουσιάζεται η σημαντική προσρόφηση του Mg^{2+} παρουσία ηλεκτρολύτη 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} παρουσιάζει αύξηση από 2.03 σε 2.90 mM σε αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5- 7.5) και

σταθεροποιείται σε pH 8 στα 2.90 mM. Αυτό το προφίλ προσρόφησης είναι τυπικό για κατιόντα μετάλλου από τις αμφοτερικές επιφάνειες των οξειδίων^{142,143,145}.



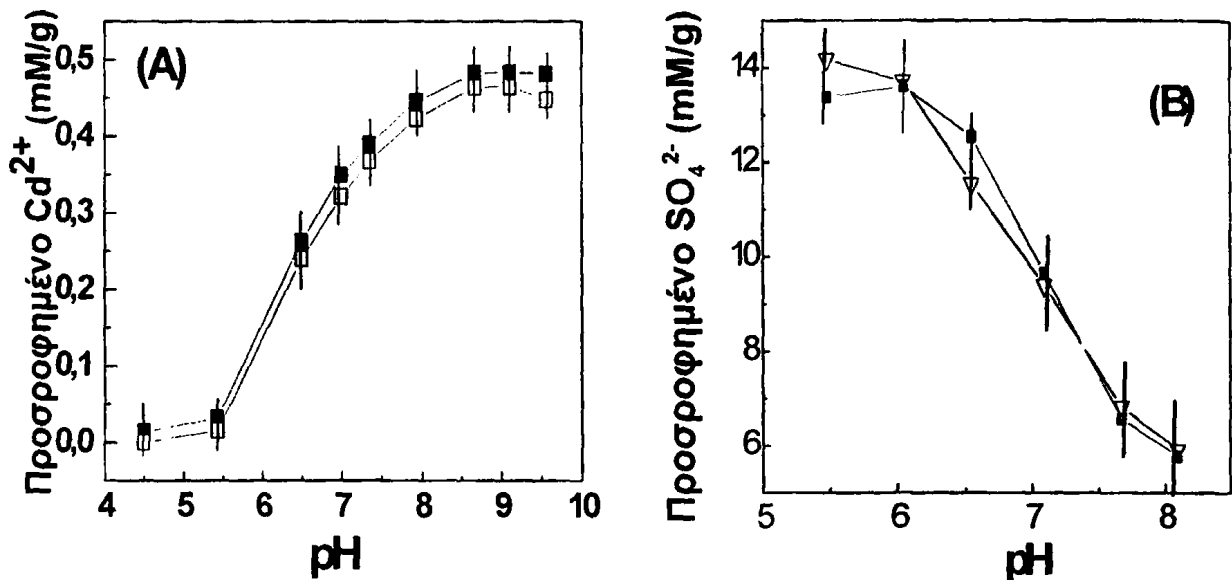
Σχήμα 9. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 9 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή (speciation) του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Σύμφωνα με το Σχήμα 9, στην επιφάνεια σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv SOCd^+$, του οποίου η μειωμένη συγκέντρωση αποδίδεται στον ανταγωνισμό με το Mg^{2+} για δέσμευση στις $\equiv SO^-$ θέσεις.

Το χημικό είδος ($\equiv SOH_2^+NO_3^-$) εξηγεί τις χαμηλές συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων.

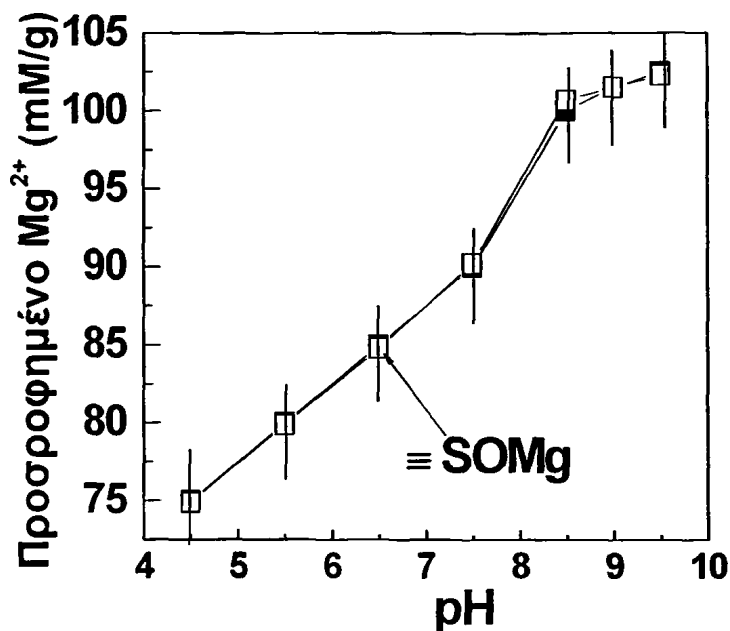
Στο Σχήμα 10Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 45 mM $MgSO_4$. Παρατηρείται είναι ότι παρουσία $MgSO_4$, η ιοντική ισχύς ασκεί τη μεγαλύτερη παρεμποδιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , μειώνοντας τη μέγιστη πρόσληψή του στα 0.4 mM/g.



Σχήμα 10. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί (B) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 10B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH. Το προφίλ του pH παρουσιάζει αύξηση, ειδικά σε $pH < 5$, φαινόμενο σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου^{142,143,14}. Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από τη $\gamma-Al_2O_3$ είναι 13 mM/g, ενώ στο pH 6-7, η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 6-5 mM/g.

Στο Σχήμα 11 φαίνεται η προσρόφηση του Mg^{2+} στα 45 mM $MgSO_4$. Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι αντίστοιχο με την περίπτωση του 45 mM $Mg(NO_3)_2$, δηλαδή παρουσιάζει αύξηση σε αλκαλικές τιμές pH από 0.88 έως 1.44 mM (pH 6.5- 7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 1.44 mM.



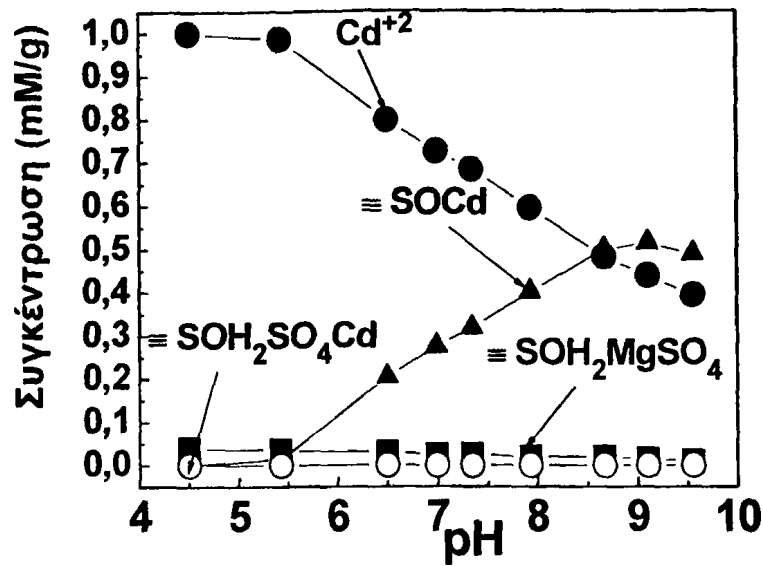
Σχήμα 11. Προσρόφηση Mg^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Αξίζει να σημειωθεί πως η προσρόφηση του Mg^{2+} ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση του 45 mM $Mg(NO_3)_2$ από ότι στα 45 mM $MgSO_4$.

Και στις δύο περιπτώσεις ηλεκτρολύτη, το επιφανειακό χημικό είδος $\equiv SOMg^+$ σχηματίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και η σταθερά δέσμευσης που παρουσιάζει είναι υψηλή ($\log K=4.9$) και αντίστοιχη με παλαιότερες έρευνες ¹²². Επιπλέον, η παρουσία του Cd^{2+} δεν επηρεάζει τη δέσμευση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, γεγονός που υποδηλώνει πως λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης και σταθεράς δέσμευσης, η δέσμευση του Mg^{2+} δεν παρεμποδίζεται από το Cd^{2+} .

Στο Σχήμα 12 απεικονίζεται η κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το μόνο χημικό είδος που σχηματίζεται

είναι το $\equiv\text{SOCd}^+$, ενώ τα χημικά είδη $\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$ και $\equiv\text{SOH}_2\text{MgSO}_4$ έχουν μηδενική συγκέντρωση.



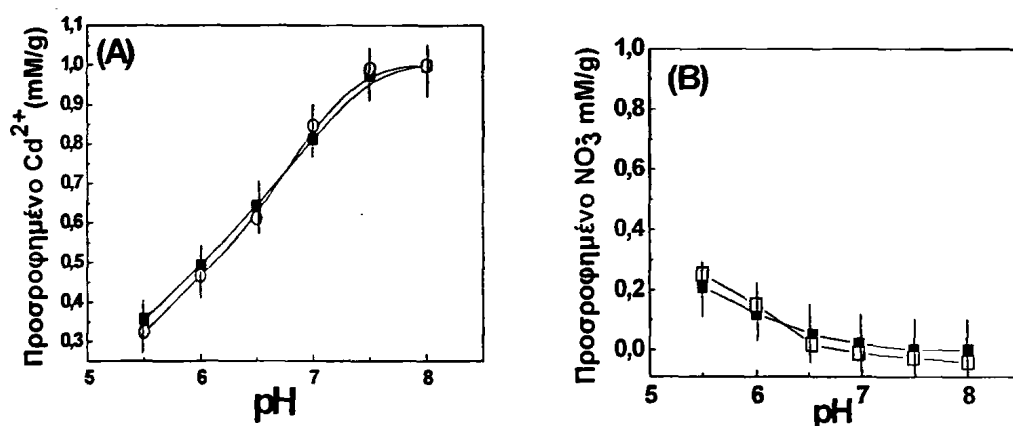
Σχήμα 12. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Ανακεφαλαιώνοντας, η θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι σε υψηλές τιμές ιοντικής ισχύος, το Mg^{2+} είναι ο κύριος ανταγωνιστής του Cd^{2+} . Επιπλέον, τα ιόντα SO_4^{2-} δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια, ενώ τα NO_3^- ιόντα δεσμεύονται –παρά ελάχιστα– λόγω ισχυρής παρεμπόδισης εξαιτίας της ιοντικής ισχύος.

8.5.2 Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

Στο Σχήμα 13Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 484 μM KNO_3 , καθώς και η θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

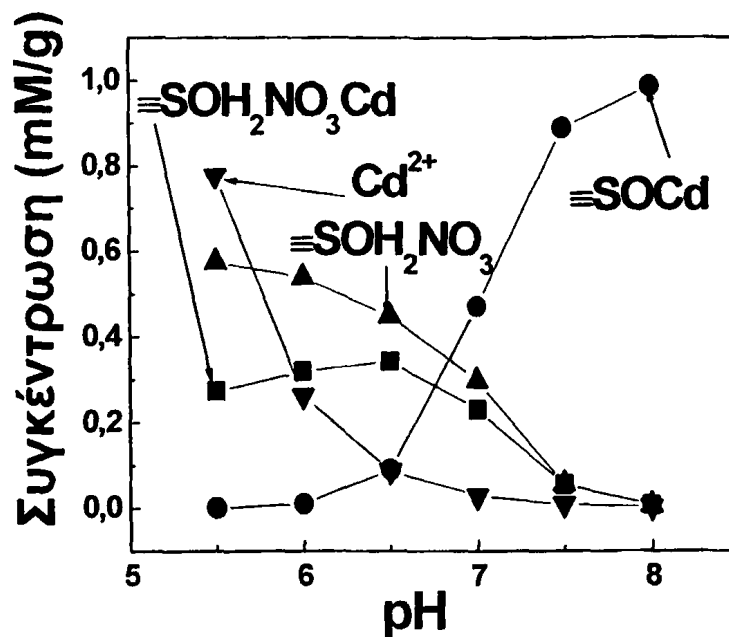
Όπως φαίνεται, το προφίλ της πρόσληψης του Cd^{2+} είναι ανάλογο με την υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της προσρόφησής του στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από 0 γίνεται 0.35 και 0.8 mM/g αντίστοιχα. Η αύξηση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στα συνεργιστικά φαινόμενα που αναπτύχθηκαν λόγω των τριαδικών ειδών [επιφάνεια- ηλεκτρολύτη- μέταλλο], τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια.



Σχήμα 13. (Α) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. (Β) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 13B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από τη $\gamma-Al_2O_3$ συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρείται ότι η προσρόφηση των NO_3^- είναι μηδενική στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), ενώ στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5) η προσροφούμενη συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από αυτή στα 45 mM ηλεκτρολύτη με μέγιστο τα 0.5 mM/g.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.



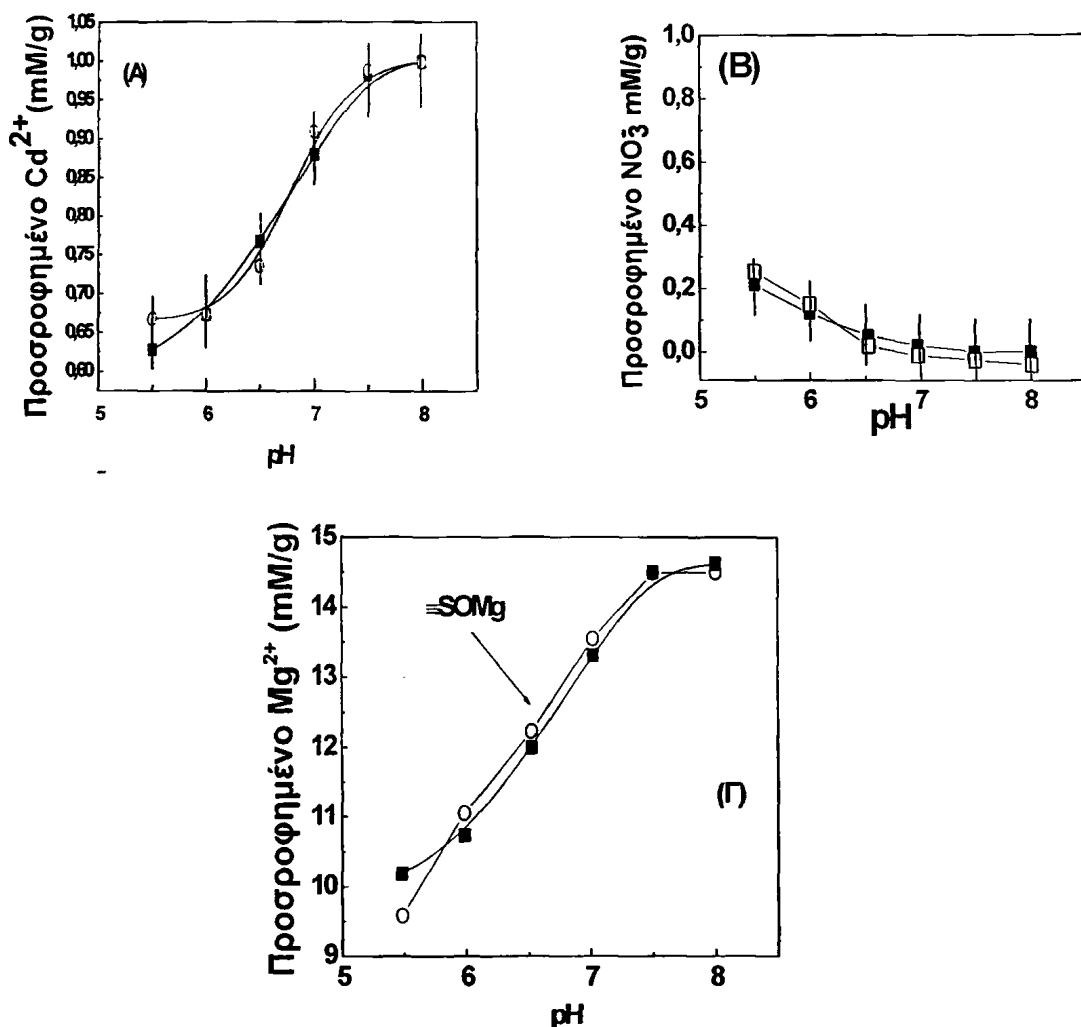
Σχήμα 14. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Σύμφωνα με το σχήμα 14, σε αντίθεση με την περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, εκτός από το χημικό είδος $\equiv\text{SOCD}^+$, σχηματίζονται δύο ακόμη χημικά είδη: $\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3$ και $\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$. Τα δύο αυτά χημικά είδη υπερισχύουν στις όξινες τιμές pH, ενισχύοντας τη δέσμευση του Cd^{2+} . Συγκεκριμένα, στις όξινες τιμές pH όπου η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, τα NO_3^- ανιόντα δεσμεύονται στις $\equiv\text{SOH}_2^+$ θέσεις, σχηματίζοντας το χημικό είδος $\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3$. Η δέσμευση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του θετικού φορτίου της επιφάνειας με συνέπεια τη συμπροσρόφηση του κατιόντος Cd^{2+} και το σχηματισμό του τριαδικού χημικού είδους $\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$.

Στο Σχήμα 15Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, παρουσία 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Παρατηρείται μία επιπλέον αύξηση στη μέγιστη πρόσληψή του στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5). Από 0 γίνεται 0.5 mM/g και 0.6 mM/g αντίστοιχα.



Στο Σχήμα 15B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από τη $\gamma-Al_2O_3$ συναρτήσει του pH. Παρατηρείται ότι η προσρόφησή τους είναι μηδενική στις αλκαλικές τιμές pH ($pH > 6.5$), ενώ στις όξινες τιμές pH ($pH < 6.5$) η προσροφούμενη συγκέντρωση συναντά τη μέγιστη τιμή της στα 0.5 mM/g.



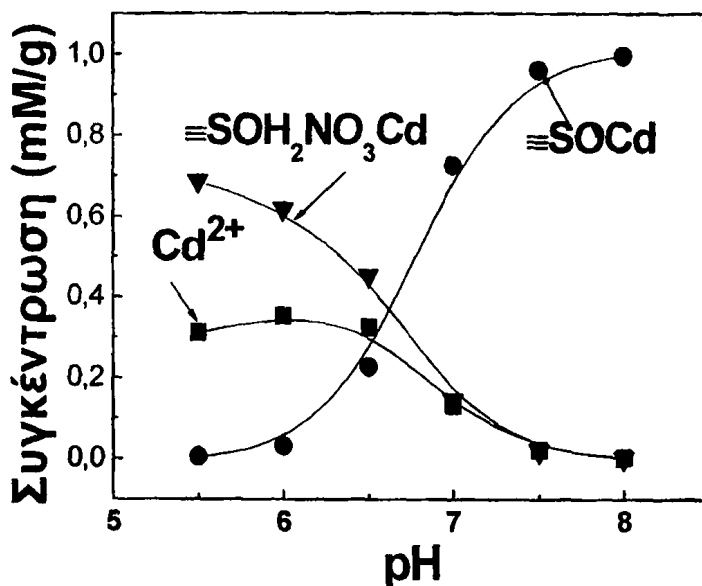
Σχήμα 15. (Α) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 $\mu M Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (Β) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα. (Γ) Προσρόφηση Mg^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 $\mu M Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Παρά τις αβεβαιότητες στις μετρήσεις λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των NO_3^- και στους δύο τύπους ηλεκτρολύτη στη χαμηλή συγκέντρωση, ήταν μεγαλύτερη από αυτή στα 45 mM



ηλεκτρολύτη. Το συγκεκριμένο φαινόμενο επαληθεύτηκε μέσω επανάληψης των πειραμάτων, το λιγότερο, για τρεις φορές.

Στο Σχήμα 15Γ παρουσιάζεται η σημαντική προσρόφηση του Mg^{2+} παρουσία ηλεκτρολύτη $484 \mu M Mg(NO_3)_2$. Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι ανάλογο με της υψηλής ιοντικής ισχύος, δηλαδή παρουσιάζει αύξηση σε αλκαλικές τιμές pH από 11 έως 14 mM/g (pH 6.5- 7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 14.5 mM/g.

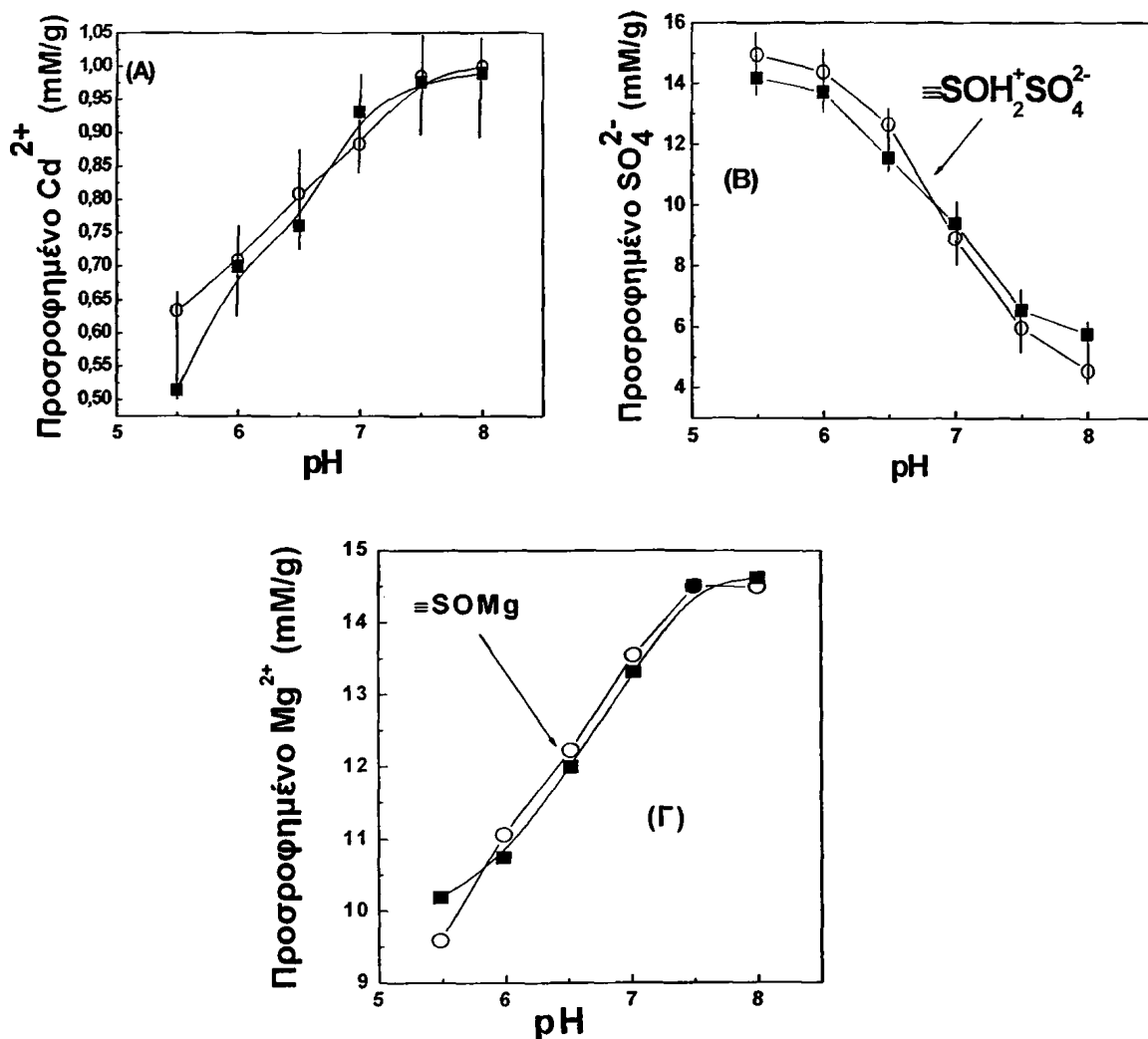


Σχήμα 16. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 16 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 16, τα χημικά είδη που σχηματίζονται είναι: $\equiv SOCd^+$ και $\equiv SOH_2NO_3Cd$. Το χημικό είδος $\equiv SOH_2NO_3Cd$ υπερισχύει στις όξινες τιμές pH, ενισχύοντας τη δέσμευση του Cd^{2+} . Συγκεκριμένα, το χημικό είδος $\equiv SOH_2NO_3Cd$ σχηματίζεται από την αλλαγή του φορτίου της επιφάνειας που επιφέρει η δέσμευση των NO_3^- ανιόντων ($\equiv SOH_2NO_3$), με αποτέλεσμα συμπροσρόφηση του κατιόντος Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH.

Στο Σχήμα 17Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 484 μM $MgSO_4$. Παρουσία του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη, παρατηρείται η μεγαλύτερη συνεργιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , αυξάνοντας τη μέγιστη πρόσληψη του στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από μηδενική γίνεται 0.55 και 0.65 mM/g αντίστοιχα.

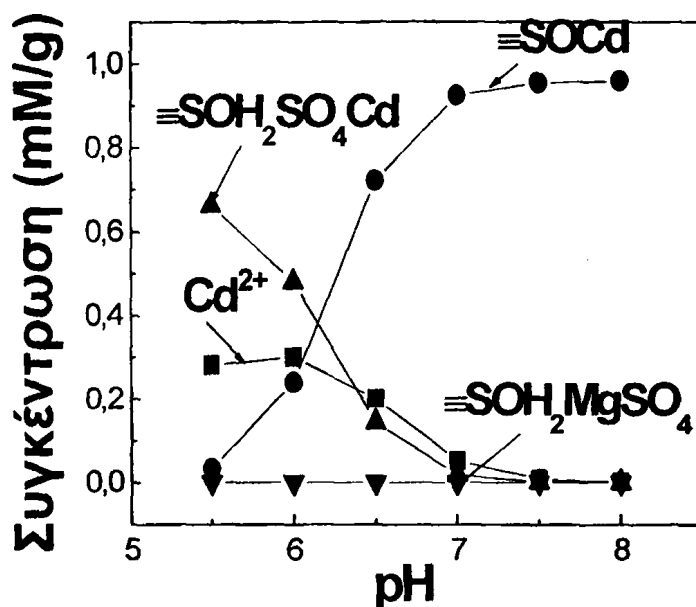


Σχήμα 17. (Α) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 μM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (Β) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 μM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (Γ) Προσρόφηση Mg^{2+} , σε 20 mg $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία 484 μM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (ο) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 17B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH, όπως παρατηρήθηκε και στην

περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος και όπως είναι σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου^{142,143,145}. Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι 14 mM/g, ενώ στο pH 6-7, η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 6-5 mM/g.

Στο Σχήμα 17Γ φαίνεται η προσρόφηση του Mg^{2+} στα 484 μM MgSO_4 . Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι ίδιο με την περίπτωση του 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, δηλαδή παρουσιάζει αύξηση σε αλκαλικές τιμές pH από 11 έως 14 mM/g (pH 6.5- 7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 14.5 mM/g.

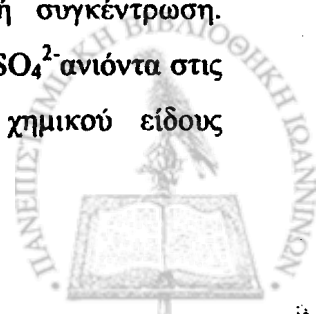


Σχήμα 18. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Στο Σχήμα 18 απεικονίζεται η κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2.

Τα χημικά είδη που σχηματίζονται στο διάγραμμα είναι: $\equiv\text{SOCd}^+$ και $\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$.

Το χημικό είδος $\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$ υπερισχύει στις όξινες τιμές pH, ενισχύοντας τη δέσμευση του Cd^{2+} , ενώ το $\equiv\text{SOH}_2\text{MgSO}_4$ έχει μηδενική συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, η μεγάλη σταθερά δέσμευσης που παρουσιάζουν τα SO_4^{2-} ανιόντα στις $\equiv\text{SOH}_2^+$ επιφανειακές θέσεις οδηγούν στο σχηματισμό του χημικού είδους



$(\equiv SOH_2SO_4)^-$. Η αλλαγή αυτή στο φορτίο της επιφάνειας έχει συνέπεια την ενισχυμένη συμπροσρόφηση του κατιόντος Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH.

Συνοψίζοντας, όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, προσφέρουν απευθείας και ποσοτικές πληροφορίες για την προσρόφηση των NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} από τη γ - Al_2O_3 .

8.6 Συζήτηση

Τα πειραματικά αποτελέσματα αποκαλύπτουν πως τόσο τα φαινόμενα της υψηλής ιοντικής ισχύος, όσο και αυτά της ειδικής δέσμευσης ιόντων, έχουν μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση των ιόντων από τη γ - Al_2O_3 . Γι' αυτό το σκοπό στην παρούσα θεωρητική ανάλυση, η προσρόφηση του Cd^{2+} και του ηλεκτρολύτη από τη γ - Al_2O_3 εξηγήθηκαν μέσω των θεωρητικών μοντέλων ειδικής δέσμευσης, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2. Οι αντιδράσεις (4α) και (4β) υποδηλώνουν πως τόσο το Cd^{2+} όσο και το Mg^{2+} δεσμεύονται στις αποπρωτονιωμένες επιφανειακές θέσεις $\equiv SO^-$ της γ - Al_2O_3 , με σταθερές δέσμευσης $\log K$ οι οποίες είναι σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία^{122,149,150}.

Επίσης, οι αντιδράσεις (5α) και (6α) δείχνουν πως τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη δεσμεύονται στις θετικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις $\equiv SOH_2^+$, με σταθερές δέσμευσης $\log K$ οι οποίες είναι σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία⁷⁵, εξασφαλίζοντας την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

Αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο παρόν πείραμα, είναι τα φαινόμενα που περιγράφονται με τις αντιδράσεις (5β) και (6β) του Πίνακα 8.2. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις δηλώνουν συνεργιστική προσρόφηση του Cd^{2+} με το NO_3^- ή το SO_4^{2-} στις θέσεις $\equiv SOH_2^+$, μέσω του σχηματισμού τριαδικών επιφανειακών χημικών ειδών. Η επιλογή των θέσεων, γίνεται προφανής μέσα από τα δεδομένα που απεικονίζονται στο Σχήμα 2 (χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη), όπου τα συνεργιστικά φαινόμενα μεγιστοποιούνται σε τιμές $pH < 7$. Σύμφωνα με τις τιμές των $\log K_{int}^+$ και $\log K_{int}^-$, Πίνακας 8.1, σε τιμές $pH < 7$ η πλειοψηφία των επιφανειακών θέσεων είναι της μορφής $\equiv SOH_2^+$.

Πρόσθετες σχετικές αντιδράσεις που εξετάστηκαν υπέθεσαν (α) τη συμπροσρόφηση ενός Cd^{2+} με δύο NO_3^- , π.χ. $Cd(NO_3)_2$ στις $\equiv SOH_2^+$ θέσεις και (β) τη συμπροσρόφηση στις $\equiv SO^-$ θέσεις. Ωστόσο, καμία από αυτές τις αντιδράσεις δεν προκάλεσαν βελτίωση στη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

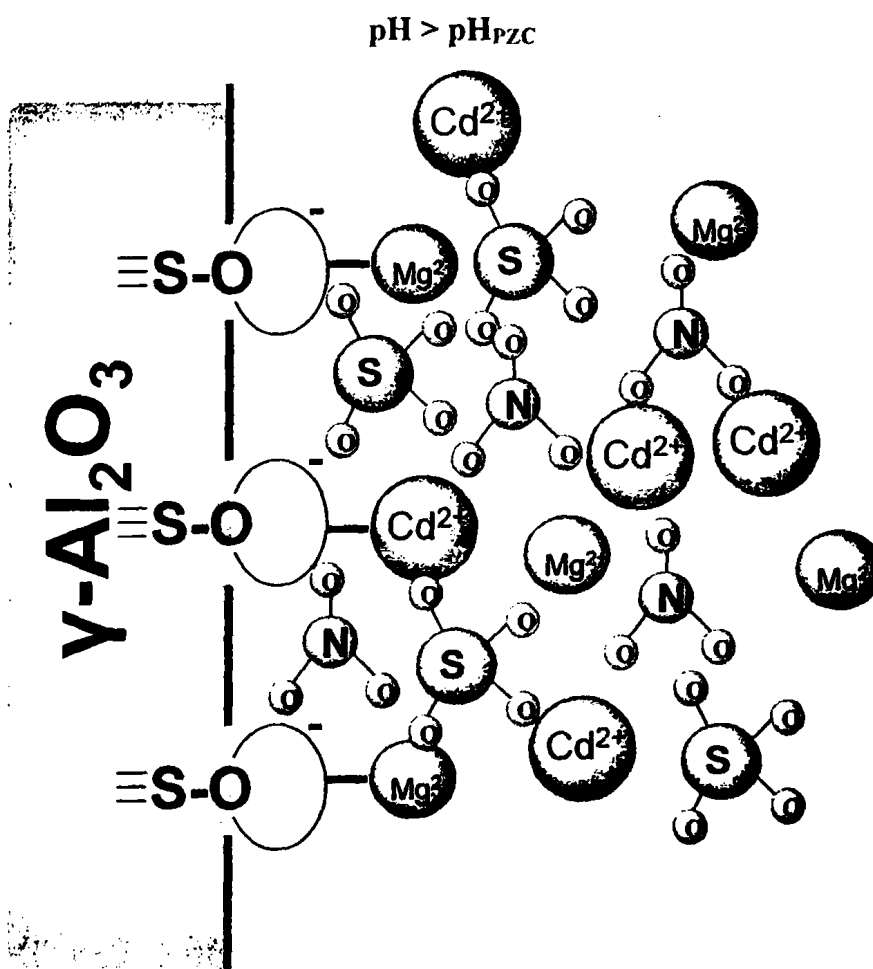


Αντικαθιστώντας, μάλιστα, με αυτές τις αντιδράσεις (5β) και (6β), τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν ασύμβατα με τα πειραματικά.

Τα θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις τιμές των σταθερών δέσμευσης $\log K$ του Πίνακα 8.2, παρουσιάζονται με τα ανοιχτά σύμβολα στα σχήματα 8 έως 18. Σε κάθε σχήμα, τα διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών παρουσιάζουν όλα τα σχετικά χημικά είδη.

8.6.1 Προσρόφηση στην Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Η ελαφρά μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} που παρατηρήθηκε παρουσία 45 mM KNO_3 , μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος, σχήματα 6A, 7. Σύμφωνα με το σχήμα 7, το Cd^{2+} σχηματίζει μόνο το χημικό είδος $\equiv\text{SOCd}^+$. Επιπλέον λόγω της χαμηλής προσρόφησης του NO_3^- , αντίστοιχα χαμηλή είναι και η συγκέντρωση του χημικού είδους $\equiv\text{SOH}_2\text{NO}_3^-$ στο διάγραμμα της χημικής διαφοροποίησης.



Σχήμα 19. Δέσμευση κατιόντων στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία υψηλής ιοντικής ισχύος.

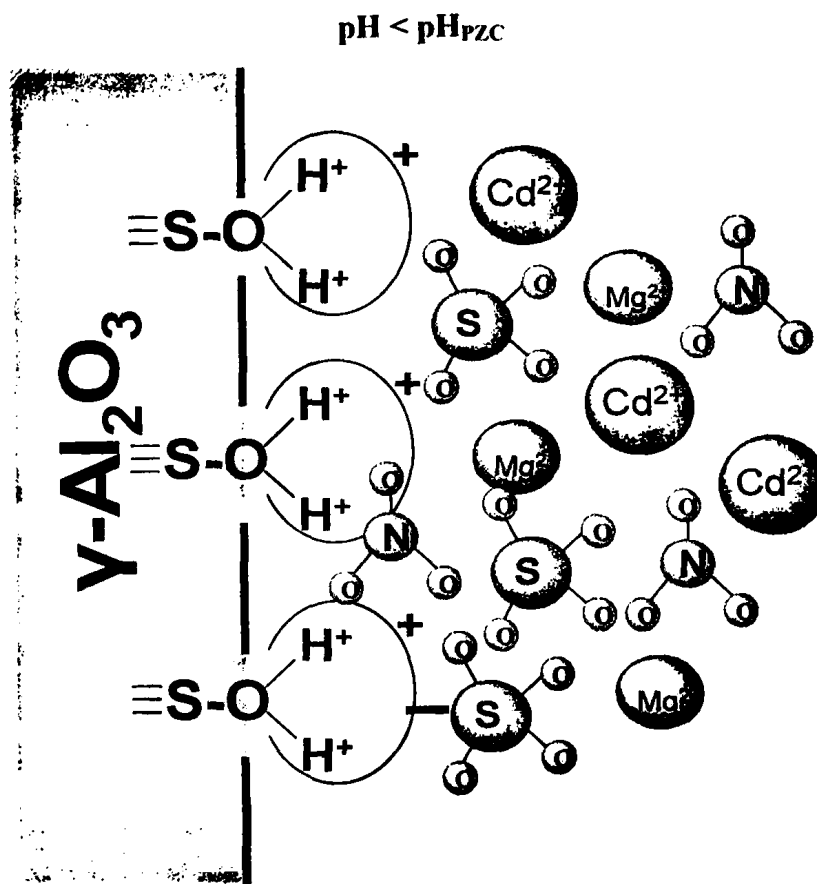
Αντίθετα, τα θεωρητικά αποτελέσματα για την πρόσληψη του Cd^{2+} παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$, όπου παρατηρούνται ισχυρότερα παρεμποδιστικά φαινόμενα, δείχνουν τον ειδικό ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} για τη δέσμευσή τους στις $\equiv SO^-$ θέσεις.

Στο σχήμα 12 φαίνεται πως το επιφανειακό χημικό είδος $\equiv SOMg^+$ σχηματίζεται υψηλό βαθμό. Η σταθερά δέσμευσης για το συγκεκριμένο χημικό είδος είναι υψηλή $\equiv SOMg^+$ ($\log K=4.9$) όπως έδειξαν και προηγούμενες έρευνες¹²². Επιπλέον, η παρουσία του Cd^{2+} δεν επηρεάζει τη δέσμευση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, γεγονός που υποδηλώνει πως λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης και σταθεράς δέσμευσης, η δέσμευση του Mg^{2+} δεν παρεμποδίζεται από το Cd^{2+} .

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποκαλύπτουν πως τόσο η επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος, όσο και ο ειδικός ανταγωνισμός με το Mg^{2+} , είναι οι αιτίες που συντελούν στη μείωση της προσρόφησης του Cd^{2+} στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών με συγκέντρωση 45 mM Mg^{2+} . Αυτό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την εξήγηση της προσρόφησης του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Η ιοντική ισχύς είναι υπεύθυνη μόνο για μια μικρή μείωση στην προσρόφηση των ιόντων Cd^{2+} , ~10%. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση του KNO_3 όπου δεν εμφανίζονται φαινόμενα ειδικού ανταγωνισμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τριαδικά επιφανειακά είδη ($\equiv SOH_2NO_3Cd$) και ($\equiv SOH_2SO_4Cd$), που συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα του FITEQL, υπολογίστηκε πως έχουν μηδενική συγκέντρωση στα Σχήματα 7 και 11.



Σε αντίθεση, όπως φαίνεται στη συνέχεια, στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, αυτά τα τριαδικά επιφανειακά χημικά είδη παίζουν εξέχοντα ρόλο στα παρατηρηθέντα φαινόμενα.

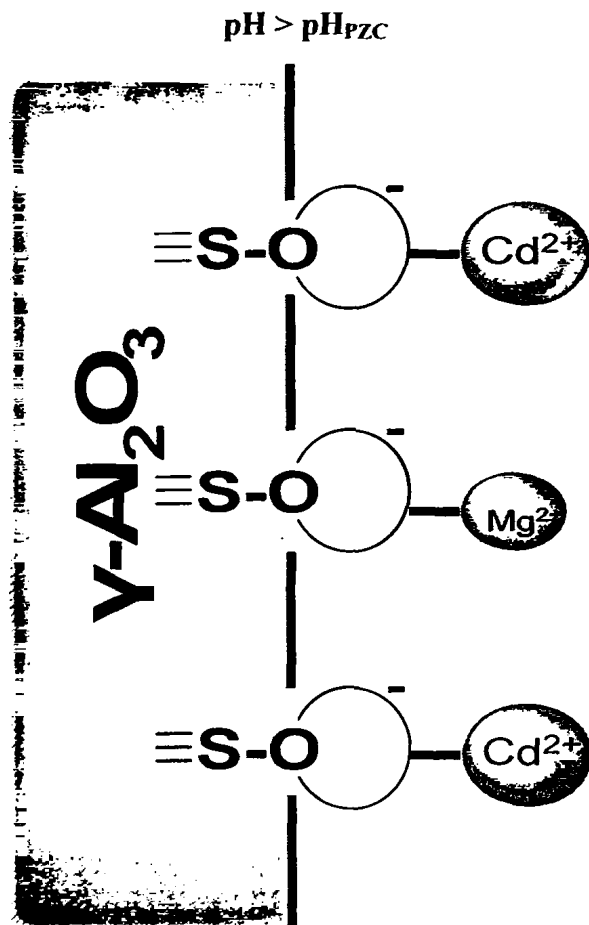


Σχήμα 20. Δέσμευση ανιόντων στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσία υψηλής ιοντικής ισχύος.

Το σχήμα 10B αναλύει την προσρόφηση του SO_4^{2-} στη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Σύμφωνα με τη θεωρητική ανάλυση, ανοιχτά σύμβολα στο σχήμα 10B, η αυξημένη προσρόφηση του SO_4^{2-} , αποδίδεται αποκλειστικά στα επιφανειακά χημικά είδη ($\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4$), των οποίων η τιμή της σταθεράς δέσμευσης ($\log K=7$) είναι υψηλή. Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης που προέκυψαν από την παρούσα εργασία, παρόλο που ήταν υψηλές, ήταν χαμηλότερες από αυτές προηγούμενων πειραμάτων στην Al_2O_3 για τα επιφανειακά χημικά είδη ($\equiv\text{SOH}_2\text{SO}_4$). Επιπλέον, στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 45 mM MgSO_4 , η ειδική δέσμευση των ιόντων SO_4^{2-} και Mg^{2+} προσδιορίζουν τα φαινόμενα της επιφανειακής προσρόφησης.

8.6.2 Προσρόφηση στη Χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Η θεωρητική ανάλυση της προσρόφησης του Cd^{2+} παρουσία ηλεκτρολυτών χαμηλής συγκέντρωσης παρουσιάζονται στα σχήματα 13-18 για τα KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ αντίστοιχα. Τα διαγράμματα χημικής διαφοροποίησης που προέκυψαν 14, 16, 18, δείχνουν πως η πρόσληψη του Cd^{2+} εξαρτάται από δύο ειδών επιφανειακά χημικά είδη:

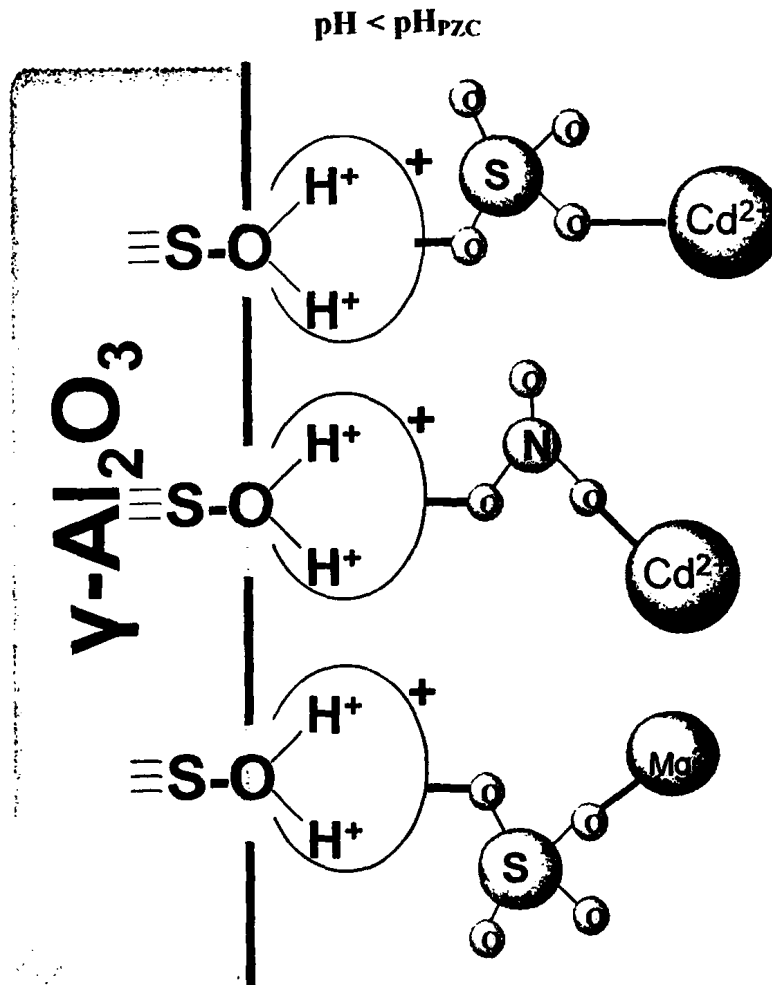


Σχήμα 21. Δέσμευση κατιόντων στην επιφάνεια της $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία χαμηλής ιοντικής ισχύος.

(α) Το χημικό είδος $\equiv SOCd^+$ κυριαρχεί στις αλκαλικές τιμές $pH > 6$. Το συγκεκριμένο επιφανειακό είδος είναι επίσης υπεύθυνο για την πρόσληψη του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και προκαλεί την αύξηση του συνήθους προφίλ συναρτήσεως του pH για την περίπτωση της δέσμευσης των κατιόντων.

(β) Παρουσία των NO_3^- , SO_4^{2-} και Cd^{2+} , τα τριαδικά επιφανειακά χημικά είδη ($\equiv SOH_2NO_3Cd$) και ($\equiv SOH_2SO_4Cd$) σχηματίζονται όπως προβλέπει η εξίσωση (7) και οι αντιδράσεις (5β) και (6β) του Πίνακα 8.2. Τα συγκεκριμένα χημικά είδη

κυριαρχούν στις όξινες τιμές $pH < 6$. Με βάση τη θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων, η τιμή της σταθεράς δέσμευσης για το τριαδικό χημικό είδος ($\equiv SOH_2NO_3Cd$) υπολογίζεται αρκετά χαμηλή ($\log K = -1.5$ Πίνακας 8.2).



Σχήμα 22. Σχηματισμός τριαδικών χημικών ειδών στην επιφάνεια της $\gamma-Al_2O_3$ παρουσία χαμηλής ιοντικής ισχύος.

Αντίθετα, η τιμή της σταθεράς δέσμευσης για το τριαδικό χημικό είδος ($\equiv SOH_2SO_4Cd$) υπολογίζεται αρκετά υψηλή ($\log K = 4.5$ Πίνακας 8.2). Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές στις τιμές των σταθερών δέσμευσης των τριαδικών χημικών ειδών φαίνεται να παραλληλίζουν τις τιμές των σταθερών δέσμευσης των ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} αντίστοιχα.

Τα τριαδικά χημικά είδη του Cd^{2+} δείχνουν ότι η συνεργιστική συμπροσρόφηση των ιόντων Cd^{2+} και των ανιόντων του ηλεκτρολύτη, μπορεί να ενισχύσει την πρόσληψη του Cd^{2+} από την επιφάνεια του οξειδίου. Αυτό αποτελεί ένα από τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, η υψηλή τιμή της

σταθεράς δέσμευσης του χημικού είδους $(\equiv SOH_2SO_4Cd)^{+1}$ αποτελεί τη βάση για το φαινόμενο της ενίσχυσης της πρόσληψης του Cd^{2+} που φαίνεται στο σχήμα 2, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του $MgSO_4$ έναντι του $Mg(NO_3)_2$ ή του KNO_3 .

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών μπορεί να εμπλέκονται σε διαφορετικά φαινόμενα οδηγώντας σε αντικρουόμενα αποτελέσματα όπως η παρεμπόδιση ή η ενίσχυση της δέσμευσης των μετάλλων στις επιφάνειες των οξειδίων, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις και το pH.

Στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη μπορούν να λάβουν χώρα τα φαινόμενα της ιοντικής ισχύος καθώς και της ειδικής δέσμευσης. Και οι δύο αυτοί ταυτόχρονοι μηχανισμοί έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της δέσμευσης του Cd^{2+} στην επιφάνεια της αλούμινας. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η συνεργιστική ειδική δέσμευση των ανιόντων ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών ειδών $(\equiv SOH_2SO_4Cd)$ και $(\equiv SOH_2NO_3Cd)$ τα οποία ενισχύουν την πρόσληψη του Cd^{2+} σε τιμές $pH < 6$. Οι σταθερές δέσμευσης ποικίλουν ανάλογα με το κάθε ανιόν. Στην περίπτωση του SO_4^{2-} το οποίο δεσμεύεται πιο ισχυρά στις $\equiv SOH_2^+$ επιφανειακές θέσεις, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο σταθερών τριαδικών χημικών ειδών και συστημάτων από ότι τα NO_3^- .

Σύμφωνα με την προηγούμενη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων η δέσμευση των ιόντων Cd^{2+} και ηλεκτρολυτών τροποποιούν το επιφανειακό φορτίο της αλούμινας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τριαδικά χημικά είδη δεν σχηματίζονται στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Η επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος ευθύνεται για την εξασθένιση των επιφανειακών τριαδικών χημικών ειδών. Οι He et al. ⁷⁵, μελετώντας λεπτομερώς την επίδραση της ιοντικής ισχύος, διαπίστωσε ότι η δέσμευση του SO_4^{2-} στη $\gamma-Al_2O_3$ παρεμποδίζεται εξαιτίας της ιοντικής ισχύος. Όσον αφορά στο NO_3^- η τιμή της σταθεράς δέσμευσης του χημικού είδους $\equiv SOH_2NO_3$ στη $\gamma-Al_2O_3$ υπολογίστηκε ως πολύ χαμηλή, $\log K = -3.5$. Επιπλέον, χαμηλή τιμή της σταθεράς δέσμευσης για το χημικό είδος $\equiv SOH_2NO_3$ υπολογίστηκε και για τον γκαϊτίτη, $\log K = -0.43$. Η μεγαλύτερη δέσμευση του NO_3^- στον γκαϊτίτη από ότι στη $\gamma-Al_2O_3$ μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες των ατόμων σιδήρου έναντι των ατόμων αργιλίου ⁸³.

Η περίπτωση του Mg^{2+} φαίνεται να είναι διαφορετική. Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης για τα τριαδικά χημικά είδη $(\equiv SOH_2NO_3Mg)$ ή $(\equiv SOH_2SO_4Mg)$ υπολογίζονται πολύ χαμηλές (Πίνακας 8.2). Οι ιδιότητες του Mg^{2+} απέναντι σε αυτές



του Cd^{2+} μπορεί να δώσουν πληροφορίες για τις διαφορές στο σχηματισμό των τριαδικών συστημάτων. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας τα παραπάνω αποτελέσματα και μέσα στα όρια της παρούσας συζήτησης, δεν είναι δυνατή η λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού για το σχηματισμό των τριαδικών χημικών ειδών του Mg^{2+} . Πιο αναβαθμισμένα θεωρητικά σχήματα, όπως το μοντέλο CD-MUSIC το οποίο εφαρμόστηκε πρόσφατα από τον Rahnamaie^{82,83} για τη δέσμευση ιόντων στον γκαιτίτη, είναι σε θέση να δώσουν μία πιο λεπτομερή εξήγηση.

Τα τριαδικά συστήματα που περιλαμβάνουν [επιφανειακές θέσεις- ανιόντα-κατιόντα μετάλλων] αναφέρονται στη βιβλιογραφία στην περίπτωση όπου τα κατιόντα Cu^{2+} προσροφώνται στον γκαιτίτη παρουσία οργανικών μορίων τα οποία φέρουν καρβοξυλικές ομάδες OH^+ . Στα πλαίσια μίας λεπτομερούς ανάλυσης, η οποία βασίζεται στα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης τα οποία παρέχουν πληροφορίες για το σχηματισμό των τριαδικών συστημάτων, οι Ali και Dzombak⁹⁵ έδειξαν ότι τα τριαδικά επιφανειακά χημικά είδη ($\equiv\text{SOH}_2\text{LCu}$), όπου L= ανιόν, ανταγωνίζονταν τη δέσμευση του στον γκαιτίτη. Η παρούσα εργασία δείχνει πως τα απλά ανιόντα ηλεκτρολύτη μπορούν να είναι αποτελεσματικά και σε μικρότερο βαθμό από ότι τα οργανικά καρβοξυλικά, στο σχηματισμό τριαδικών χημικών ειδών.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποδεικνύουν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών μπορεί να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση των βαρέων μετάλλων με τα οξείδια, κατά έναν πολύπλοκο τρόπο. Αυτό έχει άμεση σχέση με τις επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, π.χ. μέσω των επιδράσεών τους με τα οξείδια του εδάφους. Συνεπώς, ανάλογα φαινόμενα μπορεί να παρατηρηθούν και σε άλλες περιπτώσεις [μέταλλο/ ηλεκτρολύτης/ επιφάνεια], κάτω από τον κατάλληλο συνδυασμό των σταθερών δέσμευσης, οι οποίες επιτρέπουν τον σχηματισμό τριαδικών χημικών ειδών. Οι επιδράσεις αυτές μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε άλλα οξείδια και ιόντα περιβαλλοντικής ή φυσικοχημικής σημασίας.

8.7 Συμπεράσματα

Η δέσμευση του Cd^{2+} στη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ρυθμίζεται από κοινά ιόντα ηλεκτρολύτη, όπως Mg^{2+} , SO_4^{2-} και NO_3^- με έναν πολύπλοκο τρόπο.

α) Στις υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρεμποδίζεται. Αυτό οφείλεται στην επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος και περισσότερο στον άμεσο ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Mg^{2+} και Cd^{2+} για τις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SO}^-$ της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στην επιφάνεια $\gamma-Al_2O_3$

β) Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τη $\gamma-Al_2O_3$ ενισχύεται. Αυτό οφείλεται στη συνεργιστική συμπροσρόφηση του Cd^{2+} και των ανιόντων ηλεκτρολύτη, SO_4^{2-} και NO_3^- . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών επιφανειακών ειδών ($\equiv SOH_2SO_4Cd$) και ($\equiv SOH_2NO_3Cd$) τα οποία ενισχύουν τη δέσμευση του Cd^{2+} σε τιμές $pH < 6$.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Επίδραση Ιόντων Ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ Cd^{2+} ΣΤΟ ΔΥΑΔΙΚΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΕΡΛΙΤΗ.

9.1 Εισαγωγή

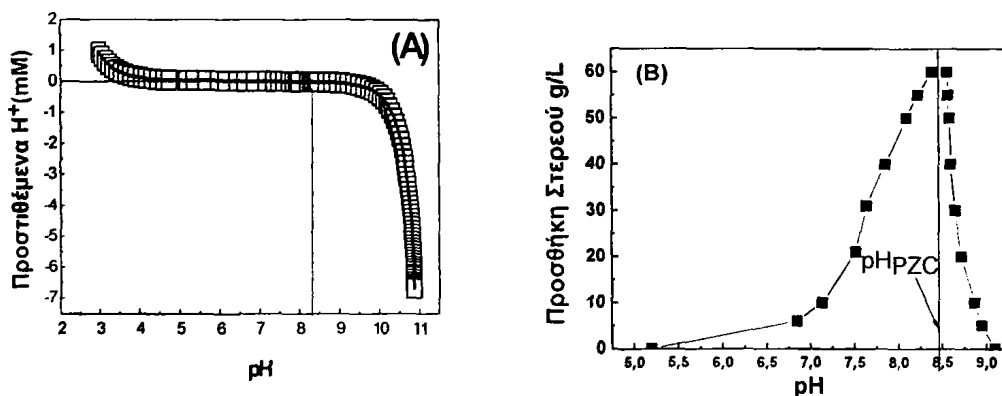
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μελέτη της επίδρασης του τύπου και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στην προσρόφηση μετάλλου σε δυαδικό οξείδιο.

Συγκεκριμένα, το υλικό προσρόφησης είναι ο περλίτης, το μέταλλο είναι το Κάδμιο (Cd^{2+}) και οι ηλεκτρολύτες είναι KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.3.3 ο διογκωμένος περλίτης έχει υποστεί θερμική επεξεργασία. Αυτό πιθανόν έχει επίδραση στις ιδιότητες της SiO_2 . Για το λόγο αυτό τα πειράματα έγιναν συγκριτικά σε διογκωμένο (δηλαδή θερμικά επεξεργασμένο) και μη-διογκωμένο (δηλαδή χωρίς θερμική επεξεργασία περλίτη).

9.2 Επιφανειακό φορτίο του περλίτη

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός δύο δειγμάτων περλίτη διογκωμένου και μη διογκωμένου.



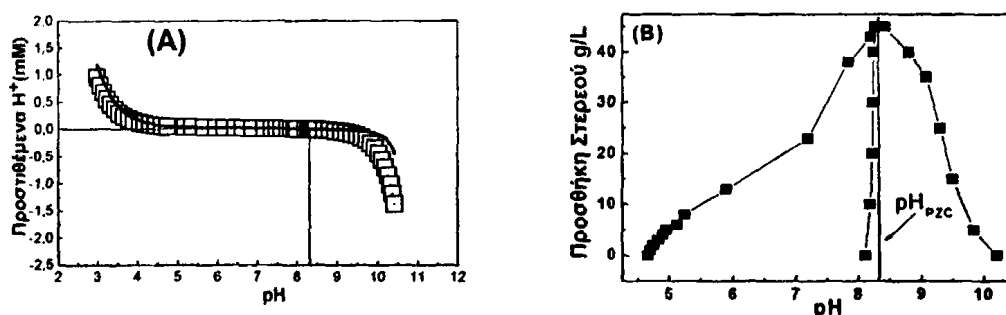
Σχήμα 1. (A) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος- βάσης για το διογκωμένο περλίτη: (\square) πειραματικά δεδομένα, (-) θεωρητικό μοντέλο χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 9.2. (B) Τιτλοδότηση μάζας για το διογκωμένο περλίτη.

Ο χαρακτηρισμός περιλάμβανε τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC), καθώς και τον προσδιορισμό των επιφανειακών θέσεων του κάθε τύπου περλίτη.



Οι παραπάνω πληροφορίες προκύπτουν από την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και την τιτλοδότηση μάζας, οι οποίες έχουν αναλυθεί στις παραγράφους Β.1 και Β.2.

Τα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζουν την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος - βάσης και την τιτλοδότηση μάζας του διογκωμένου (Σχήμα 1,2Α) και μη διογκωμένου περλίτη (Σχήμα 1,2Β), αντίστοιχα. Σε $\text{pH} > 8.2$ η επιφάνεια και των δύο οξειδίων απελευθερώνει H^+ , ενώ σε $\text{pH} < 8.2$ αυτό αντιστρέφεται, δηλαδή ο περλίτης προσλαμβάνει πρωτόνια. Όπως φαίνεται μέσα από τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων (συνεχής γραμμή Σχήμα 1,2Α), το pH_{PZC} τόσο για το διογκωμένο όσο και για το μη διογκωμένο περλίτη είναι 8.3, σε αντιστοιχία με την τιτλοδότηση μάζας.



Σχήμα 2. (Α) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος- βάσης για το μη διογκωμένο περλίτη: (□) πειραματικά δεδομένα, (-) θεωρητικό μοντέλο χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 9.2. (Β) Τιτλοδότηση μάζας για το μη διογκωμένο περλίτη.

Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης $\log K$ που προέκυψαν, παρατίθενται στον Πίνακα 9.2 για το διογκωμένο περλίτη και στον Πίνακα 9.3 για το μη διογκωμένο περλίτη.

9.3 Πρόσληψη Cd^{2+}

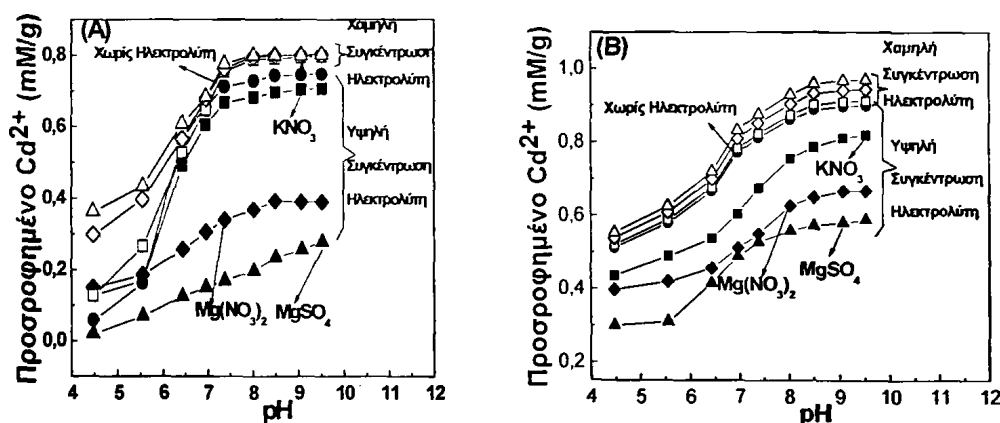
Μετά το χαρακτηρισμό του περλίτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης Cd^{2+} με διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4) και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (45 mM και 484 μM).

Τα πειράματα χωρίστηκαν σε δύο τύπους:

- α) Με Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και
- β) Με Χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

9.3.1 Πρόσληψη Cd^{2+} : Υψηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

Προφίλ προσρόφησης Cd^{2+} συναρτήσεως του pH: Στο Σχήμα 3 (κλειστά σύμβολα) παρουσιάζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από το διογκωμένο και μη διογκωμένο περλίτη παρουσία διαφορετικών τύπων ηλεκτρολύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις, το προφίλ της δέσμευσης του Cd^{2+} συναρτήσεως του pH, παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε αλκαλικές τιμές pH (pH 7-9.5). Αυτό το φαινόμενο είναι σύνηθες στην πρόσληψη κατιόντων μετάλλου από ποικίλως φορτισμένες επιφάνειες δυαδικών οξειδίων, όπως ο περλίτης^{143,144,145}.



Σχήμα 3. Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg (A) διογκωμένου περλίτη, (B) μη διογκωμένου περλίτη: (●) χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, (■) 45 mM KNO_3 , (◆) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▲) 45 mM $MgSO_4$, (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (Δ) 484 μM $MgSO_4$. (Οι γραμμές δεν αποτελούν θεωρητική προσομοίωση, απλά ενώνουν τα σημεία μεταξύ τους).

Η μεγαλύτερη προσρόφηση Cd^{2+} από το διογκωμένο περλίτη χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη είναι 0.75 mM/g, ενώ στην περίπτωση του μη διογκωμένου περλίτη η μέγιστη προσρόφηση ήταν 0.9 mM/g. Στην περίπτωση της παρουσίας 45 mM KNO_3 , η μέγιστη προσρόφηση Cd^{2+} είναι ελαφρώς μικρότερη, 0.7 mM/g για το διογκωμένο περλίτη και για το μη διογκωμένο περλίτη 0.82 mM/g. Παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$ η πρόσληψη του Cd^{2+} μειώνεται ακόμα περισσότερο με μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση για το διογκωμένο περλίτη και για το μη διογκωμένο περλίτη 0.4 και 0.67 mM/g, αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη μείωση στη δέσμευση του Cd^{2+} παρατηρήθηκε παρουσία 45 mM $MgSO_4$, όπου η μέγιστη προσροφούμενη

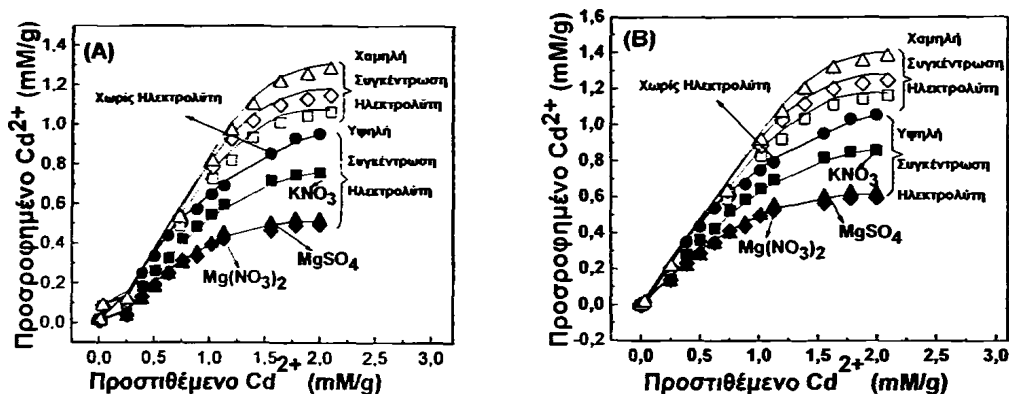
συγκέντρωση για το διογκωμένο περλίτη και για το μη διογκωμένο περλίτη 0.27 και 0.6 mM/g, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} παρατηρείται με την εξής σειρά [$MgSO_4 > Mg(NO_3)_2 > KNO_3$]. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά στην προσρόφηση του μετάλλου μεταξύ των διαφορετικών ειδών ηλεκτρολύτη, δείχνοντας ότι η επίδραση των ηλεκτρολυτών δεν αποδίδεται μόνο στην επίδραση της ιοντικής ισχύος. Εν αντιθέσει όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια οφείλεται σε μοριακούς μηχανισμούς ανταγωνισμού.

Συνεπώς, τα αποτελέσματα της προσρόφησης Cd^{2+} στο Σχήμα 3 δείχνουν ότι το είδος των ιόντων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτης, επηρεάζουν την πρόσληψη του Cd^{2+} με έναν παράδοξο τρόπο.



Ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} : Το φαινόμενο της παρεμπόδισης της προσρόφησης του Cd^{2+} ανάλογα με το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως άλας, επαληθεύτηκε και στην περίπτωση των ισόθερμων προσρόφησης του μετάλλου οι οποίες έγιναν σε pH 6.5 (Σχήμα 4, κλειστά σύμβολα).



Σχήμα 4. Ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} σε pH 6.5 σε 20 mg (A) διογκωμένου (B) μη διογκωμένου περλίτη: (—) θεωρητική πρόβλεψη χρησιμοποιώντας την Ισόθερμη Langmuir και τις τιμές από τις σταθερές δέσμευσης που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2. Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης Cd^{2+} παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη (●) χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, (■) 45 mM KNO_3 , (◆) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▲) 45 mM $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση Cd^{2+} παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (Δ) 484 μM $MgSO_4$.

Οι ισόθερμες παρουσιάζουν ένα χαρακτηριστικό προφίλ τύπου Langmuir. Το οριζόντιο τμήμα προσδιορίζει τη μέγιστη πρόσληψη Cd^{2+} .

Έτσι, σύμφωνα με το Σχήμα 4, η παρουσία 45 mM KNO_3 , προκαλεί μικρή μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} (από 0.95 mM/g στα 0.76 mM/g) για το διογκωμένο περλίτη και από 0.98 mM/g στα 0.87 mM/g για το μη διογκωμένο περλίτη. Παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$ η μείωση είναι ακόμη μεγαλύτερη.

Συγκεκριμένα, η μέγιστη προσροφώμενη συγκέντρωση για το διογκωμένο περλίτη και για το μη διογκωμένο περλίτη είναι 0.52 και 0.63 mM/g, αντίστοιχα. Η μέγιστη επίδραση στην πρόσληψη του Cd^{2+} παρατηρείται παρουσία 45 mM $MgSO_4$.



μειώνοντας τη δέσμευσή του στα 0.49 mM/g για το διογκωμένο περλίτη και στα 0.6 mM/g για το μη διογκωμένο περλίτη.

Συνεπώς, μελετώντας παράλληλα τα αποτελέσματα από τις ισόθερμες και τα αποτελέσματα της προσρόφησης του Cd^{2+} συναρτήσει του pH, προκύπτει το συμπέρασμα πως:

α) Η προσρόφηση του Cd^{2+} επηρεάζεται από το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης.

β) Η προσρόφηση του Cd^{2+} επηρεάζεται δραματικά από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Για πιο ολοκληρωμένη παρουσίαση, οι ισόθερμες Langmuir προσαρμόστηκαν πάνω στα αποτελέσματα (συνεχής γραμμή Σχήμα 4). Ωστόσο, όπως φαίνεται στη συνέχεια, είναι απαραίτητη η εμβάθυνση στη θεωρητική ανάλυση, της οποίας οι βασικές υποθέσεις που εξασφαλίζουν την αξιοπιστία της Ισόθερμης Langmuir (μονές θέσεις δέσμευσης χωρίς ανταγωνιστικά φαινόμενα), δεν υφίστανται παρουσία ιόντων ηλεκτρολύτη.

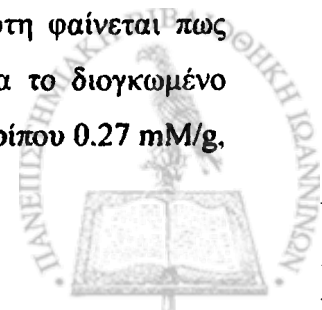
Συμπερασματικά, το προφίλ της προσρόφησης του Cd^{2+} συναρτήσει του pH και οι ισόθερμες δείχνουν ότι:

(α) Σε υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ηλεκτρολύτη παρεμποδίζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από τον περλίτη, και

(β) η παρεμπόδιση της πρόσληψης του Cd^{2+} εξαρτάται από το είδος του ιόντος που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης.

9.3.2 Πρόσληψη Cd^{2+} : Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

Προφίλ προσρόφησης Cd^{2+} συναρτήσει του pH: Στο Σχήμα 3 (ανοιχτά σύμβολα) παρουσιάζεται η πρόσληψη του Cd^{2+} από διογκωμένο (Α) και μη διογκωμένο περλίτη (Β), παρουσία διαφορετικών τύπων ηλεκτρολύτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των 10^{-6} M (μM). Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με την προσρόφηση του Cd^{2+} χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη (κλειστοί κύκλοι Σχήμα 3), φαίνεται πως τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προκαλούν αύξηση στην πρόσληψη του Cd^{2+} . Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα στο διογκωμένο περλίτη (Σχήμα 3Α, ανοιχτά σύμβολα) και στο μη διογκωμένο περλίτη (Σχήμα 3Β, ανοιχτά σύμβολα) σε $\text{pH} < 7.5$, βλέπε pH 4.5- 6.5. Επιπλέον, το είδος του ηλεκτρολύτη φαίνεται πως επιδρά καθοριστικά στη δέσμευση του Cd^{2+} . Για παράδειγμα, για το διογκωμένο περλίτη σε pH 5.5, το προσροφημένο Cd^{2+} παρουσία KNO_3 είναι περίπου 0.27 mM/g,



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

ενώ για το μη διογκωμένο περλίτη 0.6 mM/g, συγκεντρώσεις 60% υψηλότερες από αυτές που παρατηρούνται χωρίς την προσθήκη του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση των 484 μM $Mg(NO_3)_2$, η πρόσληψη του Cd^{2+} αυξάνεται ακόμη περισσότερο φτάνοντας 0.4 mM/g για το διογκωμένο και 0.61 mM/g για το μη διογκωμένο περλίτη. Τη μεγαλύτερη επίδραση φαίνεται να έχει το $MgSO_4$ το οποίο ενισχύει ακόμη περισσότερο τη δέσμευση του Cd^{2+} . Συγκεκριμένα, σε pH 5.5, προσροφημένο Cd^{2+} είναι 0.44 mM/g για το διογκωμένο και 0.63 mM/g για το μη διογκωμένο περλίτη.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι:

- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη μπορούν να προκαλέσουν την ενίσχυση της προσρόφησης του Cd^{2+} από τον περλίτη.
- Αυτό το νέο φαινόμενο έρχεται σε καθαρή αντίθεση με τα παρεμποδιστικά φαινόμενα που παρατηρήθηκαν με τα ίδια άλατα σε υψηλές συγκεντρώσεις, συγκρίνοντας τα κλειστά σύμβολα έναντι των ανοιχτών στο Σχήμα 3.

Ισόθερμες προσρόφησης Cd^{2+} : Το φαινόμενο της ενίσχυσης της προσρόφησης του μετάλλου που προκαλούν οι ηλεκτρολύτες όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, επαληθεύεται και μέσω των ισόθερμων προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε pH 6.5, και παρουσιάζονται με τα ανοιχτά σύμβολα στο Σχήμα 4. Το σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματα, είναι πως το είδος του ηλεκτρολύτη αποτελεί και πάλι βασικό παράγοντα για την ενίσχυση της προσρόφησης του μετάλλου. Τα αποτελέσματα των ισόθερμων είχαν παράλληλη τάση με αυτά που προέκυψαν από τα πειράματα συναρτήσεως του pH.

Συγκεκριμένα, για το διογκωμένο περλίτη (Σχήμα 4A) φαίνεται πως η παρουσία 484 μM KNO_3 ενισχύει ελαφρώς τη δέσμευση στα 1.1 mM/g, ενώ τα 484 μM $Mg(NO_3)_2$ και $MgSO_4$ ενισχύουν σημαντικά την προσρόφηση στα 1.13 και 1.3 mM/g αντίστοιχα.

Όσον αφορά στο μη διογκωμένο περλίτη (Σχήμα 4B) φαίνεται πως η παρουσία 484 μM KNO_3 ενισχύει ελαφρώς τη δέσμευση στα 1.2 mM/g, ενώ τα 484 μM $Mg(NO_3)_2$ και $MgSO_4$ ενισχύουν σημαντικά την προσρόφηση στα 1.28 και 1.31 mM/g αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα της προσρόφησης του Cd^{2+} προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:



α) οι ηλεκτρολύτες μπορούν να δράσουν είτε παρεμποδιστικά είτε συνεργιστικά στη δέσμευση του Cd^{2+} στον περλίτη σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH ή συγκεντρώσεων Cd^{2+} . Αξιοσημείωτα, το φαινόμενο της παρεμπόδισης ή ενίσχυσης, τροποποιείται ανάλογα με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

β) Το είδος του ηλεκτρολύτη παίζει καθοριστικό ρόλο. Προκειμένου να γίνει βαθύτερη μελέτη των φυσικοχημικών μηχανισμών που προσδιορίζουν αυτά τα αντικρουόμενα φαινόμενα, πραγματοποιήθηκε απευθείας μέτρηση της πρόσληψης των ιόντων των ηλεκτρολυτών από τον περλίτη.

γ) Ο διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα μετάλλου από το μη διογκωμένο περλίτη.

Όπως προκύπτει από την προσρόφηση του Cd^{2+} συναρτήσει του pH καθώς και τις ισόθερμες προσρόφησης, ο μη- διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση μετάλλου σε σχέση με το διογκωμένο περλίτη. Το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 30% και αποδίδεται πιθανώς στο γεγονός ότι στο διογκωμένο περλίτη δε συμμετέχουν οι ενεργές θέσεις της SiO_2 . Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί, το ποσοστό της SiO_2 έχει υαλοποιηθεί και δε συμμετέχει στη δέσμευση του Cd^{2+} . Έτσι, το μόνο ενεργό συστατικό του περλίτη, απομένει η Al_2O_3 . Το φαινόμενο της δέσμευσης του στις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{AlOH}_2^+$ και $\equiv\text{SiO}^-$ του περλίτη, εξηγείται αναλυτικά στη συνέχεια μέσω της θεωρητικής ανάλυσης.

9.4 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη (NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+})

Μετά τη μελέτη της δέσμευσης του Cd^{2+} από τον περλίτη, πραγματοποιήθηκε η αντίστοιχη μελέτη της προσρόφησης των ιόντων ηλεκτρολύτη NO_3^- και SO_4^{2-} από τον περλίτη, απουσία μετάλλου.

Αυτό επιτεύχθηκε και πάλι μέσω μελέτη της προσρόφησης συναρτήσει του pH και ισόθερμων προσρόφησης σε pH 6.5.

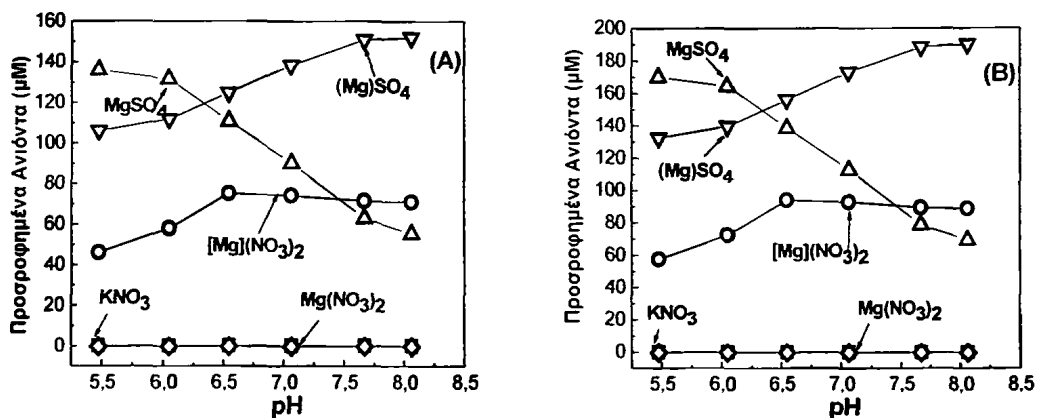
Τα πειράματα και πάλι χωρίστηκαν σε δύο τύπους:

- α) Με υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και
- β) Με χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



9.4.1 Πρόσληψη ιόντων ηλεκτρολύτη συναρτήσει του pH

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η προσρόφηση των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη (Σχήμα 5A) και μη διογκωμένου περλίτη (Σχήμα 5B) σε διαφορετικές τιμές pH. Το προφίλ που παρουσιάζει η προσρόφηση των SO_4^{2-} είναι χαρακτηριστικό για τα ανιόντα: αυξημένη προσρόφηση της τάξης των 136 μM για το διογκωμένο και 170 μM για το μη διογκωμένο περλίτη στις όξινες τιμές pH (pH 5.5-6) όπου ο περλίτης είναι θετικά φορτισμένος λόγω του ποσοστού της Al_2O_3 .



Σχήμα 5. Προσρόφηση NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε 20 mg (A) διογκωμένου περλίτη (B) μη διογκωμένου περλίτη: Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης ανιόντων (■) 45 mM KNO_3 , (◆) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▲) 45 mM $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση ανιόντων (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $Mg(NO_3)_2$, (Δ) 484 μM $MgSO_4$. Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης Mg^{2+} (●) 45 mM $Mg(NO_3)_2$, (▼) 45 mM $MgSO_4$. Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση Mg^{2+} 484 μM (●) $Mg(NO_3)_2$, (▼) $MgSO_4$.

Μειωμένη προσρόφηση SO_4^{2-} ιόντων της τάξης των 60 μM για το διογκωμένο και 70 μM για το μη διογκωμένο περλίτη παρατηρείται στις αλκαλικές τιμές pH (pH 7.5-8).

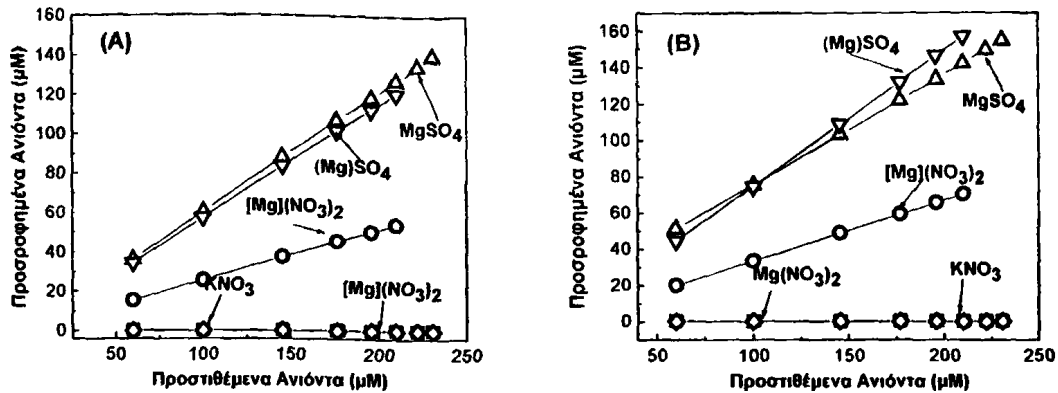
Όσον αφορά στα NO_3^- και στους δύο τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 και $Mg(NO_3)_2$), η προσρόφησή τους είναι σχεδόν μηδενική, αγγίζοντας τα όρια ανίχνευσης του οργάνου (1-2 μM).

Αντίθετα η δέσμευση του Mg^{2+} , η οποία ακολουθεί το τυπικό προφίλ δέσμευσης των κατιόντων από τις αμφοτερικές επιφανειακές θέσεις των οξειδίων, είναι αυξημένη τόσο στις όξινες (110 μM), όσο και τις αλκαλικές τιμές pH (150 μM).



9.4.2 Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων ηλεκτρολύτη

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} από το διογκωμένο (Σχήμα 6A) και μη διογκωμένο περλίτη (Σχήμα 6B) οι οποίες έγιναν σε pH 6.5.



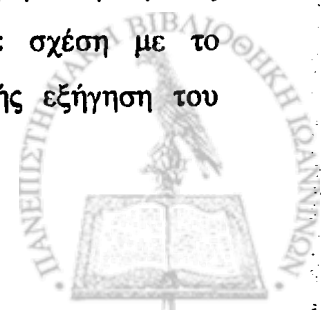
Σχήμα 6. Ισόθερμες προσρόφησης NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} σε pH 6.5 σε 20 mg (A) διογκωμένου περλίτη (B) μη διογκωμένου περλίτη: Κλειστά σύμβολα: Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης ανιόντων (■) KNO_3 , (◆) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (▲) MgSO_4 . Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση ανιόντων (□) 484 μM KNO_3 , (◇) 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (Δ) 484 μM MgSO_4 . Πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης Mg^{2+} (●) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (▼) MgSO_4 . Ανοιχτά σύμβολα: Προσρόφηση Mg^{2+} (○) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (▽) MgSO_4 .

Συγκεκριμένα για τα SO_4^{2-} , παρατηρείται το χαρακτηριστικό προφίλ τύπου Langmuir το οποίο σχηματίζει ένα οριζόντιο τμήμα, προσδιορίζοντας έτσι τη μέγιστη πρόσληψη των SO_4^{2-} από τον περλίτη. Η μέγιστη δέσμευση ήταν 140 μM για το διογκωμένο περλίτη και 155 μM για το μη διογκωμένο περλίτη.

Αντίθετα, τα NO_3^- ιόντα και στους δύο τύπους ηλεκτρολύτη (KNO_3 και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), παρουσιάζουν σχεδόν μηδενική προσρόφηση (1-2 μM) όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.

Όσον αφορά στις ισόθερμες προσρόφησης Mg^{2+} , σε κανέναν από τους δύο τύπους ηλεκτρολύτη δεν σχηματίστηκε το χαρακτηριστικό οριζόντιο τμήμα που υποδηλώνει τη μέγιστη προσρόφηση του ιόντος.

Το προφίλ προσρόφησης των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} , καθώς και οι ισόθερμες προσρόφησης, αποδεικνύουν για άλλη μία φορά πως ο μη- διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το διογκωμένο περλίτη, κατά ποσοστό περίπου 30%. Η λεπτομερής εξήγηση του



φαινομένου αυτού γίνεται στην επόμενη παράγραφο της θεωρητικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

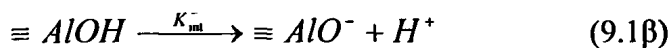
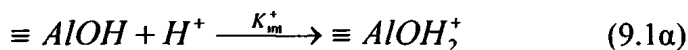
9.5 Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Για τη θεωρητική ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης (παράγραφος 3.5).

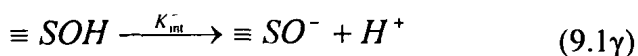
Τα δεδομένα και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, παρατίθενται στους Πίνακες 9.1, 9.2, 9.3.

Αρχικά, τα αποτελέσματα από τις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις και από τα πειράματα προσρόφησης αναλύθηκαν θεωρητικά χρησιμοποιώντας τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης^{117,145} και συγκεκριμένα επιλέγοντας το ηλεκτροστατικό μοντέλο τριπλής στοιβάδας (TLM)^{81,117,145}. Τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια την προσρόφηση των ιόντων σε επιφάνειες οξειδίων, λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση περιλαμβάνει παράλληλα το συνδυασμό των αντιδράσεων στις επιφανειακές θέσεις και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων ιόντων και της επιφάνειας του οξειδίου.

Στην περίπτωση των δύο τύπων περλίτη, που αποτελεί μίγμα οξειδίων (80% SiO_2 και 20% Al_2O_3), για τη θεωρητική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένας αριθμός ενεργών επιφανειακών θέσεων $\equiv AlOH$, ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit για το διογκωμένο περλίτη) και ($2 \cdot 10^{-5}$ mol/lit για το μη- διογκωμένο περλίτη). Όσον αφορά στις επιφανειακές θέσεις $\equiv SiO^-$ και στις δύο περιπτώσεις είναι $8 \cdot 10^{-5}$ mol/lit. Η ανταλλαγή πρωτονίων σε αυτές τις θέσεις περιγράφεται στις ακόλουθες αντιδράσεις, που παρατίθενται και στους Πίνακες 9.2 και 9.3.



Επιπλέον, για τη SiO_2 η αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε ήταν:



Ο αρχικός υπολογισμός των επιφανειακών ομάδων [$\equiv AlOH$] και [$\equiv SOH$], πραγματοποιήθηκε βελτιστοποιώντας τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί



πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας το μοντέλο τριπλής στοιβάδας με σταθερές χωρητικότητες C1, C2^{81,117,145,146} οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. Φυσικοχημικές παράμετροι του περλίτη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα

$\log K_{int}^+$	6.0 ^a
$\log K_{int}^-$	-10.8 ^a
$\log K_{int}^-$	-6.5 ^a
pH_{pzc}	8.3
Ειδική Επιφάνεια	180 m ² /g
TLM χωρητικότητα C1	1.2 F/ m ^{2 β 146}
TLM χωρητικότητα C2	0.2 F/ m ^{2 β 146}

^a Οι τιμές προέκυψαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο επιφανειακής δέσμευσης και την εξίσωση:

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (|pK_{int}^+| + |pK_{int}^-|)$$

όπως περιγράφεται αναλυτικά στο 8^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής.

^β Οι τιμές προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση της παρούσας εργασίας

Προσρόφηση ιόντων

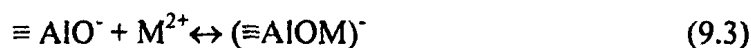
Η θεωρητική ανάλυση της ειδικής δέσμευσης των ιόντων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Για τα ανιόντα,

όπου $A^{v-} = SO_4^{2-}, NO_3^{-1}$, $v=2$ ή 1 αντίστοιχα

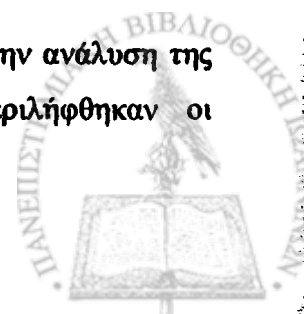
και



Για τα μεταλλικά κατιόντα

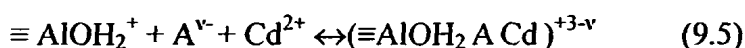
όπου $M^{2+} = Cd^{2+}$ ή Mg^{2+}

Επιπλέον, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ακρίβεια στην ανάλυση της δέσμευσης των ιόντων, κατά τη θεωρητική ανάλυση συμπεριλήφθηκαν οι



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

αντιδράσεις 4(α, β, γ, δ), 5α, 6α, που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2 για το διογκωμένο περλίτη, καθώς και στον Πίνακα 9.3 για το μη διογκωμένο περλίτη. Από τις αντιδράσεις 5α, 6α, των Πινάκων 9.2 και 9.3, φαίνεται πως τα ιόντα ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν μη μηδενική δέσμευση, συνεπώς μη μηδενικό $\log K$, για τις θετικά φορτισμένες αμφοτερικές επιφανειακές θέσεις $\equiv AlOH_2^+$ του οξειδίου. Αντίστοιχα, υψηλής σημασίας στην παρούσα εργασία είναι η υπόθεση της συνεργιστικής δέσμευσης του Cd^{2+} παρουσία ανιόντων όπως το SO_4^{2-} ή το NO_3^- , στις επιφανειακές θέσεις $\equiv AlOH_2^+$, όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση:



η οποία περιγράφεται στις αντιδράσεις 5β και 6β του Πίνακα 9.2 και 9.3. Παρόμοια επιφανειακά τριαδικά χημικά είδη σχηματίζει και το Mg^{2+} , τα οποία περιγράφονται στις αντιδράσεις 7α και 7β των Πινάκων 9.2 και 9.3. Το μοντέλο αυτό είναι παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποίησαν οι Ali και Dzombak⁹⁵. Συγκεκριμένα, στα τριαδικά σύμπλοκα του τύπου [μέταλλο/ ανιόν/ επιφάνεια] επικαλούνται για την αλληλεπίδραση των ιόντων του Cu^{2+} με το γκαϊτίτη, παρουσία οργανικών ανιόντων όπως τα καρβοξύλια και φαινολικά ανιόντα⁹⁵.

Για την εξήγηση της επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, στην προσρόφηση του Cd^{2+} χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies¹⁴⁵:

$$\log \gamma_i = -0.512Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} - 0.3I \quad (9.6)$$

Η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο 8^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής.

Όπως γίνεται προφανές στους Πίνακες 9.2 και 9.3 το κεντρικό εύρημα της παρούσας εργασίας, είναι ο ρόλος των ιόντων στα τριαδικά συστήματα. Τα πειράματα δείχνουν πως τα ιόντα ηλεκτρολύτη δεν είναι αδρανείς σφαίρες, αλλά τόσο το είδος του ιόντος, όσο και η συγκέντρωσή του επηρεάζουν τη δέσμευση του μετάλλου. Οι αντιδράσεις 5α,β,γ και 6α,β,γ αποδεικνύουν πως η δέσμευση του ιόντος στην επιφάνεια του οξειδίου έχει ως αποτέλεσμα την ενισχυμένη **συμπροσρόφηση** του μετάλλου (Cd^{2+}). Επιπλέον, στις αντιδράσεις 7α,β,γ παρατηρείται πως οι σταθερές δέσμευσης του Mg^{2+} στην επιφάνεια (παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη) είναι πολύ χαμηλές



Κοσμά Χαρίκλεια

κι έτσι δεν προκαλούν ανταγωνισμό με τα ιόντα Cd^{2+} εμποδίζοντας τη δέσμευσή του στις $\equiv\text{SO}^-$ θέσεις, όπως στην περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος.



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Πίνακας 9.2. Εξισώσεις ισορροπίας και σταθερές των αντιδράσεων για διογκωμένο περλίτη

Αντίδραση Αντιδράσεις στο διάλυμα	LogK	Αναφορά
(1) $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14.00	150
<u>Υδρόλυση των μετάλλων</u>		
(2α) $Cd^{2+} \leftrightarrow Cd(OH)^+$	10.08	150
(2β) $Mg^{2+} \leftrightarrow Mg(OH)^+$	11.44	130
(2γ) $Cd^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Cd(NO_3)_2$	-0.46	99
(3δ) $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow MgSO_4$	-10.22	
(3ε) $Mg^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Mg(NO_3)_2$	-11.00	
<u>Αντιδράσεις στην επιφάνεια</u> <u>Πρωτονίωση του περλίτη</u>		
(3α) $\equiv AlOH \leftrightarrow \equiv AlO^- + H^+$	-10.8±0.1 -10.20 -10.60 -9.05	Παρούσα εργασία 151 148 75
(3β) $\equiv AlOH + H^+ \leftrightarrow \equiv AlOH_2^+$	6.0±0.1 5.80 6.85 7.89	Παρούσα εργασία 151 148 75
(3γ) $\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SOH^- + H^+$	-6.5±0.2 -6.65	149
<u>Προσρόφηση των ιόντων στον περλίτη</u>		
(4α) $\equiv AlO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOCd)^{+1}$	1±0.4 2.7 3.8	Παρούσα εργασία 149 150
(4β) $\equiv SO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOCd)^{+1}$	-2.8 -10.0	Παρούσα εργασία 122
(4γ) $\equiv AlO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOMg)^{+1}$	5.9±0.2 4.2	Παρούσα εργασία 122
(4δ) $\equiv SO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOMg)^{+1}$	8.5	Παρούσα εργασία
(5α) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2SO_4)^{-1}$	5 4.5	Παρούσα εργασία 75
(5β) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2SO_4 Cd)^{+1}$	7.8±0.2	Παρούσα εργασία
(6α) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3)$	-6.5±0.3	Παρούσα εργασία
(6β) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3 Cd)^{2+}$	-1.5 ±0.2	Παρούσα εργασία
(7α) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3 Mg)^{2+}$	-1.0±1.0	Παρούσα εργασία
(7β) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 SO_4 Mg)^{+}$	-5.0±1.0	Παρούσα εργασία

Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης αναφέρονται σε Ιοντική Ισχύ=0 και Θερμοκρασία 25⁰C.



Πίνακας 9.3. Εξισώσεις ισορροπίας και σταθερές των αντιδράσεων για μη διογκωμένο περλίτη

Αντίδραση <u>Αντιδράσεις στο διάλυμα</u>	LogK	Αναφορά
(1) $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14.00	130
<u>Υδρόλυση των μετάλλων</u>		
(2α) $Cd^{2+} \leftrightarrow Cd(OH)^+$	10.08	130
(2β) $Mg^{2+} \leftrightarrow Mg(OH)^+$	11.44	130
(2γ) $Cd^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Cd(NO_3)_2$	-0.46	99
(3δ) $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow MgSO_4$	-10.22	
(3ε) $Mg^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow Mg(NO_3)_2$	-11.00	
<u>Αντιδράσεις στην επιφάνεια</u> <u>Πρωτονίωση του περλίτη</u>		
(3α) $\equiv AlOH \leftrightarrow \equiv AlO^- + H^+$	-10.8±0.1 -10.20 -10.60 -9.05	Παρούσα εργασία 151 148 75
(3β) $\equiv AlOH + H^+ \leftrightarrow \equiv AlOH_2^+$	6.0±0.1 5.80 6.85 7.89	Παρούσα εργασία 151 148 75
(3γ) $\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SOH^- + H^+$	-6.5±0.2 -6.65	Παρούσα εργασία 149
<u>Προσρόφηση των ιόντων στον περλίτη</u>		
(4α) $\equiv AlO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOCd)^{+1}$	1.5±0.4 2.7 3.8	Παρούσα εργασία 149 150
(4β) $\equiv SO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOCd)^{+1}$	-2.2 -10.0	Παρούσα εργασία 149
(4γ) $\equiv AlO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOMg)^{+1}$	5.9±0.2 4.2	Παρούσα εργασία 122
(4δ) $\equiv SO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv SOMg)^{+1}$	9	Παρούσα εργασία
(5α) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2SO_4)^{-1}$	2 4.5	Παρούσα εργασία 75
(5β) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2SO_4 Cd)^{+1}$	7.0±0.2	Παρούσα εργασία
(6α) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3)$	-4.5±0.3	Παρούσα εργασία
(6β) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3 Cd)^{2+}$	-1.5 ±0.2	Παρούσα εργασία
(7α) $\equiv AlOH_2^+ + NO_3^- + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 NO_3 Mg)^{2+}$	-1.0±1.0	Παρούσα εργασία
(7β) $\equiv AlOH_2^+ + SO_4^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow (\equiv AlOH_2 SO_4 Mg)^+$	-5.0±1.0	Παρούσα εργασία

Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης αναφέρονται σε Ιοντική Ισχύ=0 και Θερμοκρασία 25⁰C.



Συγκρίνοντας τις σταθερές δέσμευσης του Cd^{2+} για το διογκωμένο και το μη-διογκωμένο περλίτη, διαπιστώθηκε ότι είναι παρόμοιες. Οι διαφορές που παρατηρούνται αποδίδονται στον αριθμό των ενεργών θέσεων οι οποίες είναι λιγότερες στην περίπτωση του διογκωμένου περλίτη, τόσο για τη SiO_2 , όσο και για την Al_2O_3 , εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχουν υποστεί. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εμφανές μέσα από τα διαγράμματα χημικής διαφοροποίησης των επόμενων σχημάτων.

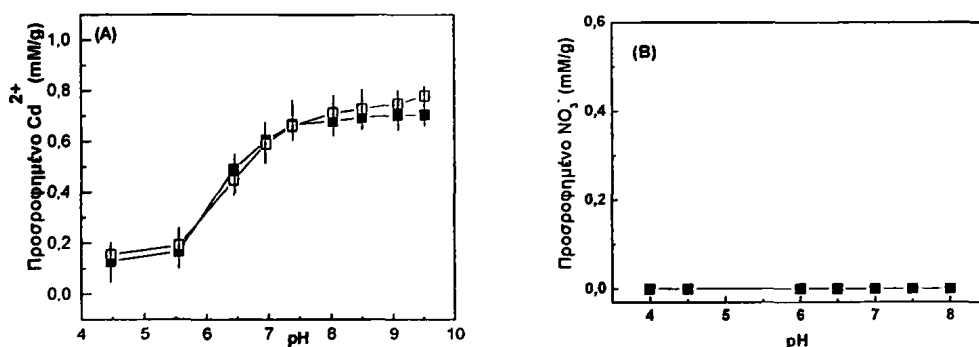
9.5.1 Θεωρητική ανάλυση:

Υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

A) Διογκωμένος περλίτης

α) Cd^{2+} και KNO_3

Στο Σχήμα 7A, στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) η προσρόφηση είναι μηδενική, ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH 7.5-9.5) η προσρόφηση του μετάλλου αυξάνεται σημαντικά φτάνοντας τα 0.7 mM/g. Σύμφωνα με τη θεωρία^{81,117,145}, η ελαφρά μείωση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της υψηλής ιοντικής ισχύος.



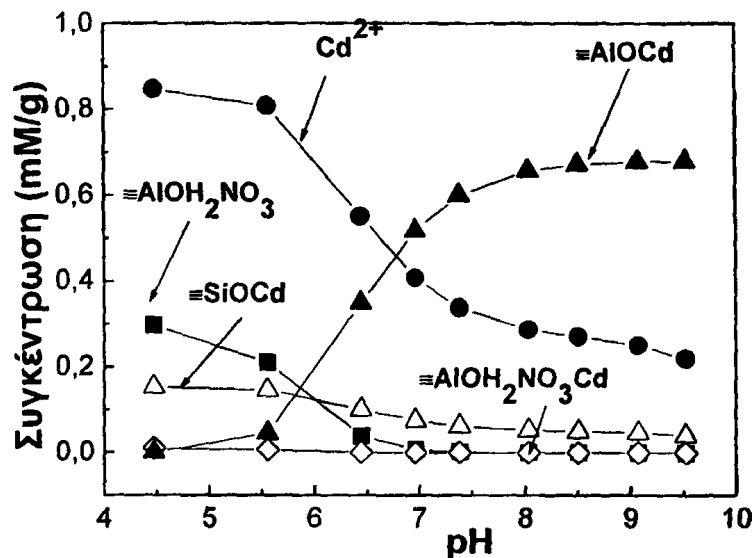
Σχήμα 7. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 7B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρείται ότι η



προσρόφηση των NO_3^- είναι μηδενική τόσο στις αλκαλικές τιμές pH ($\text{pH} > 6.5$), όσο και στις όξιμες τιμές pH ($\text{pH} < 6.5$).

Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



Σχήμα 8. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

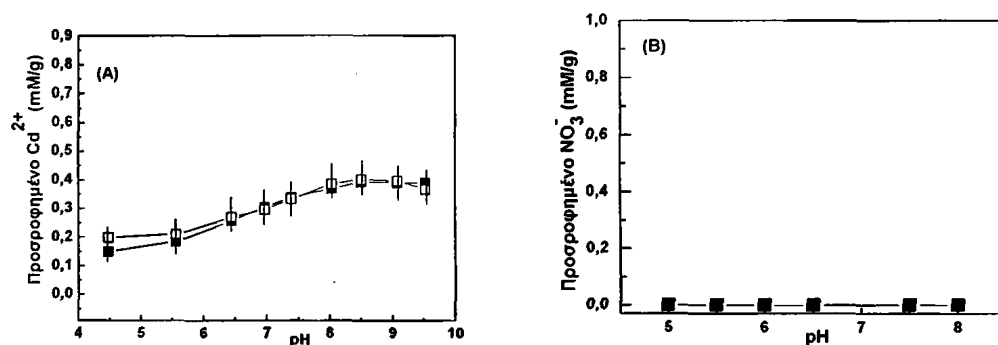
Σύμφωνα με το σχήμα 8, το χημικό είδος το οποίο σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό είναι το $\equiv\text{AlOCd}^+$ στις αλκαλικές τιμές pH, ενώ στις όξιμες τιμές pH και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv\text{SiOCd}^-$. Η μεγαλύτερη δέσμευση του Cd^{2+} στις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{AlOH}_2^+$ του περλίτη φαίνεται και από τη σταθερά δέσμευσης $\text{Log}K=1$, η οποία είναι σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.2. Αντίθετα, η σταθερά δέσμευσης του Cd^{2+} στις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SiO}^-$ του περλίτη είναι μικρότερη, $\text{Log}K=-2.8$, όπως υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία και παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.2. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων ως προς το χημικό είδος ($\equiv\text{AlOH}_2^+\text{NO}_3^-$), υπολογίστηκαν σε αντιστοιχία με τη χαμηλή προσρόφηση των NO_3^- .

β) Cd^{2+} και $Mg(NO_3)_2$

Στο Σχήμα 9Α παρουσιάζεται και πάλι η προσρόφηση του Cd^{2+} μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, αυτή τη φορά παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$.

Παρατηρείται επιπλέον μείωση στη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} , η οποία είναι 0.39 mM/g. Αυτή η εντονότερη παρεμπόδιση της πρόσληψης του Cd^{2+} οφείλεται στον ειδικό ανταγωνισμό μεταξύ του Cd^{2+} και του Mg^{2+} , για δέσμευση στις $\equiv AlO^-$ και $\equiv SiO^-$ θέσεις, βλέπε σχήμα 10.

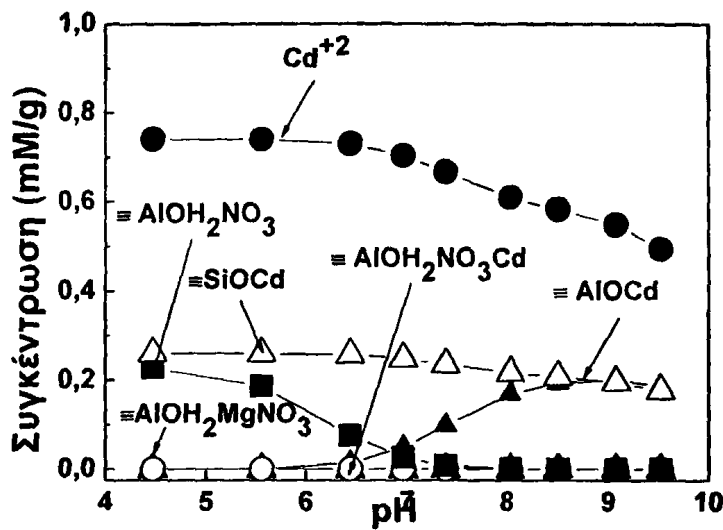
Στο Σχήμα 9B παρουσιάζεται η προσρόφηση των NO_3^- στο διογκωμένο περλίτη, παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$.



Σχήμα 9. (Α) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2. (Β) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και παρουσία KNO_3 η πρόσληψη των NO_3^- είναι μηδενική τόσο στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), όσο και στις όξιμες τιμές pH (pH < 6.5). για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων τα πειράματα επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τρεις φορές.

Στο Σχήμα 10 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

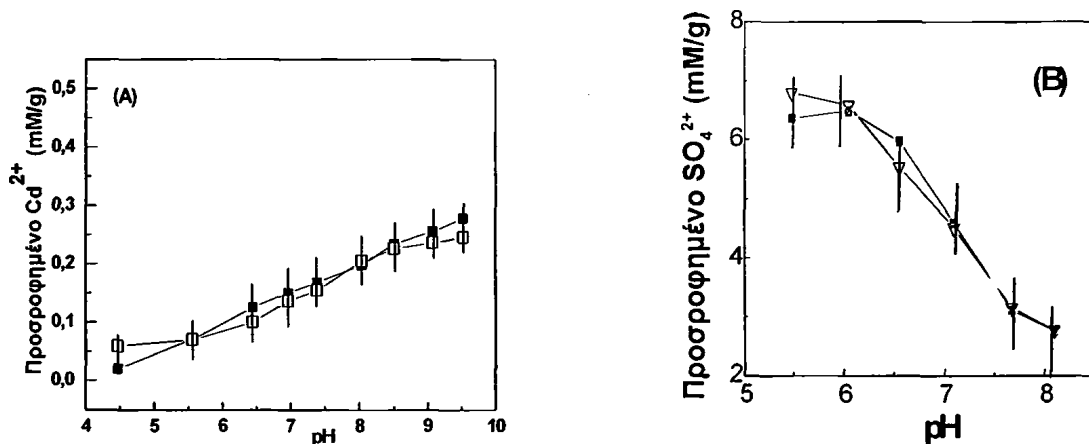


Σχήμα 10. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 10, στην παρούσα περίπτωση, η δέσμευση του Cd^{2+} είναι μεγαλύτερη στις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SiO}^-$ του περλίτη και μικρότερη στις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{AlOH}_2^+$. Διαπιστώθηκε ότι η παρεμπόδιση στη δέσμευση του Cd^{2+} οφείλεται στον ειδικό ανταγωνισμό με το Mg^{2+} , του οποίου το χημικό είδος $(\equiv\text{AlOMg})^+$ σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό σε αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5- 7.5), σε αντίθεση με το χημικό είδος $(\equiv\text{SiOMg})^+$.

γ) Cd^{2+} και $MgSO_4$

Στο Σχήμα 11Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 45 mM $MgSO_4$. Παρατηρήθηκε ότι παρουσία του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη, η ιοντική ισχύς ασκεί τη μεγαλύτερη παρεμποδιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , μειώνοντας τη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} στα 0.28 mM/g.

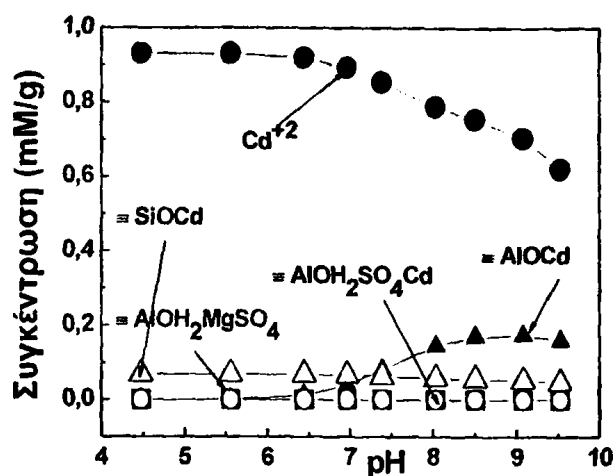


Σχήμα 11. (Α) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί (Β) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Στο Σχήμα 11B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH. Το προφίλ του pH παρουσιάζει μία εξαιρετική αύξηση, ειδικά σε pH <5, φαινόμενο σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου¹⁴³⁻¹⁴⁵. Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από το διογκωμένο περλίτη είναι 6.8 mM/g, ενώ στο pH 6-7. Η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 3 mM/g.



Στο Σχήμα 12 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



Σχήμα 12. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Παρατηρείται ότι στο διάγραμμα το χημικό είδος $\equiv\text{AlOCD}^+$ παρουσιάζει πτώση εξαιτίας του ανταγωνισμού με το χημικό είδος $(\equiv\text{AlOMg})^+$ το οποίο σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό σε αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5- 7.5), σε αντίθεση με το χημικό είδος $(\equiv\text{SiOMg})^+$.

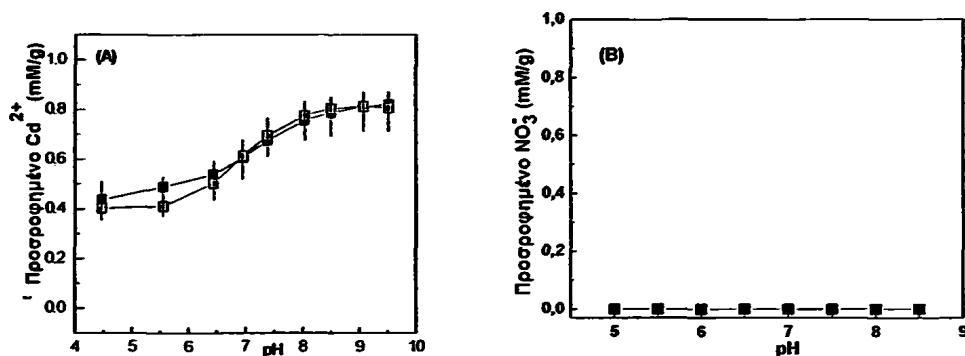
B) Μη διογκωμένος περλίτης

a) Cd^{2+} και KNO_3

Στο Σχήμα 13A, στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) η προσρόφηση είναι μηδενική, ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH 7.5-9.5) η προσρόφηση του μετάλλου αυξάνεται σημαντικά φτάνοντας τα 0.82 mM/g. Σύμφωνα με τη θεωρία^{81,117,145}, η ελαφρά μείωση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του Cd^{2+} απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της υψηλής ιοντικής ισχύος.

Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

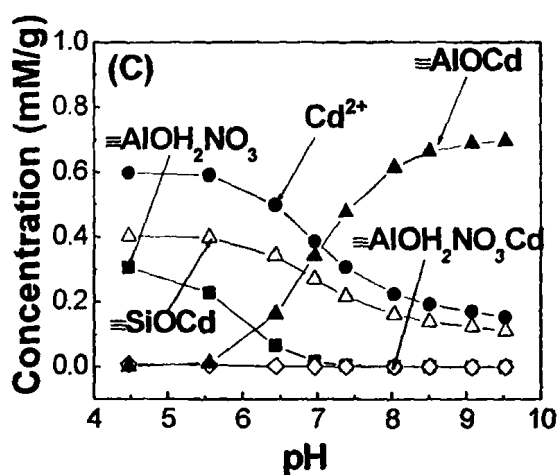
Στο Σχήμα 13B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρείται ότι η προσρόφησή τους είναι μηδενική στις αλκαλικές τιμές pH ($pH > 6.5$), ενώ ακόμη και στις όξινες τιμές pH ($pH < 6.5$) η προσροφούμενη συγκέντρωση δεν ξεπερνούσε τα 0.1 mM/g.



Σχήμα 13. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Σύμφωνα με το σχήμα, σε υψηλές συγκεντρώσεις σχηματίζεται μόνο το χημικό είδος $\equiv\text{AlO}^-\text{Cd}^+$, ενώ το χημικό είδος $\equiv\text{SiO}^-\text{Cd}^+$ στις όξινες τιμές pH σχηματίζεται σε μικρότερη συγκέντρωση. Αυτό το χημικό είδος είναι υπεύθυνο για την πρόσληψη του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και ενισχύει το προφίλ συναρτήσεως του pH για τη δέσμευση των κατιόντων. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων ως προς το χημικό είδος ($\equiv\text{AlOH}_2^+\text{NO}_3^-$), υπολογίσθηκαν σε αντιστοιχία με τη χαμηλή προσρόφηση των NO_3^- .



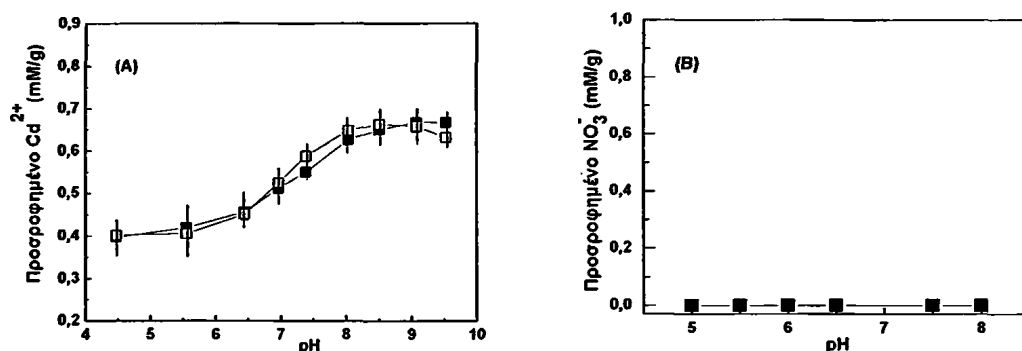
Σχήμα 14. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

β) Cd^{2+} και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Στο Σχήμα 15A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Παρατηρείται επιπλέον μείωση στη μέγιστη πρόσληψή του, η οποία είναι 0.39 mM/g. Αυτή η εντονότερη παρεμπόδιση της πρόσληψης του Cd^{2+} οφείλεται στον ειδικό ανταγωνισμό μεταξύ του Cd^{2+} και του Mg^{2+} , για δέσμευση στις $\equiv\text{AlO}^-$ και $\equiv\text{SiO}^-$ θέσεις, βλέπε σχήμα 16.

Στο Σχήμα 15B παρουσιάζεται η προσρόφηση των NO_3^- στο διογκωμένο περλίτη, παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

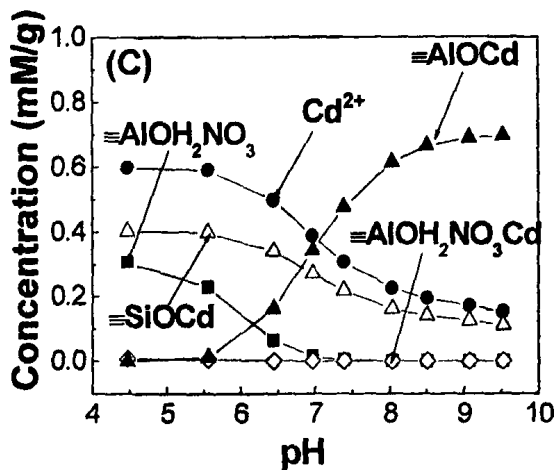


Σχήμα 15. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα .

Και σε αυτήν την περίπτωση η πρόσληψη των NO_3^- είναι μηδενική στις αλκαλικές τιμές pH ($\text{pH} > 6.5$), ενώ ακόμη και στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6.5$) η προσροφούμενη συγκέντρωση δεν ξεπερνούσε το 0.1 mM/g.

Στο Σχήμα 16 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Διαπιστώθηκε ότι η παρεμπόδιση στη δέσμευση του Cd^{2+} οφείλεται στον ειδικό ανταγωνισμό με το Mg^{2+} , του οποίου το χημικό είδος ($\equiv\text{AlOMg}$)⁺ σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό σε αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5- 7.5), σε αντίθεση με το χημικό είδος ($\equiv\text{SiOMg}$)⁺.



Σχήμα 16. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

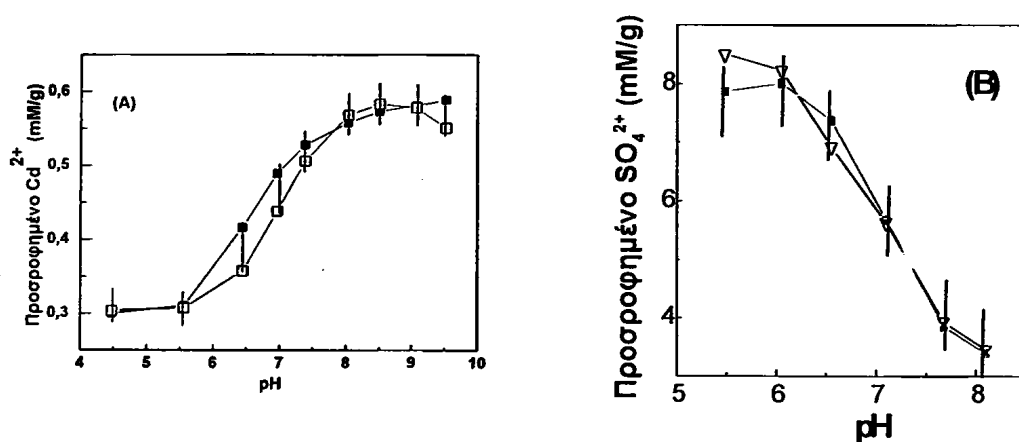
γ) Cd^{2+} και MgSO_4

Στο Σχήμα 17Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 45 mM MgSO_4 . Παρατηρήθηκε ότι παρουσία του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη, η ιοντική ισχύς ασκεί τη μεγαλύτερη παρεμποδιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , μειώνοντας τη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} στα 0.28 mM/g.



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Στο Σχήμα 17B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH. Το προφίλ του pH παρουσιάζει μία εξαιρετική αύξηση, ειδικά σε $pH < 5$, φαινόμενο σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου¹⁴³⁻¹⁴⁵. Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από το μη διογκωμένο περλίτη είναι 8.5 mM/g, ενώ στο pH 6-7, η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 3.5 mM/g.

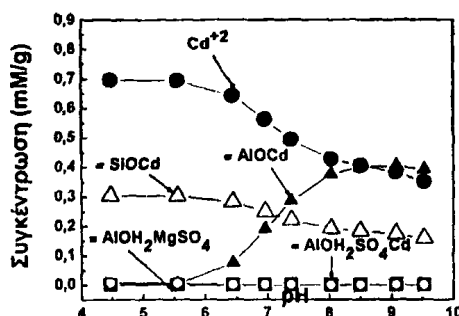


Σχήμα 17. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί (B) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 45 mM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Στο Σχήμα 18 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.



Όπως παρατηρήθηκε σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, η δέσμευση του Cd^{2+} στις $\equiv\text{AlOH}_2^+$ θέσεις είναι μεγαλύτερη από ότι στις $\equiv\text{SiO}^-$. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο διάγραμμα το χημικό είδος $\equiv\text{AlOCD}^+$ παρουσιάζει πτώση εξαιτίας του ανταγωνισμού με το χημικό είδος $(\equiv\text{AlOMg})^+$ το οποίο σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό σε αλκαλικές τιμές pH (pH 6.5- 7.5), σε αντίθεση με το χημικό είδος $(\equiv\text{SiOMg})^+$.



Σχήμα 18. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η προσρόφηση του Cd^{2+} είναι μεγαλύτερη στο μη- διογκωμένο περλίτη, εξαιτίας των περισσότερων ενεργών επιφανειακών θέσεων. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη θερμική επεξεργασία, την οποία έχει υποστεί ο διογκωμένος περλίτης, με αποτέλεσμα να έχει χάσει μεγάλο ποσοστό των ενεργών επιφανειακών του θέσεων.

Συγκεκριμένα, στις όξινες τιμές pH, σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv\text{SiOCD}^-$ του οποίου η σταθερά δέσμευσης είναι μικρότερη στο διογκωμένο περλίτη ($\log K = -2.8$) σε σχέση με το μη- διογκωμένο ($\log K = -2.2$), Πίνακες 9.2, 9.3.

Αντίθετα, στις αλκαλικές τιμές pH, σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv\text{AlOCD}^+$ του οποίου η σταθερά δέσμευσης είναι μικρότερη στο διογκωμένο περλίτη ($\log K = 1$) σε σχέση με το μη- διογκωμένο ($\log K = 1.5$), Πίνακες 9.2, 9.3.

Και στις δύο περιπτώσεις, η παρεμπόδιση στη δέσμευση του Cd^{2+} αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση των ιόντων του ηλεκτρολύτη και στον ανταγωνισμό του Cd^{2+} με το Mg^{2+} για τις $\equiv\text{SiO}^-$ επιφανειακές θέσεις του περλίτη στις όξινες τιμές pH.

9.5.2 Χαμηλή Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη

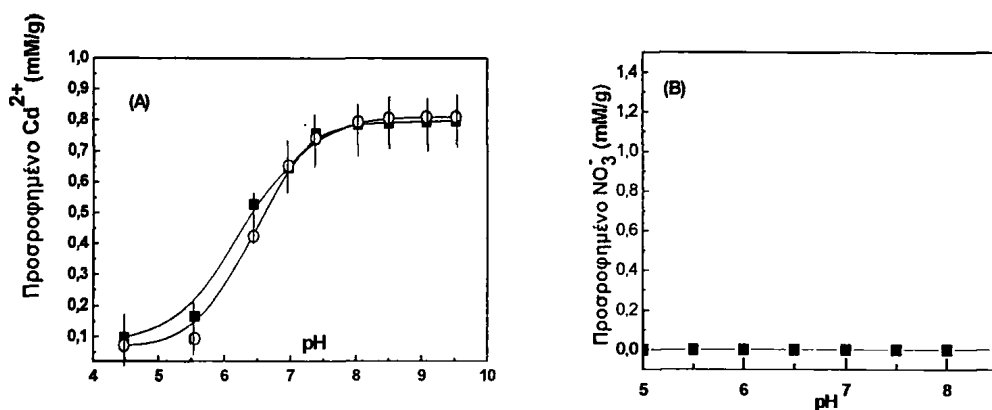
A) Διογκωμένος περλίτης

α) Cd^{2+} και KNO_3

Στο Σχήμα 19A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 484 μM KNO_3 , καθώς και η θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

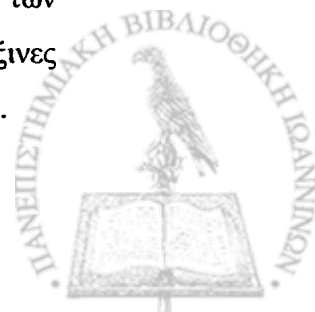
Όπως φαίνεται, το προφίλ της πρόσληψης του Cd^{2+} είναι ανάλογο με την υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της προσρόφησης του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από 0 γίνεται 0.1 και 0.16 mM/g αντίστοιχα.

Η αύξηση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του Cd^{2+} απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στα συνεργιστικά φαινόμενα που αναπτύχθηκαν λόγω των τριαδικών συστημάτων, τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια.

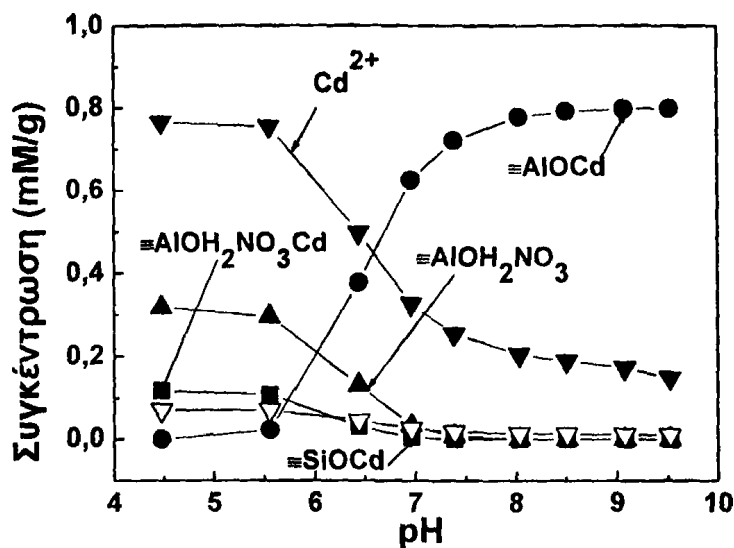


Σχήμα 19. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 19B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση τους αν και σχεδόν μηδενική τόσο στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), όσο και στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5), σημείωσε ελαφρά αύξηση στη δέσμευση των NO_3^- σε σχέση με τα πειράματα υψηλής ιοντικής ισχύος. Συγκεκριμένα, στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5) η μέγιστη προσροφώμενη συγκέντρωση NO_3^- ήταν 0.1 mM/g.



Στο Σχήμα 20 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



Σχήμα 20. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

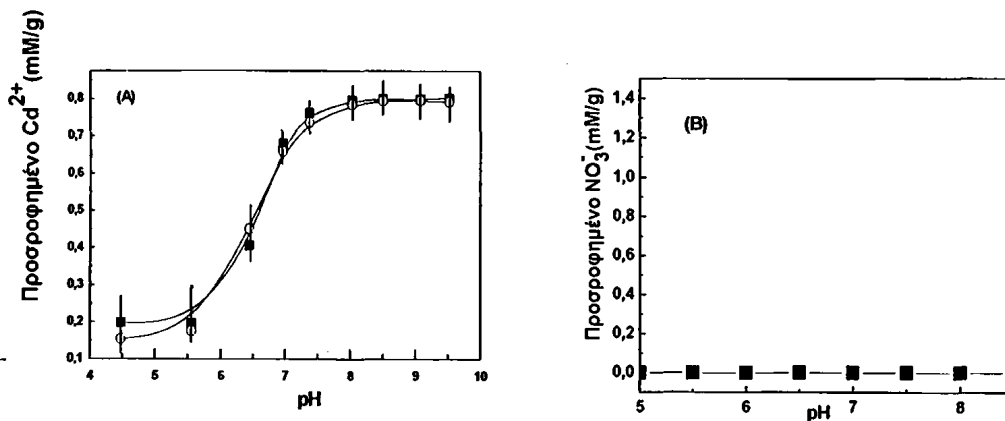
Σύμφωνα με το σχήμα 20, όπως και στην περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, σχηματίζονται δύο τύποι χημικών ειδών: το χημικό είδος $\equiv AlOCd$ σε $pH > 6$ και το $\equiv SiOCd$ σε $pH < 6$. Επιπλέον, η παρουσία των NO_3^- και Cd^{2+} σχηματίζει το τριαδικό επιφανειακό είδος ($\equiv AlOH_2NO_3Cd$), ενισχύοντας την ήδη αυξημένη δέσμευση του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($pH < 6$).

β) Cd^{2+} και $Mg(NO_3)_2$

Στο Σχήμα 21A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, παρουσία 484 μM $Mg(NO_3)_2$. Παρατηρήθηκε επιπλέον αύξηση στη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($pH 4.5-5.5$) όπου από 0 γίνεται 0.19 και 0.2 mM/g αντίστοιχα.



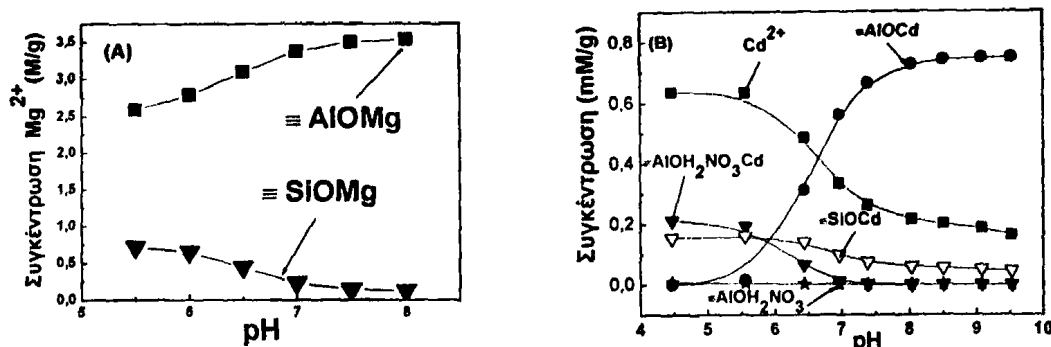
Στο Σχήμα 21B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH. Διαπιστώθηκε και πάλι πως η προσρόφησή τους είναι ελαφρώς ενισχυμένη σε σχέση με αυτή στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μηδενική πρόσληψη στις αλκαλικές τιμές pH ($pH > 6.5$), ενώ στις όξινες τιμές pH ($pH < 6.5$) η προσροφούμενη συγκέντρωση είναι 0.1 mM/g.



Σχήμα 21. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $Mg(NO_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Στο Σχήμα 22A παρουσιάζεται η προσρόφηση και κατανομή του Mg^{2+} στην επιφάνεια του διογκωμένου περλίτη παρουσία ηλεκτρολύτη 484 μM $Mg(NO_3)_2$. Παρατηρήθηκε ότι στις όξινες τιμές pH ($pH < 6.5$), σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv SiOMg$ με μέγιστη προσροφώμενη συγκέντρωση 0.72 mM/g σε pH 4.5. Αντίθετα, το χημικό είδος $\equiv AlOMg$ είναι ενισχυμένο σε όλες τις τιμές pH και ιδιαίτερα στις αλκαλικές ($pH > 6.5$), όπου η προσρόφηση του Mg^{2+} αυξάνεται από 2.6 mM/g σε 3.1 mM/g και σταθεροποιείται γύρω στα 3.5 mM/g.

Στο Σχήμα 22B απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



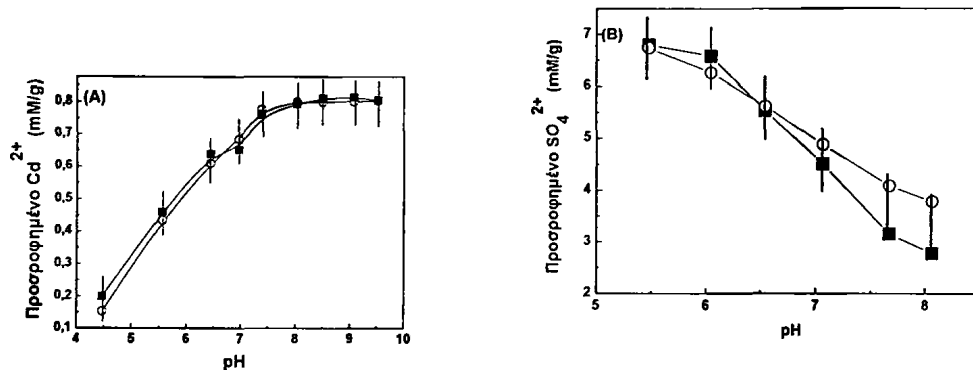
Σχήμα 22. (Α) Διάγραμμα κατανομής του Mg^{2+} , (Β) του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Όπως στην περίπτωση του KNO_3 (Σχήμα 20), παρουσία $484 \mu\text{M Mg(NO}_3)_2$ σχηματίζονται δύο τύποι χημικών ειδών: το χημικό είδος $\equiv\text{AlOCD}$ σε $\text{pH} > 6$ και το $\equiv\text{SiOCD}$ σε $\text{pH} < 6$, το οποίο ενισχύει τη δέσμευση των κατιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} . Επιπλέον, παρατηρείται και πάλι ο σχηματισμός του τριαδικού επιφανειακού είδους ($\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$), το οποίο είναι υπεύθυνο για την ενίσχυση στη δέσμευση του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6$), ενώ το $\equiv\text{AlOH}_2\text{Mg NO}_3$ έχει μηδενική συγκέντρωση

γ) Cd^{2+} και MgSO_4

Στο Σχήμα 23Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία $484 \mu\text{M MgSO}_4$. Παρουσία του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη, παρατηρείται η μεγαλύτερη συνεργιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , αυξάνοντας τη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} 4.5-5.5$) όπου από 0 γίνεται 0.15 και 0.44 mM/g αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 23B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος και όπως είναι σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου¹⁴³⁻¹⁴⁵.

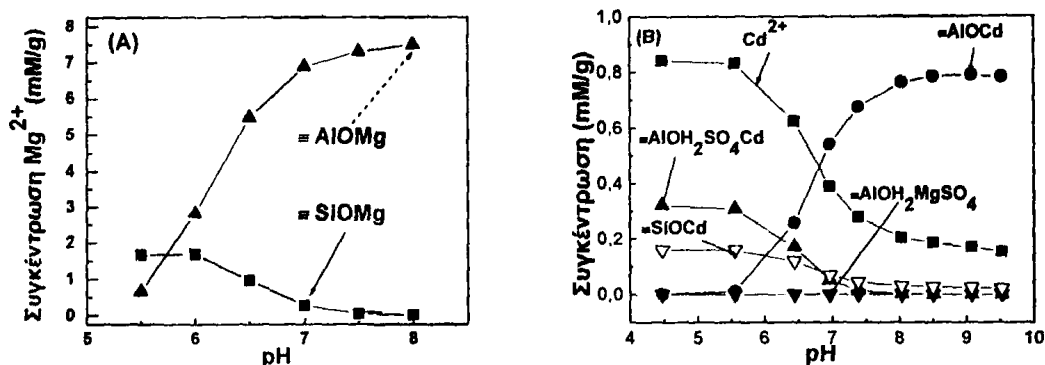


Σχήμα 23. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM MgSO_4 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (B) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM MgSO_4 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από το διογκωμένο περλίτη είναι 6.8 mM/g, ενώ στο pH 6-7, η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 3 mM/g.

Στο Σχήμα 24A φαίνεται η προσρόφηση και κατανομή του Mg^{2+} στην επιφάνεια του διογκωμένου περλίτη παρουσία ηλεκτρολύτη 484 μM MgSO_4 . Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι παρόμοιο με την περίπτωση του 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Συγκεκριμένα, στις όξιμες τιμές pH (pH < 6.5), σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv\text{SiOMg}$ με μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση 1.5 mM/g σε pH 4.5. Στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), το χημικό είδος $\equiv\text{AlOMg}$ είναι αρκετά ενισχυμένο και η προσρόφηση του Mg^{2+} αυξάνεται από 5.45 έως 6.8 mM/g (pH 6.5-7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 7.5 mM/g.

Στο Σχήμα 24B απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



Σχήμα 24. (A) Διάγραμμα κατανομής του Mg^{2+} , (B) του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις ηλεκτρολυτών (Σχήμα 20, 23B), έτσι και τώρα οι δύο τύποι χημικών ειδών που σχηματίζονται είναι το χημικό είδος $\equiv\text{AlOOCd}$ σε $\text{pH} > 6$ και το $\equiv\text{SiOOCd}$ σε $\text{pH} < 6$, το οποίο ενισχύει τη δέσμευση των κατιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} . Στη συγκεκριμένη περίπτωση ηλεκτρολύτη παρατηρείται η μεγαλύτερη δέσμευση του Cd^{2+} από το διογκωμένο περλίτη, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό του τριαδικού επιφανειακού είδους ($\equiv\text{AlOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$) στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6$), του οποίου η σταθερά δέσμευσης είναι αρκετά υψηλή, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Αντίθετα, το χημικό είδος ($\equiv\text{AlOH}_2\text{MgSO}_4$) έχει μηδενική συγκέντρωση.

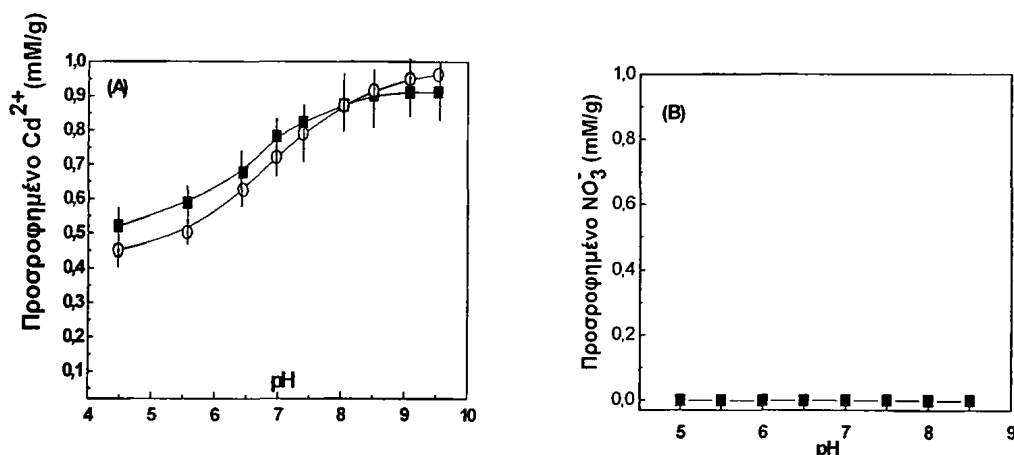
B) Μη διογκωμένος περλίτης

α) Cd^{2+} και KNO_3

Στο Σχήμα 25A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} στο μη διογκωμένο περλίτη, παρουσία 484 μM KNO_3 , καθώς και η θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Όπως φαίνεται, το προφίλ της πρόσληψης του Cd^{2+} είναι ανάλογο με την υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της προσρόφησης του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από 0 γίνεται 0.52 και 0.59 mM/g αντίστοιχα.



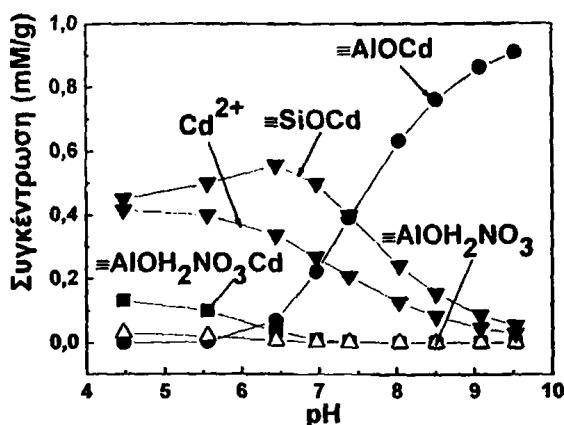
Σχήμα 25. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM KNO_3 : (■) Πειραματικά αποτελέσματα.

Η αύξηση που παρουσιάζει σε σχέση με την προσρόφηση του απουσία ηλεκτρολύτη, μπορεί να αποδοθεί στα συνεργιστικά φαινόμενα που αναπτύχθηκαν λόγω των τριαδικών συστημάτων, τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Στο Σχήμα 25B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το μη διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH, από τα ίδια δείγματα που μετρήθηκαν για τη πρόσληψη του Cd^{2+} σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Παρατηρήθηκε αύξηση στη δέσμευση των NO_3^- σε σχέση με την περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος. Συγκεκριμένα, ενώ στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), η προσρόφηση των NO_3^- είναι μηδενική, στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5) η προσροφούμενη συγκέντρωση παρουσιάζει αύξηση στα 0.15-0.2 mM/g. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να είναι αρκετά χαμηλές, ωστόσο επιβεβαιώθηκαν μέσω της επανάληψης των πειραμάτων τουλάχιστον τρεις φορές.



Στο Σχήμα 26 απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.



Σχήμα 26. Διάγραμμα κατανομής του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Σύμφωνα με το Σχήμα 26, σε αντίθεση με την περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, σχηματίζονται δύο τύποι χημικών ειδών: το χημικό είδος $\equiv AlOCd$ σε $pH > 6$ και το $\equiv SiOCd$ σε $pH < 6$. Αυτό το χημικό είδος είναι υπεύθυνο για την πρόσληψη του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και ενισχύει το προφίλ συναρτήσεως του pH για τη δέσμευση των κατιόντων. Επιπλέον, η παρουσία των NO_3^- και Cd^{2+} σχηματίζει το τριαδικό επιφανειακό είδος ($\equiv AlOH_2NO_3Cd$), ενισχύοντας την ήδη αυξημένη δέσμευση του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($pH < 6$).

Διαπιστώθηκε ότι σε σχέση με το διογκωμένο περλίτη, το χημικό είδος $\equiv AlOCd$ είναι ενισχυμένο αντίθετα με το $\equiv SiOCd$, γεγονός στο οποίο αποδίδεται η αυξημένη πρόσληψη Cd^{2+} .

β) Cd^{2+} και $Mg(NO_3)_2$

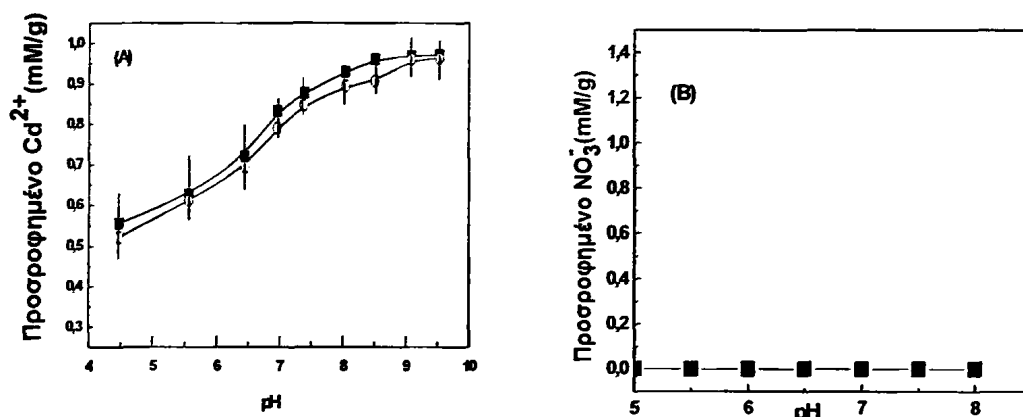
Στο Σχήμα 27Α παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} στο μη διογκωμένο περλίτη μαζί με τη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, παρουσία $484 \mu M Mg(NO_3)_2$.



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Διαπιστώθηκε επιπλέον αύξηση στη μέγιστη πρόσληψή του στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από 0 γίνεται 0.55 και 0.63 mM/g αντίστοιχα.

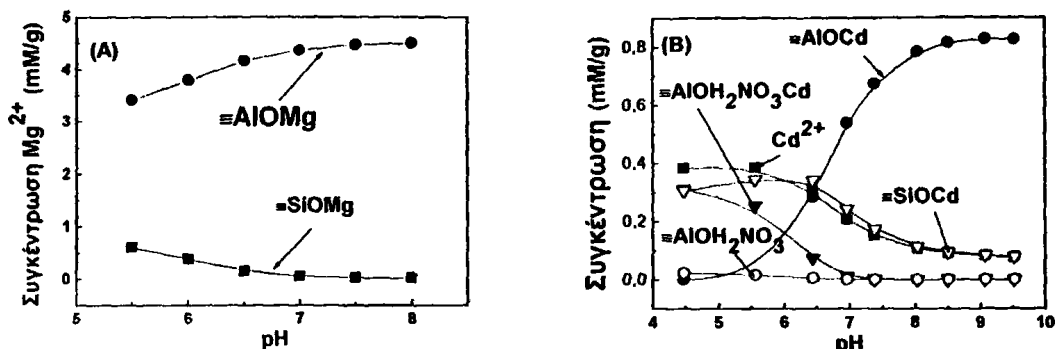
Στο Σχήμα 27B φαίνεται το προφίλ της πρόσληψης των NO_3^- από το μη διογκωμένο περλίτη συναρτήσει του pH. Όπως και στο σχήμα 16B παρατηρήθηκε αύξηση στη δέσμευση των NO_3^- στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5) σε σχέση με την περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος της τάξης των 0.2 mM/g, η οποία επαληθεύτηκε μέσα από τρεις επαναλήψεις των πειραμάτων.



Σχήμα 27. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (B) Προσρόφηση NO_3^- σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Στο Σχήμα 28A φαίνεται η προσρόφηση και κατανομή του Mg^{2+} στην επιφάνεια του μη διογκωμένου περλίτη παρουσία ηλεκτρολύτη 484 μM MgSO_4 . Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι παρόμοιο με την περίπτωση του 484 μM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Συγκεκριμένα, στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5), σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv\text{SiOMg}$ με μέγιστη προσροφώμενη συγκέντρωση 0.6 mM/g σε pH 4.5. Στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), το χημικό είδος $\equiv\text{AlOMg}$ είναι αρκετά ενισχυμένο και η προσρόφηση του Mg^{2+} αυξάνεται από 4.3 έως 4.4 mM/g (pH 6.5-7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 4.5 mM/g.

Στο Σχήμα 28B απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.



Σχήμα 28. (A) Διάγραμμα κατανομής του Mg^{2+} , (B) του Cd^{2+} και του NO_3^- στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Όπως και στην περίπτωση του KNO_3 (Σχήμα 26), έτσι και τώρα σχηματίζονται δύο τύποι χημικών ειδών: το χημικό είδος $\equiv\text{AlOHCd}$ σε $\text{pH} > 6$ και το $\equiv\text{SiOCd}$ σε $\text{pH} < 6$, το οποίο ενισχύει τη δέσμευση των κατιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} . Μη μηδενική συγκέντρωση στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6.5$) παρουσιάζει το χημικό είδος $\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3$, σε αντίθεση με το $\equiv\text{AlOH}_2\text{MgNO}_3$. Επιπλέον, παρατηρείται και πάλι ο σχηματισμός του τριαδικού επιφανειακού είδους ($\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$), το οποίο είναι υπεύθυνο για την ενίσχυση στη δέσμευση του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6$).

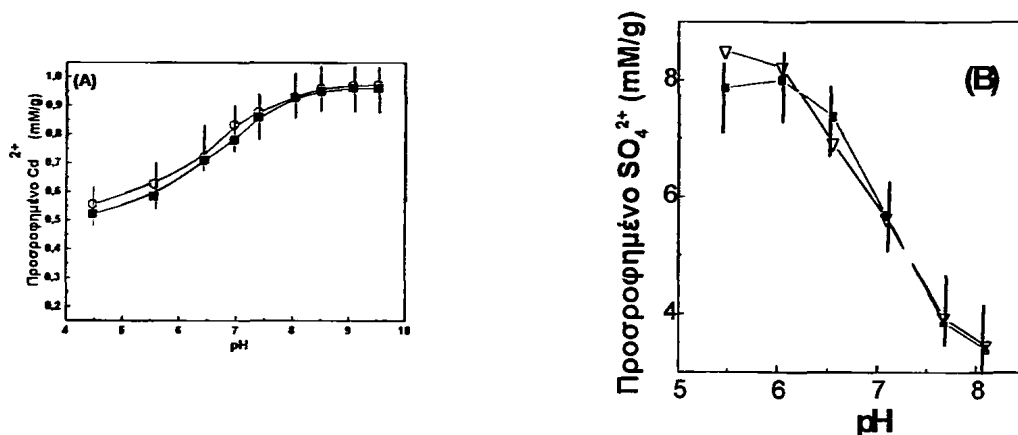
Και σε αυτήν την περίπτωση, η αυξημένη πρόσληψη Cd^{2+} σε σχέση με το διογκωμένο περλίτη αποδίδεται στην ενίσχυση του χημικού είδους $\equiv\text{AlOHCd}$ σε αντίθεση με το $\equiv\text{SiOCd}$.

γ) Cd^{2+} και MgSO_4

Στο Σχήμα 29A παρουσιάζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} παρουσία 484 μM MgSO_4 . Παρουσία του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη, παρατηρείται η μεγαλύτερη συνεργιστική επίδραση στην δέσμευση του Cd^{2+} , αυξάνοντας τη μέγιστη πρόσληψη του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH (pH 4.5-5.5) όπου από 0 γίνεται 0.58 και 0.65 mM/g αντίστοιχα.

Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Στο Σχήμα 29B απεικονίζεται η προσρόφηση των SO_4^{2-} , η οποία είναι εξαιρετικά αυξημένη σε όλες τις τιμές του pH, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της υψηλής ιοντικής ισχύος και όπως είναι σύνηθες για την πρόσληψη των ανιόντων από τις αμφοτερικές επιφάνειες του οξειδίου¹⁴³⁻¹⁴⁵. Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-} από το μη διογκωμένο περλίτη είναι 8.5 mM/g, ενώ στο pH 6-7, η δέσμευση του SO_4^{2-} παρουσιάζει σημαντική πτώση και σταθεροποιείται κοντά στα 4-3.5 mM/g.



Σχήμα 29. (A) Προσρόφηση Cd^{2+} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. (B) Προσρόφηση SO_4^{2-} σε 20 mg μη διογκωμένου περλίτη παρουσία 484 μM $MgSO_4$: (■) Πειραματικά αποτελέσματα και (□) θεωρητικοί υπολογισμοί. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

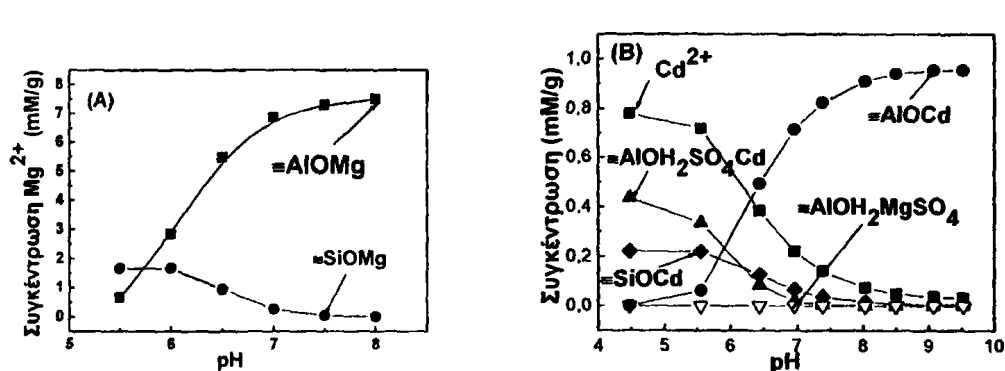
Στο Σχήμα 30A φαίνεται η προσρόφηση και κατανομή του Mg^{2+} στην επιφάνεια του μη διογκωμένου περλίτη παρουσία ηλεκτρολύτη 484 μM $MgSO_4$. Το προφίλ του pH ως προς τη δέσμευση του Mg^{2+} είναι παρόμοιο με την περίπτωση του 484 μM $Mg(NO_3)_2$. Συγκεκριμένα, στις όξινες τιμές pH (pH < 6.5), σχηματίζεται το χημικό είδος $\equiv SiOMg$ με μέγιστη προσροφώμενη συγκέντρωση 0.7 mM/g σε pH 5.5. Στις αλκαλικές τιμές pH (pH > 6.5), το χημικό είδος $\equiv AlOMg$ είναι αρκετά ενισχυμένο και η προσρόφηση του Mg^{2+} αυξάνεται από 5.5 έως 6.8 mM/g (pH 6.5-7.5) και σταθεροποιείται σε pH 8 στα 7.5 mM/g.

Στο Σχήμα 30B απεικονίζεται η θεωρητική κατανομή του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.



Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις ηλεκτρολυτών (Σχήμα 26, 28B), έτσι και τώρα οι δύο τύποι χημικών ειδών που σχηματίζονται είναι το χημικό είδος $\equiv\text{AlO}^-\text{Cd}$ σε $\text{pH} > 6$ και το $\equiv\text{SiO}^-\text{Cd}$ σε $\text{pH} < 6$, το οποίο ενισχύει τη δέσμευση των κατιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} . Στη συγκεκριμένη περίπτωση ηλεκτρολύτη παρατηρείται η μεγαλύτερη δέσμευση του Cd^{2+} από το μη διογκωμένο περλίτη, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό του τριαδικού επιφανειακού είδους ($\equiv\text{AlOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$) στις όξινες τιμές pH ($\text{pH} < 6$), του οποίου η σταθερά δέσμευσης είναι αρκετά υψηλή, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Αντίθετα, το χημικό είδος ($\equiv\text{AlOH}_2\text{MgSO}_4$) έχει μηδενική συγκέντρωση.

Και σε αυτήν την περίπτωση, η αυξημένη πρόσληψη Cd^{2+} σε σχέση με το διογκωμένο περλίτη αποδίδεται στην ενίσχυση του χημικού είδους $\equiv\text{AlO}^-\text{Cd}$ σε αντίθεση με το $\equiv\text{SiO}^-\text{Cd}$.



Σχήμα 30. (Α) Διάγραμμα κατανομής του Mg^{2+} , (Β) του Cd^{2+} και του SO_4^{2-} στην επιφάνεια και την υδατική φάση σύμφωνα με τις παραμέτρους που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3.

Συνοψίζοντας, όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, προσφέρουν απευθείας και ποσοτικές πληροφορίες για την προσρόφηση των NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} από τον περλίτη.

Στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, κεντρικό εύρημα αποτελεί ο ρόλος των ιόντων στο σχηματισμό τριαδικών συστημάτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δέσμευση των ανιόντων γίνεται στις $\equiv\text{AlOH}_2^+$ επιφανειακές θέσεις του περλίτη, συνεπώς το ποσοστό της SiO_2 , δε συμμετέχει στο σχηματισμό τριαδικών συστημάτων. Ωστόσο, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 9.5, ο αριθμός των επιφανειακών θέσεων της Al_2O_3 , είναι μειωμένος στην περίπτωση του διογκωμένου



περλίτη εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί. Έτσι, όπως φαίνεται και από τους Πίνακες 9.2 και 9.3, οι σταθερές δέσμευσης του Cd^{2+} στα τριαδικά συστήματα, είναι μεγαλύτερες στο μη- διογκωμένο περλίτη. Αυτό αποδίδεται στην ισχυρότερη δέσμευση των ανιόντων NO_3^- και ιδιαίτερα του SO_4^{2-} στις θέσεις $\equiv AlOH_2^+$ της επιφάνειας του περλίτη που ενισχύει τη δέσμευση του Cd^{2+} στις όξινες τιμές pH.

9.6 Συζήτηση

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα αποκαλύπτουν πως τόσο τα φαινόμενα της υψηλής ιοντικής ισχύος, όσο και αυτά της ειδικής δέσμευσης, έχουν μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση των ιόντων τόσο από το διογκωμένο όσο και από το μη διογκωμένο περλίτη. Στην παρούσα θεωρητική ανάλυση, η προσρόφηση του Cd^{2+} και του ηλεκτρολύτη από τον περλίτη εξηγήθηκαν μέσω των θεωρητικών μοντέλων ειδικής δέσμευσης, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που παρατίθενται στους Πίνακες 9.2 και 9.3. Οι αντιδράσεις (4α,β,γ,δ) υποδηλώνουν πως τόσο το Cd^{2+} όσο και το Mg^{2+} δεσμεύονται στις αποπρωτονιωμένες επιφανειακές θέσεις $\equiv AlO^-$ και $\equiv SiO^-$ του διογκωμένου και μη διογκωμένου περλίτη, Πίνακες 9.2, 9.3 αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις (5α) και (6α) δείχνουν πως τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη δεσμεύονται στις θετικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις $\equiv AlOH_2^+$.

Αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο παρόν πείραμα, είναι τα φαινόμενα που περιγράφονται με τις αντιδράσεις (5β) και (6β) στους Πίνακες 9.2, 9.3. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις συνεπάγονται συνεργιστικής προσρόφησης του Cd^{2+} με το NO_3^- ή το SO_4^{2-} στις θέσεις $\equiv AlOH_2^+$, μέσω του σχηματισμού τριαδικών επιφανειακών χημικών ειδών. Η επιλογή των θέσεων, γίνεται προφανής μέσα από τα δεδομένα που απεικονίζονται στο Σχήμα 3 (χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη), όπου τα συνεργιστικά φαινόμενα μεγιστοποιούνται σε τιμές $pH < 7$. Σύμφωνα με τις τιμές των $\log K_{im}^+$ και $\log K_{im}^-$, οι οποίες αναγράφονται στον Πίνακα 9.1, σε τιμές $pH < 7$ η πλειοψηφία των επιφανειακών θέσεων είναι της μορφής $\equiv AlOH_2^+$.

Πρόσθετες σχετικές αντιδράσεις που εξετάστηκαν υπέθεσαν (α) τη συμπροσρόφηση ενός Cd^{2+} με δύο NO_3^- , π.χ. $Cd(NO_3)_2$ στις $\equiv AlOH_2^+$ θέσεις και (β) τη συμπροσρόφηση στις $\equiv AlO^-$ και $\equiv SiO^-$ θέσεις. Ωστόσο, καμία από αυτές τις αντιδράσεις δεν προκάλεσαν βελτίωση στη θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων. Αντικαθιστώντας, μάλιστα, με αυτές τις αντιδράσεις (5β) και (6δ), Πίνακες 9.2 και 9.3, τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αναληθή.



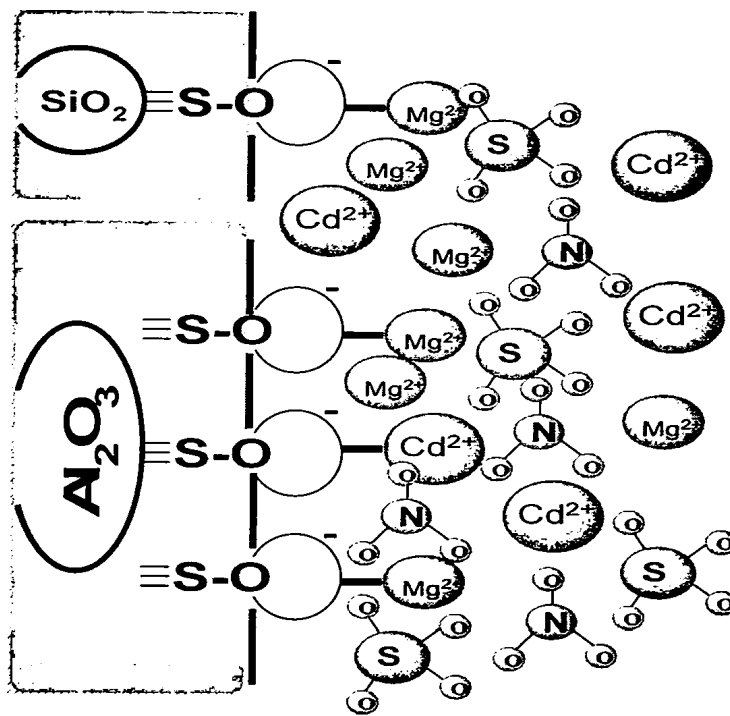
9.6.1 Προσρόφηση στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Η ελαφρά μείωση στην προσρόφηση του Cd^{2+} που παρατηρήθηκε παρουσία 45 mM KNO_3 , μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος, σχήματα 7Α, 8 (διογκωμένος περλίτης) και 13Α, 14 (μη διογκωμένος περλίτης). Σύμφωνα με τα σχήματα 8, 14 το Cd^{2+} σχηματίζει μόνο το χημικό είδος $\equiv\text{AlOCD}^+$. Επιπλέον λόγω της χαμηλής προσρόφησης του NO_3^- , αντίστοιχα χαμηλή είναι και η συγκέντρωση του χημικού είδους $\equiv\text{AlOH}_2^+ \text{NO}_3^-$ στο διάγραμμα της χημικής διαφοροποίησης. Αντίθετα, τα θεωρητικά αποτελέσματα για την πρόσληψη του Cd^{2+} παρουσία 45 mM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, όπου παρατηρούνται ισχυρότερα παρεμποδιστικά φαινόμενα, δείχνουν τον ειδικό ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} για τη δέσμευσή τους στις $\equiv\text{AlO}^-$ και $\equiv\text{SiO}^-$ θέσεις. Στα σχήματα 9-12 (διογκωμένος περλίτης) και 15-18 (μη διογκωμένος περλίτης) φαίνεται πως το επιφανειακό χημικό είδος $\equiv\text{AlOMg}^+$ σχηματίζεται σε υψηλό βαθμό, ενώ το $\equiv\text{SiOMg}^+$ σχηματίζεται σε χαμηλό βαθμό. Η σταθερά δέσμευσης για το χημικό είδος είναι υψηλή $\equiv\text{AlOMg}^+$ ($\log K=5.9$), όπως και για το χημικό είδος $\equiv\text{SiOMg}^+$ ($\log K=8.5$ για το διογκωμένο περλίτη) και ($\log K=9$ για το μη διογκωμένο περλίτη). Επιπλέον, η παρουσία του Cd^{2+} δεν επηρεάζει τη δέσμευση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, γεγονός που υποδηλώνει πως λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης και σταθεράς δέσμευσης, η δέσμευση του Mg^{2+} δεν παρεμποδίζεται από το Cd^{2+} .

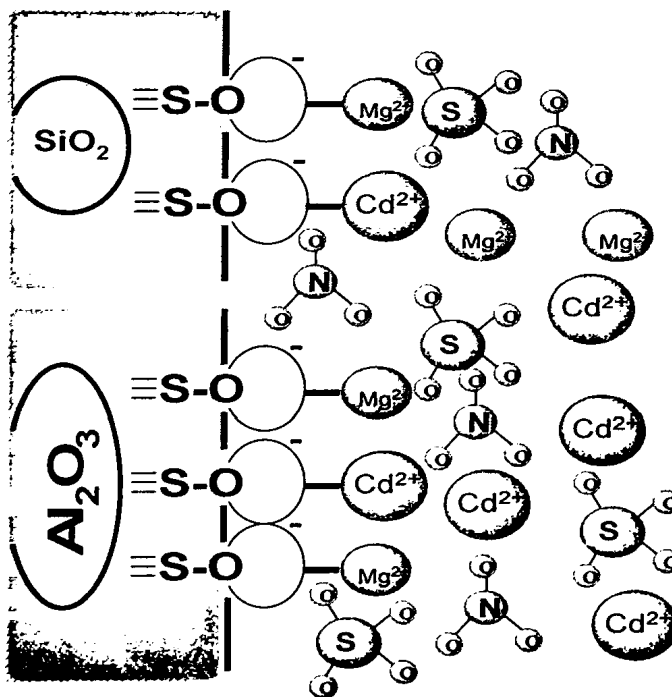
Τα παραπάνω αποτελέσματα αποκαλύπτουν πως τόσο η επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος, όσο και ο ειδικός ανταγωνισμός με το Mg^{2+} , είναι οι αιτίες που συντελούν στη μείωση της προσρόφησης του Cd^{2+} στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών με συγκέντρωση 45 mM Mg^{2+} . Αυτό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την εξήγηση της προσρόφησης του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Η ιοντική ισχύς είναι υπεύθυνη μόνο για μια μικρή μείωση στην προσρόφηση των ιόντων Cd^{2+} , ~10%. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση του KNO_3 όπου δεν εμφανίζονται φαινόμενα ειδικού ανταγωνισμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τριαδικά επιφανειακά είδη ($\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$) και ($\equiv\text{AlOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$), που συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα του FITEQL, υπολογίστηκε πως έχουν μηδενική συγκέντρωση στα σχήματα 8, 10, 12 (διογκωμένος περλίτης) και στα σχήματα 14, 16, 18 (μη διογκωμένος περλίτης). Σε αντίθεση, όπως φαίνεται στη συνέχεια, στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, αυτά τα τριαδικά επιφανειακά χημικά είδη παίζουν εξέχοντα ρόλο στα παρατηρηθέντα φαινόμενα.



1) Διογκωμένος περλίτης: $pH > pH_{PZC}$

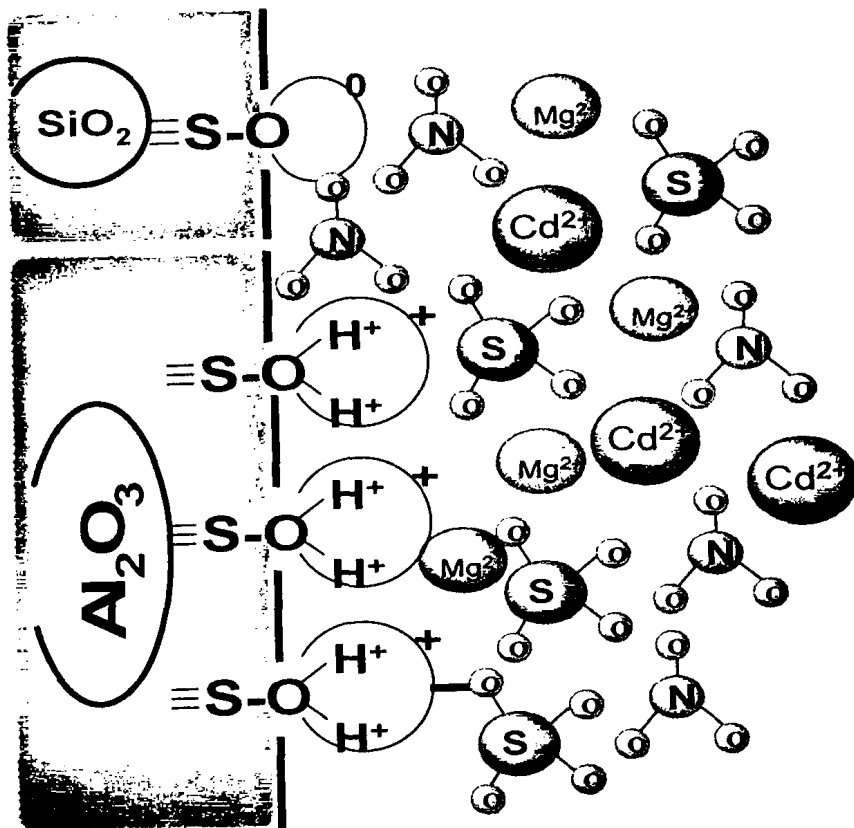


2) Μη- διογκωμένος περλίτης: $pH > pH_{PZC}$

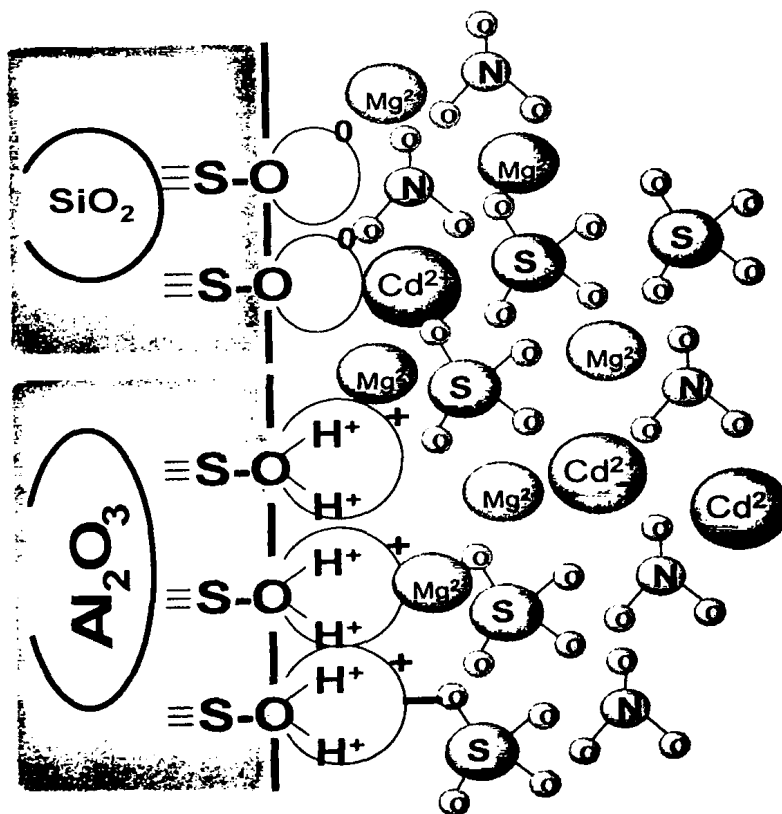


Σχήμα 31. Δέσμευση κατιόντων στην επιφάνεια του περλίτη.

1) Διογκωμένος περλίτης: $pH < pH_{pzc}$



2) Μη- διογκωμένος περλίτης: $pH < pH_{pzc}$



Σχήμα 32. Δέσμευση ανιόντων στην επιφάνεια του περλίτη.



9.6.2 Προσρόφηση στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Η θεωρητική ανάλυση της προσρόφησης του Cd^{2+} παρουσία ηλεκτρολυτών χαμηλής συγκέντρωσης παρουσιάζονται στα σχήματα 19-24 για τα KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ αντίστοιχα για το διογκωμένο περλίτη και στα σχήματα 25-30 για τα KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ αντίστοιχα για το μη διογκωμένο περλίτη. Τα διαγράμματα χημικής διαφοροποίησης που προέκυψαν 20, 23B, 24B (διογκωμένος περλίτης) και 26, 28B, 30B (μη διογκωμένος περλίτης) δείχνουν πως η πρόσληψη του Cd^{2+} εξαρτάται από δύο ειδών επιφανειακά χημικά είδη:

α) Το χημικό είδος $\equiv AlOCd$ κυριαρχεί στις αλκαλικές τιμές $pH > 6$ και το χημικό είδος $\equiv SiOCd$. Το συγκεκριμένο επιφανειακό είδος είναι επίσης υπεύθυνο για την πρόσληψη του Cd^{2+} στην υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και προκαλεί την αύξηση του συνήθους προφίλ συναρτήσεως του pH για την περίπτωση της δέσμευσης των κατιόντων.

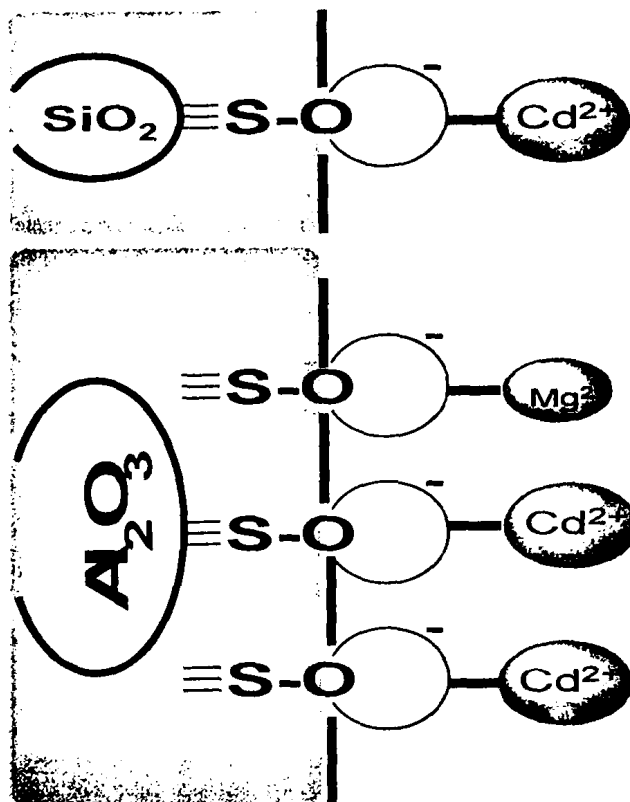
β) Παρουσία των NO_3^- , SO_4^{2-} και Cd^{2+} , τα τριαδικά επιφανειακά χημικά είδη ($\equiv AlOH_2NO_3Cd$) και ($\equiv AlOH_2SO_4Cd$) σχηματίζονται όπως προβλέπει η εξίσωση (9.5) και οι αντιδράσεις (5β) και (6β) στους Πίνακες 9.2 και 9.3. Τα συγκεκριμένα χημικά είδη κυριαρχούν στις όξινες τιμές $pH < 6$.

Με βάση τη θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων, η τιμή της σταθεράς δέσμευσης για το τριαδικό χημικό είδος ($\equiv AlOH_2NO_3Cd$) στο διογκωμένο περλίτη υπολογίζεται αρκετά χαμηλή ($\log K = -1.5$) και το ίδιο ισχύει και για το μη διογκωμένο περλίτη (Πίνακες 9.2, 9.3). Αντίθετα, η τιμή της σταθεράς δέσμευσης για το τριαδικό χημικό είδος ($\equiv AlOH_2SO_4Cd$) για το διογκωμένο περλίτη υπολογίζεται αρκετά υψηλή ($\log K = 7.8$ Πίνακας 9.2), όπως και για το μη διογκωμένο περλίτη ($\log K = 7.0$ Πίνακας 9.3). Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές στις τιμές των σταθερών δέσμευσης των τριαδικών χημικών ειδών φαίνεται να παραλληλίζουν τις τιμές των σταθερών δέσμευσης των ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} αντίστοιχα.

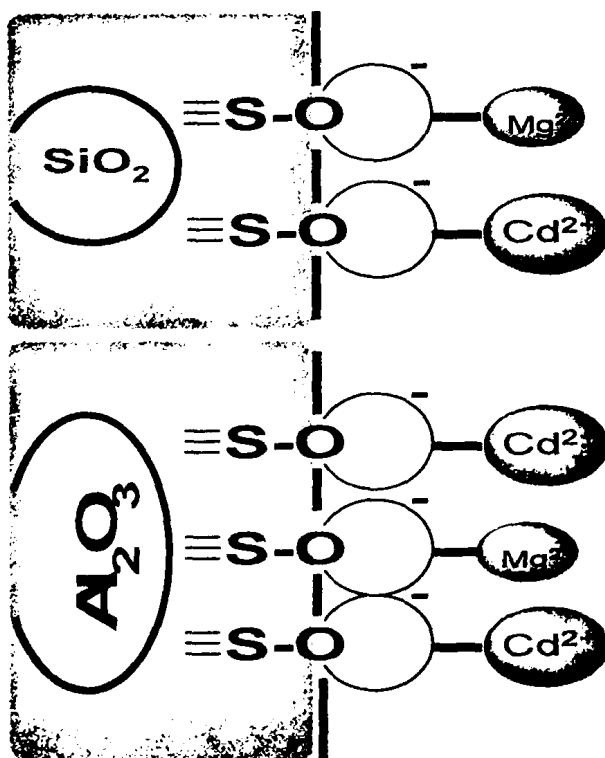
Τα τριαδικά χημικά είδη του Cd^{2+} δείχνουν ότι η συνεργιστική συμπροσρόφηση των ιόντων Cd^{2+} και των ανιόντων του ηλεκτρολύτη, μπορεί να ενισχύσει την πρόσληψη του Cd^{2+} από την επιφάνεια του οξειδίου. Αυτό αποτελεί ένα από τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, η υψηλή τιμή της σταθεράς δέσμευσης του χημικού είδους ($\equiv AlOH_2SO_4Cd$)¹ αποτελεί τη βάση για το φαινόμενο της ενίσχυσης της πρόσληψης του Cd^{2+} που φαίνεται στο Σχήμα 3, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του $MgSO_4$ έναντι του $Mg(NO_3)_2$ ή του KNO_3 .



1) Διογκωμένος περλίτης: $pH > pH_{PZC}$

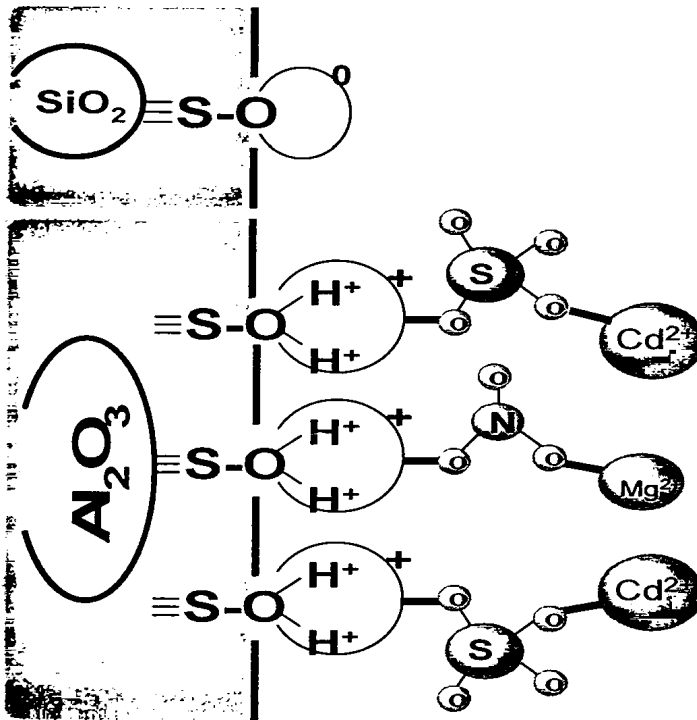


2) Μη- διογκωμένος περλίτης: $pH > pH_{PZC}$

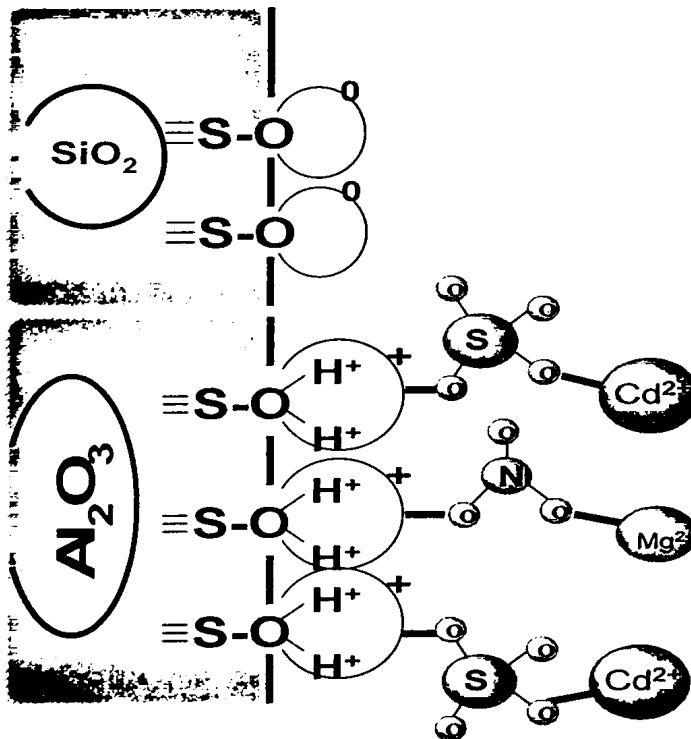


Σχήμα 33. Δέσμευση κατιόντων στην επιφάνεια του περλίτη.

1) Διογκωμένος περλίτης: $pH < pH_{PZC}$



2) Μη- διογκωμένος περλίτης: $pH < pH_{PZC}$



Σχήμα 34. Σχηματισμός τριαδικών χημικών ειδών στην επιφάνεια του περλίτη.

9.7 Συμπεράσματα

Αρχικά, η παρούσα εργασία αποδεικνύει πως ο περλίτης δεν αποτελεί αδρανές υπόστρωμα, αλλά παρουσιάζει σημείο μηδενικού φορτίου σε pH ~8.3. Επιπλέον, τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών μπορεί να εμπλέκονται σε διαφορετικά φαινόμενα οδηγώντας σε αντικρουόμενα αποτελέσματα όπως η παρεμπόδιση ή η ενίσχυση της δέσμευσης των μετάλλων στις επιφάνειες των οξειδίων.

Στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη μπορούν να λάβουν χώρα τα φαινόμενα της ιοντικής ισχύος, ενώ στη χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη τα φαινόμενα της ειδικής δέσμευσης.

Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η συνεργιστική ειδική δέσμευση των ανιόντων ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών ειδών ($\equiv\text{AlOH}_2\text{SO}_4\text{Cd}$) και ($\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3\text{Cd}$) τα οποία ενισχύουν την πρόσληψη του Cd^{2+} σε τιμές $\text{pH} < 6$. Οι σταθερές δέσμευσης ποικίλουν ανάλογα με το κάθε ανιόν⁷⁵. Στην περίπτωση του SO_4^{2-} το οποίο δεσμεύεται πιο ισχυρά στις $\equiv\text{AlOH}_2^+$ επιφανειακές θέσεις, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο σταθερών τριαδικών χημικών ειδών και συστημάτων από ότι τα NO_3^- . Σύμφωνα με την προηγούμενη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων η δέσμευση των ιόντων Cd^{2+} και ηλεκτρολυτών τροποποιούν το επιφανειακό φορτίο των μορίων του περλίτη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τριαδικά χημικά είδη δεν σχηματίζονται στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Η επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος είναι πιθανόν να ευθύνονται για την εξασθένιση των επιφανειακών τριαδικών χημικών ειδών. Όσον αφορά στο NO_3^- η τιμή της σταθεράς δέσμευσης του χημικού είδους $\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3$ στο διογκωμένο περλίτη υπολογίστηκε ως $\log K = -6.5$ και στο μη διογκωμένο περλίτη υπολογίστηκε ως $\log K = -4.5$. Η περίπτωση του Mg^{2+} φαίνεται να είναι διαφορετική. Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης για τα τριαδικά χημικά είδη ($\equiv\text{AlOH}_2\text{NO}_3\text{Mg}$) ή ($\equiv\text{AlOH}_2\text{SO}_4\text{Mg}$) υπολογίζονται πολύ χαμηλές (Πίνακες 9.2, 9.3). Οι ιδιότητες του Mg^{2+} απέναντι σε αυτές του Cd^{2+} μπορεί να δώσουν πληροφορίες για τις διαφορές στο σχηματισμό των τριαδικών συστημάτων. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας τα παραπάνω αποτελέσματα και μέσα στα όρια της παρούσας συζήτησης, δεν είναι δυνατή η λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού για το σχηματισμό των τριαδικών χημικών ειδών του Mg^{2+} .



Επίδραση ιόντων ηλεκτρολύτη στη δέσμευση Cd^{2+} στο δυαδικό οξείδιο του περλίτη

Συνοψίζοντας, η δέσμευση του Cd^{2+} στο διογκωμένο και μη διογκωμένο περλίτη ρυθμίζεται από κοινά ιόντα ηλεκτρολύτη, όπως Mg^{2+} , SO_4^{2-} και NO_3^- με έναν πολύπλοκο τρόπο:

α) Στις **υψηλές συγκεντρώσεις** ιόντων ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τον περλίτη **παρεμποδίζεται**. Αυτό οφείλεται στην επίδραση της υψηλής ιοντικής ισχύος και περισσότερο στον άμεσο ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Mg^{2+} και Cd^{2+} για τις επιφανειακές θέσεις $\equiv SO^-$ του οξειδίου.

β) Στις **χαμηλές συγκεντρώσεις** ιόντων ηλεκτρολύτη, η πρόσληψη του Cd^{2+} από τον περλίτη ενισχύεται. Αυτό οφείλεται στη **συνεργιστική συμπροσρόφηση** του Cd^{2+} και των ανιόντων ηλεκτρολύτη, SO_4^{2-} και NO_3^- . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών επιφανειακών ειδών ($\equiv SOH_2SO_4Cd$) και ($\equiv SOH_2NO_3Cd$) τα οποία ενισχύουν τη δέσμευση του Cd^{2+} σε τιμές $pH < 6$.

γ) Ο μη- διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το διογκωμένο περλίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην απώλεια λειτουργικών θέσεων στην επιφάνεια του διογκωμένου περλίτη, εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί (υαλοποίηση).

9.8 Ρόλος των Ιόντων Ηλεκτρολύτη σε Περιβαλλοντικά Φυσικοχημικά συστήματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποδεικνύουν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών μπορεί να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση των βαρέων μετάλλων με τα οξείδια, κατά έναν πολύπλοκο τρόπο. Αυτό έχει άμεση σχέση με τις επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, π.χ. μέσω των επιδράσεών τους με τα οξείδια του εδάφους.

Προκειμένου να μελετηθεί διεξοδικά αυτή η αλληλεπίδραση, επιλέχθηκε η μελέτη του περλίτη, ο οποίος αποτελεί ευρέως διαδεδομένο υπόστρωμα για καλλιέργειες και μίγμα οξειδίων που προσομοιάζει τα συστατικά του εδάφους κι έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για πολλούς ερευνητές¹⁵²⁻¹⁵⁶.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο περλίτης μέχρι τώρα θεωρείτο αδρανές υπόστρωμα..

Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο περλίτης δεν είναι αδρανές υπόστρωμα, αλλά παρουσιάζει σημείο μηδενικού φορτίου σε $pH \sim 8.3$.

Υπό κατάλληλες συνθήκες (pH, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη) παρουσιάζει ισχυρή αλληλεπίδραση με θρεπτικά ιόντα ή βαρέα μέταλλα:



- Σε $pH < 8.3$ τα ανιόντα του θρεπτικού διαλύματος δεσμεύονται στην επιφάνεια του περλίτη, ενώ
- σε $pH > 8.3$, δεσμεύονται τα κατιόντα του θρεπτικού διαλύματος.

Επειδή, όμως, το σύνθητες pH του θρεπτικού διαλύματος στην υδροπονία είναι 5.2, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δέσμευση των ανιόντων του θρεπτικού διαλύματος, όπως SO_4^{2-} και NO_3^- στην επιφάνεια του περλίτη. Επιπλέον, τα συνεργιστικά φαινόμενα – όπως αποδεικνύεται στην παρούσα διατριβή μεγιστοποιούνται σε $pH \sim 5.2$.

Επομένως, σε πραγματικά εδάφη πλούσια σε οξείδια, όπως Al_2O_3 , SiO_2 , $FeOOH$, $Fe(OH)_3$, τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης ηλεκτρολυτών- μετάλλων- επιφάνειας, αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο υπό κατάλληλες συνθήκες pH και χαμηλής συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη.

Όπως διαπιστώθηκε από την παρούσα εργασία, όταν τα ιόντα ηλεκτρολύτη βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (οι οποίες προσομοιάζουν τις συγκεντρώσεις του θρεπτικού διαλύματος) έχουν την τάση να ενισχύουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα.

Αντίθετα, όταν οι συγκεντρώσεις των ιόντων ηλεκτρολύτη είναι αρκετά υψηλές, παρεμποδίζεται η δέσμευση των βαρέων μετάλλων του εδαφικού διαλύματος.



**Ανακεφαλαίωση Πειραμάτων Αλληλεπίδρασης
Ιόντων με Συστατικά του Εδάφους**



ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Στο 8^ο και 9^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση των ιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} στην προσρόφηση του Cd^{2+} σε οξείδια, τα οποία αποτελούν βασικά συστατικά του εδάφους, όπως η αλούμινα (Al_2O_3) και το δυαδικό οξείδιο του περλίτη (80% SiO_2 , 20% Al_2O_3).

Τα ιόντα NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} αποτελούν βασικά συστατικά των λιπασμάτων που χορηγούνται στο έδαφος για την καλύτερη απόδοση των καλλιεργειών. Επιπλέον, εκτός από τα θρεπτικά στοιχεία, με τα λιπάσματα εισέρχονται στο εδαφικό διάλυμα και βαρέα μέταλλα, όπως το Cd^{2+} .

Ωστόσο, ο ρόλος της συγκέντρωσης των ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, καθώς και οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις τους με τα συστατικά του εδάφους (οξείδια, πηλοί, οργανική ουσία), δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με το θέμα αυτό χωρίς να έχουν καταλήξει σε ένα ασφαλές συμπέρασμα. Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή, οι αντιφάσεις που εντοπίζονται στη βιβλιογραφία είναι οι εξής:

- α) Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών είναι αδρανείς σφαίρες οι οποίες δε δεσμεύονται στα οξείδια ή τα εδάφη.
- β) Κάποιοι άλλοι θεωρούν ότι τα ιόντα ηλεκτρολυτών δεσμεύονται σε εξειδικευμένες θέσεις της επιφάνειας των οξειδίων ή των εδαφών. Εντούτοις, πειραματικά δεδομένα απ' ευθείας μετρήσεων των ιόντων είναι εν γένει λίγα.
- γ) Ο ανταγωνιστικός ρόλος των ιόντων ηλεκτρολυτών με ιόντα μετάλλων είναι διαφορούμενος.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν εκτενώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οξειδίων του εδάφους (Al_2O_3 , περλίτης: 80% SiO_2 , 20% Al_2O_3) και προσδιορίστηκε τόσο το σημείο μηδενικού φορτίου τους, όσο και το πλήθος των επιφανειακών τους θέσεων. Οι παράμετροι αυτές είναι απαραίτητες για τη λεπτομερή μελέτη της προσρόφησης των ιόντων στην επιφάνεια των οξειδίων. Επιπλέον, τα βασικά ζητήματα που πραγματεύθηκε η διατριβή αυτή ήταν:

- α) Αν τα ιόντα ηλεκτρολυτών ελαττώνουν ή αυξάνουν τη δέσμευση των μετάλλων στις επιφάνειες οξειδίων.
- β) Αν τα ιόντα ηλεκτρολυτών επηρεάζουν το φορτίο της επιφάνειας ή καταλαμβάνουν θέσεις πάνω στην επιφάνεια.

Στα κεφάλαια 8 και 9 της παρούσας διατριβής αναπτύσσεται ένας νέος φυσικοχημικός μηχανισμός που απαντάει σε αυτά τα ερωτήματα, χρησιμοποιώντας



ως βασική αρχή για την παρούσα εργασία πως τα ιόντα δεν αποτελούν «αδρανείς σφαίρες».

Τα βασικά ευρήματα της παρούσας διατριβής είναι τα εξής:

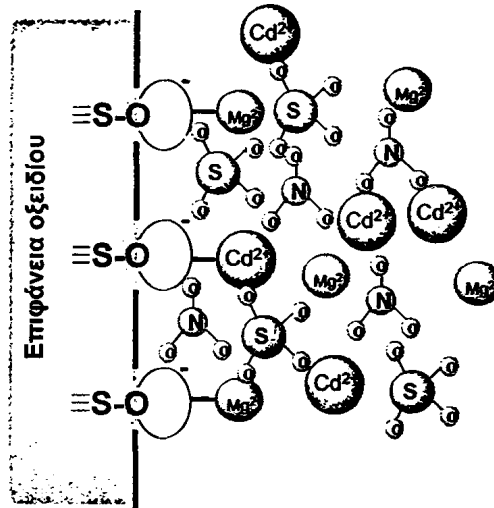
- Τα ιόντα NO_3^- δεσμεύονται σε επιφάνειες συστατικών του εδάφους και επιπλέον επηρεάζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα οξειδία του εδάφους.
- Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και για τα ιόντα SO_4^{2-} και Mg^{2+} , τα οποία παρουσίασαν ακόμη μεγαλύτερη δέσμευση στην επιφάνεια των οξειδίων, επηρεάζοντας μάλιστα σε εντονότερο βαθμό τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα οξειδία του εδάφους. Συγκεκριμένα, όταν η συγκέντρωση του Mg^{2+} είναι υψηλή, η προσρόφηση του Cd^{2+} παρεμποδίζεται εξαιτίας του μεταξύ τους ανταγωνισμού.
- Ο περλίτης δεν είναι αδρανές υπόστρωμα καλλιέργειας. Αντίθετα παρουσιάζει εξειδικευμένες επιφανειακές θέσεις δέσμευσης οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν βαρέα μέταλλα, και θρεπτικά ιόντα.
- Με τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου τόσο του περλίτη ($\text{pH}_{\text{PZC}}=8.3$), όσο και των άλλων οξειδίων (Al_2O_3 : $\text{pH}_{\text{PZC}}=8.5$, SiO_2 : $\text{pH}_{\text{PZC}}=6.3$), διαπιστώθηκε πως ανάλογα με το pH του εδαφικού διαλύματος επηρεάζεται η δέσμευση των ιόντων στις επιφανειακές θέσεις των οξειδίων. Συγκεκριμένα:
 - α) Όταν το pH του εδαφικού διαλύματος είναι μικρότερο του σημείου μηδενικού φορτίου του οξειδίου ($\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$), παρατηρείται δέσμευση των ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} .
 - β) Όταν το pH του εδαφικού διαλύματος είναι μεγαλύτερο του σημείου μηδενικού φορτίου του οξειδίου ($\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$), παρατηρείται δέσμευση των κατιόντων Cd^{2+} και Mg^{2+} .

Μετά από πολλές σειρές πειραμάτων προσρόφησης και εκτενή θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιώντας τη θεωρία των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης, διαπιστώθηκε πως τόσο ο τύπος του ιόντος, όσο και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου.



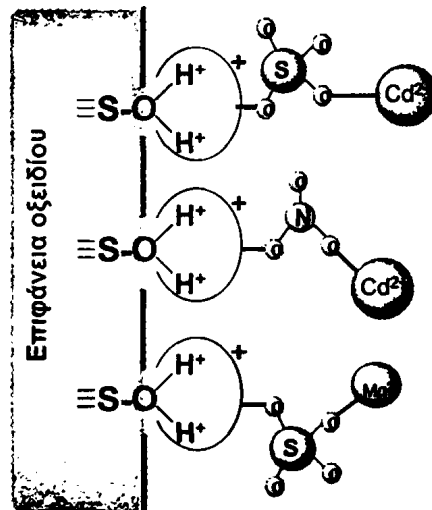
Το κεντρικό εύρημα της παρούσας εργασίας είναι πως ο ρόλος των ιόντων είναι διπλής σημασίας:

- Όταν η συγκέντρωση των ιόντων ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι υψηλή, τα ιόντα μέσω φαινομένων ιοντικής ισχύος, παρεμποδίζουν τη δέσμευση των μετάλλων στην επιφάνεια του οξειδίου στις αλκαλικές τιμές pH, όπου η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη.



Σχήμα 1. Δέσμευση κατιόντων στην επιφάνεια του οξειδίου.

- Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση των ιόντων ηλεκτρολυτών στο διάλυμα είναι χαμηλή, η δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου ενισχύεται λόγω εμφάνισης συνεργιστικών φαινομένων με αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών επιφανειακών ειδών [ηλεκτρολύτη- μετάλλου- επιφάνειας] στις όξιμες τιμές pH, όπου η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη.



Σχήμα 2. Σχηματισμός τριαδικών χημικών ειδών στην επιφάνεια του οξειδίου.

Συνεπώς, διαπιστώνεται πως τα ιόντα NO_3^- , SO_4^{2-} και Mg^{2+} τα οποία είναι βασικά στοιχεία του εδαφικού διαλύματος, δεν αποτελούν «αδρανείς σφαίρες», αλλά ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, είναι σε θέση να επηρεάζουν πολύπλοκα φυσικοχημικά φαινόμενα, όπως η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε συστηματικός έλεγχος της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στο περιβάλλον (νερό, φυλλώδη λαχανικά, έδαφος) του νομού Αιτωλοακαρνανίας, καθώς και μελέτη των παραγόντων που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων που ανιχνεύθηκαν στα ύδατα (επιφανειακά και υπόγεια) του νομού Αιτωλοακαρνανίας ήταν αρκετά χαμηλές και εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά και το έδαφος, τόσο της βιολογικής, όσο και της συμβατικής καλλιέργειας.

Παρόλο που ο νομός Αιτωλοακαρνανίας αποτελεί μία αγροτική περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα η εφαρμογή νιτρικών λιπασμάτων, διαπιστώθηκε ότι συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων σε όλα τα δείγματα, ήταν εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους μεγάλους υδάτινους όγκους των υδάτινων ταμιευτήρων, καθώς και τις έντονες βροχοπτώσεις στο νομό Αιτωλοακαρνανίας. Επίσης, η εκτεταμένη περίοδος έντονης ηλιοφάνειας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Στη συνέχεια της διατριβής, εξετάστηκαν οι παράγοντες που μειώνουν τη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά.

Αρχικά, σχεδιάστηκε πειραματική καλλιέργεια -με διαφορετικά επίπεδα σκίασης- για τη μελέτη της επίδρασης του φωτός στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ένταση του φωτός αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, αφού ανάλογα με το ποσοστό της σκίασης, ρυθμιζόταν και η περιεκτικότητα των φυτών σε NO_3^- ιόντα.

Επιπλέον, ο τύπος του λιπάσματος δείχνει να παίζει βασικό ρόλο στη συσσώρευση των NO_3^- ιόντων στα φυλλώδη λαχανικά, αφού μετά από πλήθος αναλύσεων δειγμάτων ανά το νομό, διαπιστώθηκε πως τα φυτά βιολογικής καλλιέργειας τείνουν να συσσωρεύουν λιγότερα NO_3^- ιόντα σε σχέση με τα φυτά συμβατικής καλλιέργειας.

Ο τύπος του λιπάσματος φαίνεται να επηρεάζει τη συγκέντρωση NO_3^- ιόντων και στο έδαφος, αφού τα δείγματα που συλλέχθηκαν από βιολογικές καλλιέργειες έδειξαν μικρότερες συγκεντρώσεις NO_3^- ιόντων σε σχέση με τα δείγματα της συμβατικής καλλιέργειας.



Ωστόσο, η ισχύουσα αντίληψη πως τα NO_3^- ιόντα δεν συγκρατούνται από τα μόρια του εδάφους αλλά εκπλένονται, φαίνεται να μην είναι επαρκής για την εξήγηση της συμπεριφοράς των NO_3^- ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.

Στην παρούσα διατριβή αποδεικνύεται πως τα θρεπτικά ιόντα (NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+}) δεν αποτελούν «αδρανείς σφαίρες».

- Αντίθετα, διαπιστώθηκε πως όχι μόνο δεσμεύονται, αλλά επηρεάζουν και τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα οξειδία του εδάφους.
- Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και για τα ιόντα SO_4^{2-} , τα οποία παρουσίασαν ακόμη μεγαλύτερη δέσμευση στην επιφάνεια των οξειδίων, επηρεάζοντας μάλιστα σε εντονότερο βαθμό τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα οξειδία του εδάφους. Συγκεκριμένα, όταν η συγκέντρωση του Mg^{2+} είναι υψηλή, η προσρόφηση του Cd^{2+} παρεμποδίζεται εξαιτίας του μεταξύ τους ανταγωνισμού.
- Ο περλίτης δεν είναι αδρανές υπόστρωμα καλλιέργειας. Αντίθετα παρουσιάζει εξειδικευμένες επιφανειακές θέσεις δέσμευσης οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν βαρέα μέταλλα, και θρεπτικά ιόντα. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως ο μη-διογκωμένος περλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το διογκωμένο περλίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην απώλεια λειτουργικών θέσεων στην επιφάνεια του περλίτη, εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί.

Το κεντρικό εύρημα της παρούσας εργασίας είναι πως ο ρόλος των ιόντων είναι διπλής σημασίας:

- Όταν η συγκέντρωση των ιόντων ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι υψηλή, τα ιόντα μέσω φαινομένων ιοντικής ισχύος, παρεμποδίζουν τη δέσμευση των μετάλλων στην επιφάνεια του οξειδίου στις αλκαλικές τιμές pH, όπου η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη.
- Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση των ιόντων ηλεκτρολυτών στο διάλυμα είναι χαμηλή, η δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια του οξειδίου ενισχύεται λόγω εμφάνισης συνεργιστικών φαινομένων με αποτέλεσμα το σχηματισμό τριαδικών χημικών επιφανειακών ειδών [ηλεκτρολύτη- μετάλλου- επιφάνειας] στις όξινες τιμές pH, όπου η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη.



Συνεπώς, διαπιστώνεται πως τόσο τα ιόντα NO_3^- , SO_4^{2-} , καθώς και Mg^{2+} τα οποία είναι βασικά στοιχεία του εδαφικού διαλύματος, δεν αποτελούν «αδρανείς σφαίρες», αλλά ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, είναι σε θέση να επηρεάζουν πολύπλοκα φυσικοχημικά φαινόμενα, όπως η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων.

Στα φυσικά νερά, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων τα παραπάνω φαινόμενα θα οδηγήσουν είτε σε δέσμευση-ακινητοποίηση π.χ. μέσω συμπροσρόφησης ή σε παραμονή στην διαλυτή φάση σε περιπτώσεις μέτριας ή υψηλής ιοντικής ισχύος.

Έτσι, σε νερά υψηλής αλατότητας θα παρεμποδίζεται η δέσμευση των μετάλλων στον πυθμένα των υδάτινων αποδεκτών. Αντίθετα, σε νερά με χαμηλή συγκέντρωση ιόντων η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων θα ενισχύεται.

Ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του ρόλου των ιόντων στα Δέλτα των ποταμών, όπου το νερό χαμηλής αλατότητας των ποταμών, αναμιγνύεται με το νερό υψηλής αλατότητας της θάλασσας.



ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1) J. Colloid Interface Sci. 331, 263–274, 2009

Electrolyte Ion Effects on Metal Binding at Oxide Surfaces: Specific Synergism versus Bulk Effects.

Chariklia Kosma^a, Georgia Balomenou^a, George Salahas^b, Yiannis Deligiannakis^{a*}.

^a Department of Environmental and Natural Resources Management University of Ioannina, Seferi 2, 30100 Agrinio Greece.

^b Inst. Educ. Technol, Dept Green House Crops Floriculture, Mesologgi 30200, Greece

Abstract:

- Cd²⁺ binding on γ -Al₂O₃ was studied in the presence of common electrolyte ions Mg²⁺, SO₄²⁻ and NO₃⁻ at high and low concentrations. Direct measurements were performed for Cd²⁺ as well as for the electrolyte ion adsorption as a function of the pH. The experimental data reveal that Cd²⁺ binding on γ -Al₂O₃ is modulated by the electrolyte ions in a complex manner. (a) At high electrolyte concentration, Cd²⁺ uptake by γ -Al₂O₃ is inhibited. Theoretical analysis by a Surface Complexation Model shows that this effect can be attributed partially to bulk, ionic strength, effect of the electrolyte while the most significant inhibition is due to direct competition between Mg²⁺ and Cd²⁺ ions for the ≡SO⁻ surface sites of γ -Al₂O₃. (b) At low concentration of electrolyte ions, Cd²⁺ uptake by γ -Al₂O₃ can be enhanced due to synergistic co-adsorption of Cd²⁺ and electrolyte anions, particularly SO₄²⁻ and to a lesser extent NO₃⁻. The theoretical analysis shows that this co-adsorption is due to formation of ternary surface species (≡SOH₂SO₄Cd) and (≡SOH₂NO₃Cd) which enhance Cd-uptake at pH values well below the point of zero charge of the γ -Al₂O₃.



2) *in press JEPE 2009*

NO₃⁻ monitoring in Aitolokarnania region (water, soil, plants) using Ion Chromatography.

Chariklia Kosma^a, Yiannis Deligiannakis^a, George Salahas^{b*}

^a Department of Environmental and Natural Resources Management University of Ioannina, Seferi 2, 30100 Agrinio Greece.

^b Inst. Educ. Technol, Dept Green House Crops Floriculture, Mesologgi 30200, Greece

Abstract:

Nitrates, due to the potential toxicity of their compounds (nitrosamines) have raised numerous concerns. Nitrates concentrations were systematically monitored in Aitolokarnania's environment (water, soil and plants) using Ion Chromatography. NO₃⁻ concentrations were found to be with the limits of EU legislation. This is due to the intensive rainfalls and significant water volumes of water resources in the area. Maximum NO₃⁻ concentration in surface water was found to be 30 mg/l, whereas in groundwater was 40 mg/l. Elevated concentrations were detected in samples collected from conventional farms. This can be attributed to the amount and type of fertilizer applied. In samples collected from organic farms NO₃⁻ concentrations were lower. i.e. maximum concentrations in conventional vegetables were found 3000 mg/kg, whereas for the organics they were 2500 mg/kg. In soil samples, NO₃⁻ concentrations were determined 40 mg/kg and 30 mg/kg respectively.



3) *submitted J. Colloid Interface Sci.*

Ternary [Al₂O₃-Electrolyte-Cu²⁺] Species: EPR Spectroscopy and Surface Complexation Modeling

Ioannis T. Papadas, Chariklia Kosma, and Yiannis Deligiannakis*

Department of Environmental and Natural Resources Management University of Ioannina, Seferi 2, 30100 Agrinio Greece.

Abstract :

Cu²⁺ binding on γ -Al₂O₃ is modulated by common electrolyte ions such as Mg²⁺, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ in a complex manner: (a) at high concentration of electrolyte ions, Cu²⁺ uptake by γ -Al₂O₃ is inhibited. This is partially due to bulk ionic strength effect and, mostly, due to direct competition between Mg²⁺ and Cu²⁺ ions for the ≡SO⁻ surface sites of γ -Al₂O₃. (b) at low concentration of electrolyte ions, Cu²⁺ uptake by γ -Al₂O₃ can be enhanced. This is due to synergistic co-adsorption of Cu²⁺ and electrolyte anions, SO₄²⁻ and PO₄³⁻. This results to formation of ternary surface species (≡SOH₂SO₄Cu)⁺, (≡SOH₂PO₄Cu) and (≡SOH₂HPO₄Cu)⁺ which enhance Cu²⁺ uptake at pH<6. The effect of phosphate ions may be particularly strong resulting in a 100% Cu-uptake by the oxide surface. (c) EPR spectroscopy shows that at pH<<pH_{pzc}, Cu²⁺ coordinates to one ≡SO⁻ group. Phosphate anions form stronger, binary or ternary, surface species than sulphate anions. At pH>>pH_{pzc} Cu²⁺ may coordinate to two ≡SO⁻ groups. At pH<<pH_{pzc} electrolyte ions SO₄²⁻, PO₄³⁻ are bridging one O-atom from the γ -Al₂O₃ surface and one Cu²⁺ ion forming ternary [γ -Al₂O₃/electrolyte/Cu²⁺] species.

ΣΥΝΕΛΠΙΑ

1) *5th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, Marseille, 2008.*

NO₃⁻ monitoring in Aitolokarnania region (water, soil, plants) using Ion Chromatography.

Chariklia Kosma, Yiannis Deligiannakis , George Salahas.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Santamaria: Review Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation. *J. Sci. Food Agric.* 86, 10, 2006.
- [2] Commission Regulation (EC) No 1881/2006.
- [3] Scharpf H.C, and Wehrmann, J., *Nitrat in Grundwasser und Nahrungspflanzen. Auswertungs- und Informationsdienst für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (AID)*. Heft 1136, Bonn, Germany, 1991.
- [4] Σάββας Δ., *Θρέψη φυτών*, Τ.Ε.Ι. Ηπείρου, Άρτα 2000.
- [5] Boroujerdnia M., Ansari N.A., Dehcordie F.S., *Asian Journal of Plant Sciences* 6(3), 550-553, 2007.
- [6] Schröder G.F., Bero H., Maloupa E., Gerasopoulos D., *Acta Horticulturae* 548, 551-555, 2001.
- [7] Escobar- Gutierrez A.J., Burns I.G., Lee A., Edmondson R.N, *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 77(2), 232-237, 2002.
- [8] Maynard D. N., Barker A. V., Minotti P. L., and Peck N. H., *Adv. Agron.* 28, 71-118, 1976.
- [9] Beevers L., Schrader L.E., Flesher, D., and Hageman R. H., *Plant Physiol.* 40, 691-698, 1969.
- [10] Reed, A. J., Canvin, D. T., Sherrard, J. H., and Hageman. R. H., *Plant Physiol.* (1983), 71, 291-294.
- [11] Behr U., Wiebe H. J., *Scientia Horticulturae* 49, 175-179, 1992.
- [12] Blom-Zandstra M., Eenink A.H., *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 111, 908-911, 1986.
- [13] Reinink K., *Scientia Horticulturae* 53, 35-44, 1993.
- [14] Kanaan S.S., Economakis C.D., Abou-Hadid A.F., Smith A.R., *Acta Horticulturae* 323, 75-80, 1993.
- [15] Hicklenton P. R, Wolynetz M.S, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 112, 932-935, 1987.
- [16] Knight S.L., Mitchell C.A., *Scientia Horticulturae* 35, 37-49, 1989.
- [17] Lee E.H., Lee B.Y., Lee J.W., Kim K.D., Kwon, Y.S., *Journal of Korean Society for Horticultural Science* 39 (2), 149-151, 1998.
- [18] Hardgrave M., Final Report on Project PC88 to the Horticultural Development Council, East Malling (1994).
- [19] Ysart G., Clifford R., Harrison N., *Food Additives and contaminants* 16 (7), 301-306, 1999.
- [20] Riens B. and Heldt H.W., *Plant Physiology* 98 (2), 573-577, 1992.



- [21] Siomos A.S. and Dogras C.C., *Journal of Vegetable Crop Production* 5 (2), 3-13, 2000.
- [22] Κωνσταντοπούλου Ε., Καπότης Γ., Σαλάχας Γ., Τσέλιος Θ., Πάσσαμ Χ.Κ. *Συσσωρευση νιτρικών στα φύλλα σε υδροπονική καλλιέργεια μαρουλιού. Πρακτικά της Ε.Ε.Ε.Ο., Τόμος 12^{ος}, 469-490.*
- [23] Triantafyllidis V., Papasavvas A., Hela D., Salahas G., *Env. Prot. Ecol.* 9 (2), 301, 2008.
- [24] Quinche J.P. and Dvorak V., *Revue Suisse Vitic. Arboric. Hortic.* 12 (1), 7-20, 1980.
- [25] Quinche J.P., *Revue Suisse Vitic. Arboric. Hortic.* 14 (2), 85-87, 1982.
- [26] Roorda van Eysinga J.P.N.L., *Fertilizer Research* 5, 149-156, 1984.
- [27] Nieuwhof M., *Euphytica* 55, 171-177, 1991.
- [28] MAFF, 1996
- [29] MAFF, 1998
- [30] Huber J. L., Huber S. C., Campbell W. H., and Redinbugh M. G., *Archives of Biochemistry and Biophysics* 296, 58-65, 1992.
- [31] Steingröver E., Ratering P., and Siesling J., *Plant Physiol.* 65, 550-556, 1986.
- [32] Blom-Zandstra M., Lampe J.E.M, Ammerlaan H.M., *Physiol. Plant* 74, 147-152, 1988.
- [33] Weightman R.M., Dyer C., Buxton J., Farrington D.S., *Food Additives and Contaminants* 23(5), 462-469, 2006.
- [34] Darnell R.L., Stutte G.W., *Journal of American Society for Horticultural Science* 126 (5), 560-563, 2001.
- [35] Seginer I., Bleyaert P., Breugelemans M., *Annals of Botany* 94 (3), 393-404, 2004.
- [36] Taghavi T.S., Babalar M., *Scientia Horticulture* 112 (4), 393-398, 2007.
- [37] Chen B.M., Wang Z.W., Li S.X., Wang G.X., Song H.X. and Wang X.N., *Plant Science* 167 (3), 635-643, 2004.
- [38] Mantovani J.R., Ferreira M.E., Da Cruz M.C.P., *Horticultura Brasileira* 23 (3), 758-762, 2005.
- [39] Lairon D., Spitz N., Termine E., Ribaud P., Lafont H. and Hauton J., *Plant Foods for Human Nutrition* 34 (2), 97-108, 1984.
- [40] Breimer T., *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 3 (3), 191-292, 1982.



- [41] Abu-Rayyan A., Kharawish B.H., Al-Ismaïl K., *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84 (9), 931-936, 2004.
- [42] Premuzic Z., Garate A., Bonilla I., *Acta Horticulturae* 571, 65-72, 2002.
- [43] Van der Boon J., Steenhuizen J.W., Steingrover E., *Acta Horticulturae* 222, 35-42, 1988.
- [44] Wang, Z., Li, S., *J. Plant Nutrition* 27 (3), 539, 2004.
- [45] Savvas D., General Introduction. In: Savvas D., Passam H., (Editors), *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Embryo Publications, Athens, Greece, 2002, pp 17-23.
- [46] Minotti P. L., Williams D. C., and Jackson W. A., *Crop Science* 9, 9-14, 1969.
- [47] Pavlou G. C., Ehaliotis C. D., Kavvadias V. A., *Scientia Horticulturae* 111, 319-325, 2007.
- [48] De Martiny S. and Restaniz P., *Food Additives and Contaminants* 20 (9), 787-792, 2003.
- [49] Buwalda F., Warmenhoven M., *J. Exper. Botany* 50, 335, 813-821, 1999.
- [50] Schung, *Sulphur in Agr.*, The Sulphur Institute, Wash. D. C., 14:2-7, 1990.
- [51] Havlin J. L., Beaton J. D., Tisdale S. L., Nelson W. L., *Soil Fertility and Fertilizers* (sixth edition), Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458, 1996, 220.
- [52] Minotti P. L., Williams D. C., and Jackson W. A., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 32, 692-698, 1968.
- [53] Lazaroff N., and Pitman M. G., *Australian J. Biol. Sci.* 19, 991-1005, 1966.
- [54] Mortvedt J. J., and Fox F. R., O. P. Englestad (Ed.), *Fertilizer Technology and Use*. Soil Science Society of America, Madison, Wisc., 1985, 455-482.]
- [55] Θεριός, Ι. Ν., *Ανόργανη Θρέψη και Λιπάσματα*, Εκδόσεις Γ. Δεδούση, Θεσσαλονίκη, 1996, 52.
- [56] Ryan J.A., Pahren H.R., Lucas J.B., *Environ. Res.* 28, 251-302, 1982.
- [57] Καλλιάνου Χ., Σκούτας Δ., Βαρνάβας Σ., Καλαντζόπουλος Δ., Παπασάββας Α., Τριανταφυλλίδης Β., ΕΕΕΟ, 2005, 49-52.
- [58] Chung J.B., Jin S.J., Cho H.J., *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 1773-1785, 2005.
- [59] Cárdenas-Navarro, R., Adamowicz S., Robin R., *J. Exp. Botany* 50 (334), 613-624, 1999.
- [60] Saha S. K., Msc Thesis, University of California, 2004.



- [61] Wyland L. J., Jackson L. E., Chaney W.E., Klonsky K., Koike S. T., Kimple B., *Agric. Ecosyst. Environ.* 59, 1, 1996.
- [62] Aparicio V., Costa J. L., Zamora M., *Agriculture Water Management* 9 (5), 1361, 2008.
- [63] Akan J.C., Abdulrahman F.I., Ogugbuaja V.O. and Ayodele J.T. *American Journal of Applied Sciences* 6 (3), 534-542, 2009 .
- [64] Παπαδόπουλος Γ., Εδαφολογία, Τ.Ε.Ι. Ηπείρου, Άρτα, 1998.
- [65] Sposito G., *The Chemistry of Soils*, New York, Oxford, Oxford University Press, 1989.
- [66] Καράταγλης Σ., *Φυσιολογία φυτών* (3^η έκδοση). Εκδόσεις Art of text, Θεσσαλονίκη, (1999), 203-272.
- [67] Maynard D.N. and Barker A.V., *Acta Horticulturae* 93, 153-162, 1979.
- [68] Larcher W., *Physiological Plant Ecology*, (Ed) Sprinkler-Verlag, Berlinand, New York.
- [69] Jones H.G., *Plant Cell Environment* 6, 670-674, 1983.
- [70] Sopher C.D., and Baird J.V., *Soils and soil Management Reston*. Prentice Hall, 1978.
- [71] Drever I.J., *The Geochemistry of Natural Waters*, Ed^{3rd}, Prentice Hall, London, 1997, p. 235-236.
- [72] Σινάνης Κ., Εδαφολογία, Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Ηράκλειο, 2003.
- [73] Youngs R.W., and Frost, C.M., *Humic Acids from Leonardite. A soil conditioner and organic fertilizer*. Proceedings of North Dakota Academy of Sciences XVII:76-82, 1963.
- [74] Paul E.A., and Clark, F.E., *Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press Inc. London p.115, 1989.
- [75] He L. M., Zelazny L. W., Baligar V. C., Ritchey K. D., Martens D. C., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 784, 1997.
- [76] Rietra R., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2), 384, 2001.
- [77] Kosmulski M., *J. Colloid Interface Sci.* 298, 736-741, 2006.
- [78] Sverjensky D. A., Sahai N. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3773, 1996.
- [79] Stevenson F.J., *Humic Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. A. Wiley International Publication, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [80] Schnitzer M., and Vendette, E., *Can J. Soil Sci.* 55, 93, 1975.



- [81] Hayes K. F., Leckie J. O., *J. Colloid Interface Sci.* 115, 564, 1987.
- [82] Rahnemaie R., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., *J. Colloid Interface Sci.* 293, 312, 2006.
- [83] Rahnemaie R., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., *J. Colloid Interface Sci.* 297, 379, 2006.
- [84] Dogan M., Alkan M., Onganer Y., *Water Air Soil Pollut.* 120, 229, 2000.
- [85] Dogan M., Alkan M., and Cakir U., *J. Colloid Interface Sci.* 192, 114–118, 1997.
- [86] Sprycha R., *J. Colloid Interface Sci.* 127, 12, 1989.
- [87] Johnson S. B., Scales P. J., Healy T. W., *Langmuir* 15, 2836, 1999.
- [88] Wijnja H., Schulthess C. P., *J. Colloid Interface Sci.* 229 (1), 286, 2000.
- [89] Peak D., Ford R. G., Sparks D. L., *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1), 289, 1999.
- [90] Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., *J. Colloid Interface Sci.* 181, 45, 1996.
- [91] Motschi H., *Colloids and Surfaces* 9, 333, 1984.
- [92] Chang K. S., Lin C. F., Lee D. Y., Lo S. L., *Chemosphere* 27, 1397, 1993.
- [93] Anderson P.R., and Benjamin M.M., *Environ. Sci. Technol.* 24, 1586–1592, 1990.
- [94] Hayes K. F., Leckie J. O., *J. Colloid Interface Sci.* 115, 564, 1987.
- [95] Ali M. A., Dzombak D. A., *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (24), 5045, 1996.
- [96] Li W., Zhang S., Jiang W., Shan X., *Chemosphere* 63, 1235–1241, 2006.
- [97] Hasan S., Krishnaiah A., Ghosh T. K., and Viswanath D. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5066–5077, 2006.
- [98] Hasan S., Ghosh T.K., Viswanath D.S., Boddu V.M., *J. Hazardous Materials* 152, 826–837, 2008.
- [99] Criscenti L. J., Sverjensky D. A., *Am. J. Sci.* 299, 828, 1999.
- [100] Bolan N. S., Syers J. K., Tillman R. W., *J. Soil Sci.* 37, 379, 1986.
- [101] Courchese F., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1576, 1991.
- [102] Alkan M., and Dogan M., *J. Colloid Interface Sci.* 243, 280–291, 2001.
- [103] Andersson A., *Swedish J. Agric. Res.* 6, 27, 1976.
- [104] Christensen T.H., *Water, Air, and Soil Pollution* 21, 105, 1984.
- [105] Petruzelli G., Guidi G., and Lubrano L., *Comm. in Soil Sci. Plant. Anal.* 16, 971, 1985.
- [106] Fink A., *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 279, 101, 1976.



- [107] Eriksson J.E., *Water, Air, and Soil Pollution* 49, 355-368, 1990.
- [108] Lorenz S.E., Hamon R. E., Mc Grath S.P., Holm P.E., Christensen T.H.,
European Journal of Soil Science 45 (2), 159-165, 1994.
- [109] Street J.J., Sabey B.R., Lindsay W.L., *Journal of Environmental Quality* 7,
286-290, 1978.
- [110] Schindler P.W., and Kamber H.R., *Helv.Chim.Acta* 51, 1781, 1968.
- [111] Schindler P.W., and Gamajager H., *Kolloid Z.Z. Polym.* 250, 759, 1972.
- [112] Stumm W., Huang C.P., and Genking S.R., *Croat.Chem.Acta* 42, 223, 1970.
- [113] Schindler P.W., in: *Mineral-water Interface Geochemistry*. Hochella M.F.,
White A.F., Eds. Reviews in Mineralogy, Vol.23. Mineralogical Society of
America: Washington, DC, 1990, pp.281-305.
- [114] Stumm W., *Chemistry of the Solid-water Interface*, John Wiley&Sons, Inc.,
New York, 1992, p.15.
- [115] Sparks D., *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press. New York, 1995,
p.103
- [116] Goldberg S., Use of surface complexation models in soil chemical systems.
Adv. Agron. 47, 233-329, 1992.
- [117] Davies J.A., Kent D.B., in: *Mineral-water Interface Geochemistry*. Hochella
M.F., White A.F., Eds., Mineralogical Society of America: Washington, DC,
1990, pp.177.
- [118] Westall J., Hohl H., *Adv. Colloid Interface Sci.* 12, 265, (1980),.
- [119] Schindler P.W., Stumm W., in: W. Stumm (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry*,
Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 83.
- [120] Hayes K.F., Leckie J.O., *J. Colloid Interface Sci.* 125, 1988, 1987.
- [121] Hayes K.F., Papelis C., Leckie J.O., *J. Colloid Interface Sci.* 125, 717, 1988.
- [122] Huang C., Stumm W., *J. Colloid Interface Sci.* 43 , 409, 1973.
- [123] Sparks D., *Soil Physical Chemistry*, Ed^{6th}, CRS Press, 1999, Chapter 1.
- [124] Overbeek J.Th., Electrochemistry of the double layer, *Colloid Sci.* 1, 115,
1952.
- [125] Hohl H., Sigg L., and Stumm W., Characterization of surface chemical
properties of oxides in natural waters. *Adv. Chem. Ser.* 189, 1-31, 1989.
- [126] Sparks D., *Soil Physical Chemistry*, Ed^{2th}, CRS Press, Boston, p.14.
- [127] Davies J.A., Leckie J.O., *J.Colloid Interface Sci.* 67, 90-107, 1978.



- [128] Hayes K.F., Leckie J.O., Mechanism of lead ion adsorption at goethite- Water Interface. ACS Symp., 1986, Ser. 323, 114-141.
- [129] Bremner J. M., *J. Agr. Sci.* 55, 1-23, 1960.
- [130] Baes C. F., Mesmer R. E., *The Hydrolysis of Cations*, R. E. Kriegen Publishing Co. , Malandar ,1986.
- [131] Murcia M. A., Vera A., Ortiz, R., Garcia-Carmona F., *Food Chemistry* 52, 161, 1995.
- [132] Pentchuk J., Haldna Ü., Ilmoja K., *J.Chromatography* 364, 189, 1986.
- [133] Soil Analyses Handbook of Reference Methods, Soil and Plant Analysis Council, Inc., 1999.
- [134] Stathi P., Litina K., Gournis D., Giannopoulos T. S., Deligiannakis Y., *J.Colloid Interface Sci.* 316, 298, 2007.
- [135] Avena M. J., De Pauli C., *J. Colloid Interface Sci.* 202, 195, 1998.
- [136] Barbier F., Duc G., Petit-Raurel M., *Colloids Surf. A* 166, 153, 2000.
- [137] Žalac S., Kalley N., *J. Colloid Interface Sci.* 149, 233, 1992.
- [138] Atkins P.W., «Φυσικοχημεία», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Τόμος 1, Έκδοση 2^η, Ηράκλειο, 2000.
- [139] WEU10 Drinking water quality/WISE/WEU01/Environmental European Agency.
- [140] Hammad S. A., M. A. Abou-Seeda M. A., A. El-Ghamry M., Selim E. M., *J. of Applied Science Research* 3 (07), 511, 2007.
- [141] Mulvaney R. L., Khan S. A., Mulvaney C. S., *Biol. Fertil. Soils*, 24, 211, 1997.
- [142] Sposito G. "The Environmental Chemistry of Aluminum" Depart. Env. Sci. University of California, Lewis, 1996.
- [143] Sposito G., "The Surface Chemistry of Soils." Oxford Univ. Press, New York, 1984.
- [144] Stumm W., "Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle – Water Interface." Wiley, New York, 1987.
- [145] Dzombak D. A., Morel F. M. M., *Surface Complexation Modeling*, Willey, New York, 1990.
- [146] Hayes K. F., Redden G., Ela W., Leckie J. O., *J. Colloid Interface Sci.* 142, 448, 1991.
- [147] Tombácz E., Szekeres M., *Langmuir* 17, 1411, 2001.



- [148] Csobán K., Joó P., *Colloids Surf. A* 151, 33, 1999.
- [149] Zachara J. M., Smith S. C., *Soil Sci. Soc. Am.j.* 58 (3), 762, 1994.
- [150] Pavlova V., Sigg L., *Wat. Res.* 22 (12), 1571, 1988.
- [151] S. Goldberg, in: Adsorption of Heavy Metals by Geomedia, E. A. Jenne (Ed.) Academic Press, San Diego, 1998.
- [152] Hou T., Xua R., Tiwari D., Zhao A., *J. Colloid Interface Sci.* 670–674, 310 2007.
- [153] Antonacci G., Goretti G., Lagana A., *Annali di Chimica* 66, 477, 1976.
- [154] Conti F., Goretti G., Lagana A., Petronio B.M., *Annali di Chimica* 68, 783, 1978.
- [155] Howell W.R., *Min. Eng.* 45, 563, 1993.
- [156] Sari A., Tuzen M., Cıtak D., Soylak M., *J. Hazardous Materials* 148, 387–394, 2007.

