



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη της πρόσληψης Cr και Ni από το φυτό
ηλίανθος (*Helianthus annuus*)**

**ΣΤΟΙΚΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη της πρόσληψης Cr και Ni από το φυτό ηλίανθος (*Helianthus annuus*).

ΣΤΟΪΚΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

A.M.: 51404

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ιωάννης Ζαμπετάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χαράλαμπος Προεστός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Παναγιώτα Μαρκάκη, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Ιωάννης Ζαμπετάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

11/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βαρέα μέταλλα, προσλαμβάνονται εκλεκτικά και συσσωρεύονται, μέσω της άρδευσης στο νερό, στα φυτά και μετά από κατανάλωση, δημιουργούν προβλήματα υγείας στον άνθρωπο. Οι κύριες πηγές ρύπανσης των βαρέων μετάλλων στα φυτά, είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, καθώς και η ατμοσφαιρική εναπόθεση. Η διασταυρούμενη επιμόλυνση των τροφίμων από βαρέα μέταλλα είναι ένας αναδυόμενος κίνδυνος, καθώς υπάρχει αποδεδειγμένη σχέση μεταξύ της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της τροφικής αλυσίδας. Η Φυτοεξαγωγή, είναι μια τεχνολογία αποκατάστασης, που χρησιμοποιεί φυτά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το έδαφος. Ο Ηλίανθος (*Helianthus annuus*), είναι ένα φυτό που καλλιεργείται είτε ως τρόφιμο, είτε ως ζωοτροφή. Η παραγωγή ηλιόσπορων και ηλιελαίου, για ανθρώπινη κατανάλωση, συνδέει άμεσα το φυτό με την τροφική αλυσίδα και η ικανότητά του να απομακρύνει βαρέα μέταλλα από το έδαφος αποτελεί αντικείμενο έρευνας. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του φυτού ως προς την ικανότητά απορρόφησης χρωμίου και νικελίου από τους κορμούς, τα φύλλα και τις ρίζες, σε ένα πείραμα θερμοκηπίου, στα πλαίσια της μελέτης ολόκληρου του φυτού καθώς και του βρώσιμου τμήματος (άνθη), σε έξι γραμμές άρδευσης, εφοδιασμένες με υδατικό διάλυμα που περιέχει διαφορετικά επίπεδα Cr (VI) και Ni (II) ως ακολούθως: 0 μg / L (έλεγχος), 100 μg / L, 500 μg / L, 1000 μg / L, 5000 μg / L και 10000 μg / L. Τα δείγματα των κορμών, των φύλλων και των ριζών, που είχαν ποτιστεί με Cr και Ni, παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς. Παρουσίασαν επίσης και θετική συσχέτιση, τόσο ως προς το χρώμιο όσο και ως προς το νικέλιο. Ο Ασωπός ποταμός και το περιβαλλοντικό πρόβλημα του, έχει βρεθεί στο επίκεντρο, λόγω της μοναδικής περιβαλλοντικής ζημίας που έχει εμφανιστεί στην περιοχή. Ως εκ τούτου, μπορούμε να παρουσιάσουμε τα οφέλη της καλλιέργειας του ηλίανθου στους αγρότες, ελπίζοντας σε μια εναλλακτική λύση, ωφέλιμη τόσο για τους καταναλωτές όσο και για τους αγρότες της περιοχής.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ικανότητα του ηλίανθου για φυτοαπορρύπανση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Χρώμιο, νικέλιο, ηλίανθος, φυτοαπορύπανση, Ασωπός

ABSTRACT

Heavy metals, can be uptaken and accumulated in bulbs, from irrigating water, leading the plants to oxidation stress and, after long term consumption of cross-contaminated food, causing health problems to humans. The main sources of heavy metal contamination in plants are anthropogenic activities. The cross-contamination of food by heavy metals is an emerging nutritional hazard as there is a proven link between environmental pollution and the food chain. Phytoextraction is a remediation technology that uses plants to remove heavy metals from soil. Sunflower (*Helianthus annuus*) is cultivated as food and feed crop as well as for bioenergy production. Sunflower is one of the world's leading oilseed crops. The production of sunflower oil and seeds connects directly to the food chain. It is also being investigated for its ability to remove contaminants from soil. The scope of our study was to investigate the uptake of chromium and nickel by sunflower, in a greenhouse experiment. The edible part (blossoms) was processed during the entire study of the plant. The study included cultivation of plants in six irrigation lines, each one provided with a water solution containing different levels of Cr(VI) and Ni(II) as follows: 0 µg/l (control), 100 µg/l, 500 µg/l, 1,000 µg/l, 5,000 µg/l and 10,000 µg/l. After harvesting, each plant was separated into three parts (root, shoots, and leaves). Leaves, shoots and roots, watered with Cr and Ni, showed statistically significant differences when compared to the control ones, and also showed a positive correlation, both in Chromium and Nickel. The Asopos river environmental problem, has been at the center because of its unique environmental damage. Therefore, we are now able to present the benefits of sunflower cultivation to farmers, hoping for an alternative solution, and a beneficial way for both, consumers and farmers, in the region.

SUBJECT AREA: Phytoextraction by synflower

KEYWORDS: Chromium, nickel, sunflower, phytoextraction, Asopos

*Στους γονείς μου, Θωμά και Αλεξάνδρα,
και στην αδερφή μου, Κωνσταντίνα.*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ι. Ζαμπετάκη για τη συνεργασία, την συμπαράσταση και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές κ. Χ. Προεστό και κ. Π. Μαρκάκη για τη συνεργασία τους καθώς και για τα σχόλιά τους στην παρούσα εργασία ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Μέρος των φυτών καλλιεργήθηκαν από τον Δρ Σωτήρη Στασινό στο πλαίσιο της μεταδιδακτορικής του έρευνας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον Δρ Στασινό τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές σχετικά με την καλλιέργεια των φυτών στο θερμοκήπιο όσο και για την βοήθεια στην στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ, επίσης, ξεχωριστά, τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ κ. Ν.Θωμαΐδη για την παραχώρηση του εργαστηρίου του προκειμένου να ολοκληρωθεί το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, και τον κ. Μ.Κωστάκη για τη βοήθειά του στη διενέργεια χημικών αναλύσεων. Ευχαριστώ τον κ.Τ.Νομικό για την παραχώρηση του λυοφιλιωτή στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Ε. Ανδριανό για όλη τη βοήθεια του, τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθειά του στη διενέργεια των χημικών αναλύσεων καθ'όλη την διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος, καθώς και στα υπόλοιπα παιδιά και συμφοιτητές του εργαστηρίου της Χημείας Τροφίμων.

Τέλος , ευχαριστώ την οικογένειά μου για την πολύτιμη συμπαράσταση και στήριξη κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	19
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	20
1.1 Εισαγωγή.....	20
1.2 Κυριότερα βαρέα μέταλλα.....	21
1.3 Αρσενικό, Μόλυβδος, Υδράργυρος, Χαλκός, Κασσίτερος, Μαγγάνιο, Κάδμιο, Ψευδάργυρος.	21
1.3.1 Αρσενικό (As).....	21
1.3.2 Μόλυβδος (Pb).....	22
1.3.3 Υδράργυρος (Hg)	23
1.3.4 Χαλκος (Cu)	25
1.3.5 Κασσίτερος (Sn).....	26
1.3.6 Μαγγάνιο (Mn).....	27
1.3.7 Κάδμιο (Cd).....	27
1.3.8 Ψευδάργυρος (Zn)	28
1.4 Χρώμιο.....	29
1.5 Νικέλιο	31
1.6 Βαρέα μέταλλα στα φυτά.	32
1.6.1 Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά.....	33
1.6.2 Επίδραση Χρωμίου στα φυτά.....	33
1.6.3 Επίδραση Νικελίου στα φυτά.....	34
1.7 Ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	35
1.8 Επιπτώσεις στη δημόσια υγεία από την κατανάλωση τροφίμων με βαρέα μέταλλα.....	37
1.8.1 Γενικά.....	37
1.8.2 Τοξικότητα Χρωμίου	38
1.8.3 Τοξικότητα Νικελίου.....	39

1.9	Τοξικότητα και Νομοθεσία.....	40
2.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΣΩΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΜΕΣΣΑΠΙΑΣ	44
2.1	Εισαγωγή.....	44
2.2	Ιστορική Αναδρομή (βιομηχανική αναδρομή).....	44
2.3	Χαρακτηριστικά περιοχής.	45
2.3.1	Τοποθεσία – Γεωλογία	45
2.3.2	Κλίμα.....	46
2.3.3	Πληθυσμός.....	46
2.3.4	Χρήση –εκμετάλλευση περιοχής	46
2.3.5	Ρύπανση της περιοχής.....	47
2.4	Ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	48
2.4.1	Έρευνες και μελέτες που αφορούν στο πρόβλημα του Ασωπού.....	49
2.5	Επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων της περιοχής και των καταναλωτών.....	50
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΟ ΦΥΤΟ ΗΛΙΑΝΘΟΣ (HELIANTHUS ANNUUS) ΚΑΙ Η ΦΥΤΟΑΠΟΡΥΠΑΝΣΗ	53
3.1	Ηλίανθος (<i>Helianthus annuus</i>).....	53
3.2	Μορφολογία-Φυσιολογία.....	53
3.2.1	Περιγραφή φυτού και σπόρων	54
3.2.2	Στάδια ανάπτυξης.....	56
3.2.3	Περιβαλλοντικές απαιτήσεις	58
3.3	Καλλιέργεια ηλίανθου.....	58
3.4	Η σημασία της καλλιέργειας του ηλίανθου	59
3.4.1	Καλλιέργεια του φυτού σε παγκόσμια κλίμακα	61
3.4.2	Καλλιέργεια στην Ελλάδα	62
3.4.3	Διατροφικά οφέλη ηλιόσπορου , ηλιελαίου και αξιοποίηση του φυτού.	62

3.5	Φυτοαπορρύπανση	65
3.5.1	Εισαγωγή στην φυτοαπορρύπανση	66
3.5.2	Περιοχές που εφαρμόζεται	67
3.5.3	Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα	68
3.5.4	Φυτά που χρησιμοποιούνται	68
3.6	Φυτοαπορρύπανση και βαρέα μέταλλα	71
3.6.1	Φυτοαπορρύπανση και Χρώμιο	74
3.6.2	Φυτοαπορρύπανση και Νικέλιο	75
3.7	Ηλίανθος και φυτοαπορρύπανση.....	75
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΚΟΠΟΣ	77
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....	78
5.1	Καλλιέργεια ηλίανθου σε θερμοκήπιο	78
5.1.1	Αντιδραστήρια	83
5.1.2	Όργανα.....	84
5.2	Αναλυτική πορεία για φυτά	84
5.3	Προσδιορισμός χρωμίου και νικελίου στα φυτά.	85
5.3.1	Αναλυτική πορεία	85
5.4	Αρχή μεθόδου.....	87
5.4.1	Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση AAS σε ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (ETAAS ή GFAAS).....	87
5.5	Στατιστική επεξεργασία.....	89
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	91
6.1	Έλεγχος αξιοπιστίας των αναλύσεων Cr και Ni στα φυτά	91
6.2	Αποτελέσματα συγκέντρωσης Cr (VI) και Ni(II) στα επιμέρους τμήματα του ηλίανθου.....	92
6.3	Αποτελέσματα και στατιστική ανάλυση	101
6.3.1	Συγκρίσεις ομάδων φυτών ανά δύο	101

6.3.2	Συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος και του Cr και Ni στα φυτά	108
6.4	Συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου στο χώμα.....	114
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	117
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	121
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	122
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	124
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	141
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	143

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1: Οι κυριότερες χώρες παραγωγής σπόρων ηλίανθου στον κόσμο για το έτος 2014.	61
Σχήμα 3.2: Ποσοστό παραγωγής σπόρων ηλίανθου παγκοσμίως για το έτος 2014.....	61
Σχήμα 3.3: Καλλιέργεια ηλίανθου στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία.	62
Σχήμα 6.1: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς.....	92
Σχήμα 6.2: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε $\mu\text{g/g}$ στα φύλλα.	93
Σχήμα 6.3: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε $\mu\text{g/g}$ στις ρίζες.....	95
Σχήμα 6.4: Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς.	96
Σχήμα 6.5 : Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε $\mu\text{g/g}$ στα φύλλα.....	97
Σχήμα 6.6: Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε $\mu\text{g/g}$ στις ρίζες.	99
Σχήμα 6.7: Μέσος όρος χρωμίου ανά συγκέντρωση ποτίσματος.	100
Σχήμα 6.8: Μέσος όρος νικελίου ανά συγκέντρωση ποτίσματος.	100
Σχήμα 6.9: Συσχέτιση συγκέντρωσης Cr στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος, στο συνολικό αριθμό των φυτών, Spearman's rho, p-value και τοπικά σταθμισμένη παλινδρόμηση (lowess).....	110
Σχήμα 6.10: Συσχέτιση συγκέντρωσης Ni στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος, στο συνολικό αριθμό των φυτών, Spearman's rho, p-value και τοπικά σταθμισμένη παλινδρόμηση (lowess).....	111
Σχήμα 6.11: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στους κορμούς. Spearman's rho=0,545 και p-value=0,001.	112
Σχήμα 6.12: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στα φύλλα. Spearman's rho=0,558 και p-value=0,000.	113
Σχήμα 6.13: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στις ρίζες. Spearman's rho=0,776 και	113

Σχήμα ΠΙΙ. 1: Μέσος όρος Cr και Ni στα 0μg/L (control), ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	141
Σχήμα ΠΙΙ. 2: Μέσος όρος Cr και Ni στα 100μg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	141
Σχήμα ΠΙΙ. 3: Μέσος όρος Cr και Ni στα 500μg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	141
Σχήμα ΠΙΙ. 4: Μέσος όρος Cr και Ni στα 1000μg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	142
Σχήμα ΠΙΙ. 5: Μέσος όρος Cr και Ni στα 5000μg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	142
Σχήμα ΠΙΙ. 6: Μέσος όρος Cr και Ni στα 10000μg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	142

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 : Θέση του Ασωπού ποταμού σε σχέση με την Αθήνα.....	46
Εικόνα 2.2: Ο Ασωπός ποταμός και η απεικόνιση της μόλυνσης.	48
Εικόνα 2.3: Ρύπανση στον Ασωπό ποταμό.....	52
Εικόνα 3.1: Δύο διαφορετικοί τύποι σπόρων ηλίανθου.....	55
Εικόνα 3.2: Τα κυριότερα στάδια ανάπτυξης του ηλίανθου (<i>Helianthus annuus</i>).....	57
Εικόνα 3.3: Ορισμένα από τα σταδια ανάπτυξης του ηλίανθου (<i>Helianthus annuus</i>).....	57
Εικόνα 3.4: Απεικόνιση της φυτοεξαγωγής των μετάλλων από το έδαφος	67
Εικόνα 5.1: Εγκατάσταση θερμοκηπίου.....	79
Εικόνα 5.2: Σπόροι ηλίανθου σε φυτώριο πριν το φύτεμα.	80
Εικόνα 5.3: Αρχικό στάδιο ηλίανθου σε φυτώριο.....	80
Εικόνα 5.4: Αρχικό στάδιο ηλίανθου στο θερμοκήπιο.....	81
Εικόνα 5.5: Ανάπτυξη φυτών στις 50 ημέρες.....	81
Εικόνα 5.6: Ανάπτυξη φυτών στις 90 ημέρες.....	81
Εικόνα 5.7: Τελικό στάδιο ανάπτυξης ηλίανθου στο θερμοκήπιο.....	82
Εικόνα 5.8: Ηλίανθος στο θερμοκήπιο.....	82
Εικόνα 5.9: Λυοφιλιωτής (freeze dryer).....	85
Εικόνα 5.10: Φούρνος μικροκυμάτων.....	86
Εικόνα 5.11: Ηλεκτροθερμικό φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (ETAAS).....	89
Εικόνα 5.12 : Αυτόματος δειγματολήπτης ηλεκτροθερμικού φασματοφωτόμετρου (ETAAS).....	89
Εικόνα 6.1: Πιθανή τοξικότητα Cr ή Ni σε φύλλο ηλίανθου.....	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα.....	36
Πίνακας 1.2: Οι βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον.	36
Πίνακας 3.1 : Παραγωγή σπόρων ηλιάνθου για το έτος 2013 (FAOSTAT)....	62
Πίνακας 3.2: Φυτά που χρησιμοποιούνται για την φυτοαποκατάσταση εδαφών	69
Πίνακας 6.1: Ποσοστό ανάκτησης Cr και Ni.....	91
Πίνακας 6.2: Απορρόφηση Cr σε (μg/g) στα δείγματα κορμών.....	92
Πίνακας 6.3: Απορρόφηση Cr σε (μg/g) στα δείγματα φύλλων.....	93
Πίνακας 6.4: Απορρόφηση Cr σε (μg/g) στα δείγματα ρίζας.	94
Πίνακας 6.5: Απορρόφηση Ni (II) σε (μg/g) στα δείγματα κορμών.....	96
Πίνακας 6.6: Απορρόφηση Ni (II) σε (μg/g) στα δείγματα φύλλων.....	97
Πίνακας 6.7: Απορρόφηση Ni (II) σε (μg/g) στα δείγματα ρίζας.	98
Πίνακας 6.8: Συνολικό Cr ανά συγκέντρωση ποτίσματος.	99
Πίνακας 6.9: Συνολικό Ni ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	100
Πίνακας 6.10: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών-μαρτύρων.....	101
Πίνακας 6.11: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 100 μg/l συγκέντρωση.	103
Πίνακας 6.12: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 500 μg/l συγκέντρωση.	105
Πίνακας 6.13: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr	

και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 1000 µg/l συγκέντρωση και την 5000 µg/l συγκέντρωση.	106
Πίνακας 6.14: Διάμεσες, μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις συγκέντρωσης Cr και Ni στα φυτά, σε συσχέτιση με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό άρδευσης. Spearman's rho και p-values των συσχετίσεων.....	109
Πίνακας 6.15: Συσχέτιση Cr(VI) και Ni(II), στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.....	114
Πίνακας 6.16 επιβάρυνση του χώματος με διαλύματα χρωμίου και νικελίου από προηγούμενη μελέτη εργαστηρίου	115
Πίνακας 6.17 : Συνολικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου, που απορροφήθηκαν από το σύνολο των φυτών (κορμούς, φύλλα και ρίζες)	116
Πίνακας ΠΙ. 1: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 0 µg/L (μάρτυρας).	125
Πίνακας ΠΙ. 2: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 100 µg/L.....	126
Πίνακας ΠΙ. 3: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 500 µg/L.....	127
Πίνακας ΠΙ. 4: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 1000 µg/L.....	128
Πίνακας ΠΙ. 5: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 5000 µg/L.....	129
Πίνακας ΠΙ. 6: Cr και Ni σε (µg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 10000 µg/L.....	130
Πίνακας ΠΙ. 7: Cr και Ni που απορροφήθηκε για την 0µg/L συγκέντρωση...	131
Πίνακας ΠΙ. 8: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 100µg/L συγκέντρωση.	131
Πίνακας ΠΙ. 9: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 500µg/L συγκέντρωση.	131

Πίνακας ΠΙ. 10: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 1000μg/L συγκέντρωση.	131
Πίνακας ΠΙ. 11: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 5000μg/L συγκέντρωση.	131
Πίνακας ΠΙ. 12: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 10000μg/L συγκέντρωση	131
Πίνακας ΠΙ. 13: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα κορμών του φυτού αναλυτικά.	132
Πίνακας ΠΙ. 14: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα φύλλων του φυτού αναλυτικά.	133
Πίνακας ΠΙ. 15: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα ρίζας του φυτού αναλυτικά.	134
Πίνακας ΠΙ. 16: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα κορμών του φυτού αναλυτικά.	135
Πίνακας ΠΙ. 17: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα φύλλων του φυτού αναλυτικά.	136
Πίνακας ΠΙ. 18: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα ρίζας του φυτού αναλυτικά.	137
Πίνακας ΠΙ. 19: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l), επί ξηρού βάρη των επιμέρους τμημάτων των φυτών και άθροισμα ολικού χρωμίου και νικελίου σε (mg) ανά συγκέντρωση ποτίσματος,	138

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ), στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων του Χημικού Τμήματος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2014-2016.

Το αποτέλεσμα αυτής της δουλειάς δεν αποτελεί μόνο την ικανοποίηση της επίτευξης του στόχου μιας μελέτης, αλλά και την πεποίθηση ότι μέρος αυτής θα αποτελέσει σημαντικό βοήθημα στο μέλλον, για νέους ερευνητές. Στόχος κάθε μελέτης είναι η συνεισφορά στις ήδη υπάρχουσες γνώσεις, αποτελώντας κινητήριο δύναμη για περαιτέρω και βαθύτερη έρευνα.

Το περιβαλλοντικό πρόβλημα της περιοχής του Ασωπού ποταμού, και ο εντοπισμός σημαντικών ποσοτήτων βαρέων μετάλλων από τη βιομηχανία, συνεχίζει να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα, και αποτελεί σημαντικό κομμάτι μελέτης και ερευνών. Η προσομοίωση των συνθηκών της περιοχής σε θερμοκήπιο, έδωσε την δυνατότητα και την ώθηση, για περαιτέρω μελέτη του προβλήματος, καθώς και στον πειραματισμό για την εύρεση νέων εναλλακτικών μεθόδων για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Πραγματευόμαστε το θέμα του ρυπασμένου υδροφορέα και αξιολογούμε τον ηλίανθο ως εναλλακτική καλλιέργεια τόσο το βρώσιμο κομμάτι του φυτού (άνθη), όσο και τα επιμέρους τμήματα αυτού, καθώς αποτελεί ένα σημαντικό φυτό το οποίο συνδέεται άμεσα με τη διατροφή τόσο του ανθρώπου όσο και των ζώων.

Τα παραπάνω στοιχεία ήταν η αφορμή για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος από τον επιβλέποντα καθηγητή και καθοδηγητή της εργασίας κ. Ιωάννη Ζαμπετάκη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1 Εισαγωγή

Βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου (Fe) και κυρίως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), ο χαλκός (Cu), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr) κ.τ.λ. Ο όρος βαρέα μέταλλα αποδίδεται σε μία ομάδα στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (μέταλλα μετάπτωσης και ορισμένα μεταλλοειδή), τα οποία έχουν σχετικά μεγάλη πυκνότητα, δηλαδή μεγαλύτερη των 7g/cm^3 και είναι τοξικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στην ομάδα αυτή, που καλείται “ομάδα των επικίνδυνων στοιχείων”, ανήκουν επίσης το αρσενικό (As) και το φθόριο (F). Ο όρος βαρέα μέταλλα αποδίδεται σε κάθε χημικό στοιχείο που έχει σχετικά μεγάλη πυκνότητα και είναι τοξικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις¹. Κάποιοι ορισμοί των βαρέων μετάλλων βασίζονται στον ατομικό αριθμό, το ατομικό βάρος και τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων, ενώ υπάρχει και ορισμός που θεωρεί ως βαρέα μέταλλα αυτά με ημισυμπληρωμένα τα d-τροχιακά τους². Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του γήινου φλοιού και είναι παρόντα σε ποικίλες συγκεντρώσεις σε όλα τα οικοσυστήματα. Εμφανίζονται σε διάφορες μορφές: ως ιόντα διαλυμένα στο νερό, ως ατμοί ή ως άλατα ή μεταλλεύματα σε βράχους, στην άμμο και στο έδαφος. Μπορούν επίσης να δεσμευτούν στα οργανικά ή ανόργανα μόρια ή να προσκολληθούν στα μόρια του αέρα. Μερικά μέταλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία σε μικρές συγκεντρώσεις για τα φυτά και τα ζώα. Βέβαια, σε ορισμένες περιπτώσεις βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα μεταλλικά στοιχεία που επιδρούν στα φυτά ή στα ζώα, όταν συσσωρευτούν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Ακόμη, είναι αξιοσημείωτο ότι κάποια βαρέα μέταλλα, όπως το σελήνιο (Se), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο χαλκός (Cu) κρίνονται απαραίτητα για τα ζώα, τα φυτά, τον άνθρωπο και διάφορους μικροοργανισμούς, όμως σε αυξημένες συγκεντρώσεις αποδεικνύονται τοξικά. Εντούτοις, ορισμένες μορφές μετάλλων μπορεί να είναι τοξικές ακόμα και σε σχετικά μικρά ποσά και επομένως να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώων και του ανθρώπου.^{1,3}

1.2 Κυριότερα βαρέα μέταλλα

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα, όπως αναφέρθηκε, είναι τα αποκαλούμενα βαρέα μέταλλα όπως βηρύλλιο, κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, νικέλιο, άργυρος, χρυσός, χρώμιο, ψευδάργυρος και χαλκός. Τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός) ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα λόγω της τιμής τους και έτσι δεν είναι πρακτικά ρύποι. Θεωρούνται τοξικά όσα μέταλλα έχουν δυσμενή επίδραση στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται αφενός στοιχεία που είναι αβλαβή και απαραίτητα για την ανάπτυξη των έμβιων οργανισμών σε μικρές μόνο συγκεντρώσεις όπως το κοβάλτιο, ο χαλκός, το νικέλιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος και αφετέρου άλλα στοιχεία που δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως η μεταβολική τους αξία όπως το αρσενικό, ο κασσίτερος, ή είναι τοξικά ανεξαρτήτου συγκέντρωσης όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος, το αντιμόνιο. Μεταξύ των περισσότερο τοξικών κοινών βαρέων μετάλλων που εμπλέκονται σε οξείες ή και χρόνιες καταστάσεις συμπεριλαμβάνεται ο μόλυβδος, το αρσενικό, ο υδράργυρος, ο χαλκός και το αργίλιο.⁴

1.3 Αρσενικό, Μόλυβδος, Υδράργυρος, Χαλκός, Κασσίτερος, Μαγγάνιο, Κάδμιο, Ψευδάργυρος.

1.3.1 Αρσενικό (As)

Το αρσενικό υπάρχει σε καταστάσεις οξειδωσης, -3, 0,+3 και +5. Είναι ευρέως κατανεμημένο στο φλοιό της γης. Η πιο συχνή μορφή του είναι σαν σουλφίδιο του αρσενικού ή ως αρσενικά και αρσενικούχα μέταλλα. Το αρσενικό προσβάλλει εύκολα το έδαφος, με συνέπεια προσβολής και του πόσιμου ύδατος, αφού χρησιμοποιείται κυρίως σε εγκαταστάσεις γαλβανισμού, παραγωγής ενέργειας, σε μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, φυτοφάρμακα, στα συντηρητικά και τις πρόσθετες ουσίες ζωικών τροφών, σε χημικά απόβλητα και αντιβιοτικά, ενώ εντοπίζεται και σε περιοχές επιβλαβών αποβλήτων.⁵ Πολλές χημικές ενώσεις με αρσενικό απορροφώνται εύκολα μέσω της στοματικής οδού. Η απορρόφηση μέσα στους πνεύμονες εξαρτάται

από το μέγεθος της ένωσης και θεωρείται ότι ένα μεγάλο μέρος του εισπνεόμενου αρσενικού απορροφάται αργότερα μέσω του στομάχου μετά από την αναπνευστική εκκαθάριση. Μετά από την απορρόφηση των ενώσεων αρσενικού, αυτό διανέμεται στην αορτή και την επιφάνεια του σπλήνα, των πνευμόνων, των νεφρών, και του ήπατος. Ενώσεις του αρσενικού κατακρατούνται επίσης εύκολα στα μαλλιά και στα νύχια. Το αρσενικό είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο γι' αυτό και έχει χρησιμοποιηθεί, όπως είναι ήδη ιστορικά γνωστό, σε αυτοκτονίες και ανθρωποκτονίες. Οι επιπτώσεις που φέρει στην υγεία είναι γνωστές και πολύμορφες. Η οξεία έκθεση στις ενώσεις αρσενικού μπορεί να προκαλέσει ανορεξία, ναυτία, εμετούς, διάρροια, μυϊκούς πόνους και κάψιμο του στόματος και του λαιμού. Μία μεγάλη οξεία στοματική δόση προκαλεί ταχυκαρδία, οξεία εγκεφαλοπάθεια, παράλυση, συμφορητικούς σπασμούς, κώμα, ακόμη και θάνατο. Άλλα χρόνια αποτελέσματα της δηλητηρίασης από αρσενικό είναι οι ανωμαλίες του δέρματος, τα νευροτοξικά συμπτώματα, η χρόνια αναπνευστική νόσος, η άνοια, η απώλεια ακοής και οι καρδιαγγειακές παθήσεις.^{6,7} Χρησιμοποιείται κυρίως στη γεωργία ως εντομοκτόνο και ζιζανιοκτόνο. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί και ως προσθετική χρωστική ένωση.⁸ Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο του πόσιμου νερού για το αρσενικό είναι το 1μg/L και ενδέχεται να μειωθεί ακόμα περισσότερο.¹ Τα περισσότερα κρούσματα δηλητηριάσεων από αρσενικό οφείλονται στην τυχαία και σε μεγάλη κλίμακα ρύπανση των τροφίμων.⁹

1.3.2 Μόλυβδος (Pb)

Στη φύση απαντά ως γαληνίτης PbS, κερουσίτης PbCO₃, και αγγλεσίτης PbSO₄. Είναι ενωμένος σε κράματα με χαλκό, κασσίτερο και αντιμόνιο που αυξάνουν τη σκληρότητά του, αλλά και σε ανόργανες ενώσεις, άλατα και οξείδια.⁹ Ο μόλυβδος αποτελεί το 5ο πιο κοινό χρησιμοποιούμενο μέταλλο στις ΗΠΑ. Έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πυρομαχικών, μεταλλικών στοιχείων, υλικών ορείχαλκου/σωληνώσεων, σταθεροποιητικών υλών συγκολλήσεως, εμπορευματοκιβωτίων, προϊόντων βενζίνης, κεραμικής κ.ά. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών, εντούτοις η παρουσία του στο έδαφος και την ατμόσφαιρα είναι δυνατό να οδηγήσει στην ύπαρξη τοξικών συγκεντρώσεων στους φυτικούς ιστούς.¹⁰ Η ανθρώπινη

έκθεση στον μόλυβδο προκύπτει κυρίως από την κατάποση νερού, από μόρια που περιέχουν μόλυβδο τα οποία διακινούνται μέσα στην ατμόσφαιρα. Ο μόλυβδος απορροφάται από τον οργανισμό μετά από εισπνοή ή από κατάποση. Στα παιδιά παρατηρείται μεγαλύτερη απορροφητικότητα στον μόλυβδο απ' ότι στους ενήλικες που εκτέθηκαν σε αυτόν. Ποσοστό μεγαλύτερο του 90% από μόλυβδο, ο οποίος έχει εισαχθεί στον οργανισμό με την εισπνοή, απορροφάται άμεσα από το αίμα, με αποτέλεσμα να κατανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς (νεφρά, εγκέφαλος και μύες) και ακολούθως στα οστά. Ο μόλυβδος αποτελεί ένα από τα περισσότερο τοξικά στοιχεία τα οποία εμφανίζονται φυσικά επάνω στην Γη. Υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου μπορούν να οδηγήσουν σε αμετάκλητη εγκεφαλική βλάβη (εγκεφαλοπάθεια), κώμα, ακόμη και ανακοπή και θάνατο εφόσον δεν αντιμετωπιστούν άμεσα. Άτομα τα οποία εκτίθενται σε μέτρια επίπεδα μολύβδου έχουν εμφανίσει νευροψυχολογική αδυναμία. Υπάρχουν στοιχεία τα οποία υποδεικνύουν ότι ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει οξυθυμία, κούραση, δυσκολία στην επεξεργασία πληροφοριών, προβλήματα μνήμης, μείωση των χρόνων αντίδρασης και μηχανικής αντίδρασης, βλάβη στην διαδικασία λήψης αποφάσεων καθώς και μειωμένη ικανότητα συγκέντρωσης¹¹. Νεαρά άτομα τα οποία εκτίθενται στον μόλυβδο μπορούν να παρουσιάσουν νοητική καθυστέρηση, δυσκολία εκμάθησης, μειωμένη συγκέντρωση, προβλήματα συμπεριφοράς (επιθετικότητα) και μειωμένη φυσική ανάπτυξη.¹² Περισσότερο από το 20% της ημερήσιας πρόσληψης μολύβδου προέρχεται από την κατάποση τροφίμων, ακαθαρσίες και σκόνη.⁹ Η ανεκτή δόση την εβδομάδα για έναν ενήλικα βάρους 70 κιλών είναι 1,75mg⁸. Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο του πόσιμου νερού για το μόλυβδο είναι τα 50 μg/L.¹

1.3.3 Υδράργυρος (Hg)

Είναι το μοναδικό μέταλλο που υπάρχει σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, στην οποία αναδίδει τοξικούς ατμούς. Ο Υδράργυρος απαντάται με τρεις διαφορετικές μορφές: ως ελεύθερο μέταλλο (Hg) ως άλατα ανόργανου υδραργύρου Hg^{+2} όπως HgS , HgO , $HgCl_2$ και ως ενώσεις αλκυλιωμένου υδραργύρου (μέθυλο- και διμέθυλο-Hg). Τα άλατα υδραργύρου είναι

περισσότερο τοξικά, αλλά απαντώνται σπανιότερα στα τρόφιμα. Ο οργανικός υδράργυρος είναι γνωστό ότι βιοαποικοδομείται ή περνά την τροφική αλυσίδα λόγω της αδυναμίας του οργανισμού να τον επεξεργαστεί και να τον καταστρέψει (ή να τον διασπάσει) και είναι γενικά πιο τοξικός από τον ανόργανο.⁹ Οι ανόργανες ενώσεις του γίνονται επικίνδυνες για τα υδρόβια οικοσυστήματα καθώς μετατρέπονται σε μέθυλο-υδραργυρικές ή οργανικές ενώσεις μέσω βακτηριακής μεθυλίωσης. Εντοπίζεται κυρίως σε ψάρια, σε ζώα φάρμας και συχνά σε διάφορα προϊόντα όπως στο επεξεργασμένο σιτάρι και στο επιφανειακό αλάτι, σε γαλακτοκομικά προϊόντα, καθώς και σε πηγές νερού. Η απορρόφηση και η κατανομή των ενώσεων υδραργύρου εξαρτάται κυρίως από την χημική κατάστασή τους. Οι ενώσεις του οργανικού υδραργύρου απορροφούνται από το γαστρεντερικό σύστημα πιο άμεσα από ότι οι ενώσεις ανόργανου υδραργύρου. Μετά την απορρόφηση εντός του γαστρεντερικού συστήματος, ο οργανικός υδράργυρος κατανέμεται σε όλο το σώμα, έχοντας ωστόσο την τάση να συγκεντρώνεται περισσότερο στον εγκέφαλο και τα νεφρά. Η συνεχής έκθεση σε υδράργυρο μπορεί να προκαλέσει ένα σημαντικό αριθμό ανθρώπινων δυσλειτουργιών. Ο βαθμός της βλάβης, της δυσλειτουργίας, εξαρτάται κυρίως από την χημική του σύσταση και τον χρόνο έκθεσης. Ενώ οι ενώσεις του ανόργανου υδραργύρου θεωρούνται λιγότερο τοξικές απ' ότι οι οργανικές (κυρίως λόγω των δυσκολιών απορρόφησης), ο ανόργανος υδράργυρος που τελικά απορροφάται μπορεί να μετατραπεί εύκολα και φυσιολογικά σε μία οργανική μορφή στο ήπαρ. Η οξεία κατάποση ανόργανων αλάτων υδραργύρου μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικές ανωμαλίες, όπως κοιλιακούς πόνους, εμετούς, και διάρροιες. Επαναλαμβανόμενη και μακρά έκθεση είχε ως αποτέλεσμα σοβαρές διαταραχές στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα, στην γαστρεντερική οδό, στα νεφρά και το ήπαρ. Εφόσον ο ανόργανος υδράργυρος διαπεράσει μέσω της αναπνευστικής οδού στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει ένα εύρος κλινικών επιπλοκών, όπως την διαβρωτική βρογχίτιδα, την πνευμονία, νεφρικές δυσλειτουργίες, την κόπωση, την αϋπνία, την έλλειψη μνήμης, την αψιθυμία, πόνο στο στήθος, εξασθένηση της πνευμονικής λειτουργίας κ.ά. Το όριο που έχουν θεσπίσει τα διάφορα κράτη όσον αφορά την περιεκτικότητα του υδραργύρου στα τρόφιμα είναι 0,5ppm ενώ για το πόσιμο νερό είναι 1-

4ppb και η προτεινόμενη ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη είναι 1,6μg/kg σωματικού βάρους.⁹

1.3.4 Χαλκος (Cu)

Ο χαλκός υπάρχει στη φύση με τη στοιχειώδη του μορφή καθώς και ως συστατικό πολλών διαφορετικών ενώσεων. Η τοξικότερη μορφή χαλκού είναι πιθανά ο δισθενής χαλκός (Cu^{2+}). Απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω των αποβλήτων των στερεών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων των μεταλλείων. Η μέση τιμή στο έδαφος δεν υπερβαίνει τα 10-20 ppm, ενώ τα μεγαλύτερα ποσοστά του είναι συνήθως ενωμένα με μικρού μοριακού βάρους οργανικά συστατικά. Συνεπώς οι μεγαλύτερες ποσότητες του Cu, που βρίσκονται στο έδαφος, διατίθενται με μορφή, που δεν είναι άμεσα διαθέσιμη στα φυτά. Έτσι τα φυτά κάτω από φυσιολογικές συνθήκες παραλαμβάνουν από το έδαφος πολύ μικρές ποσότητες χαλκού. Σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, η συσσώρευσή του στους φυτικούς ιστούς εξαρτάται από το φυτικό είδος. Η πλειοψηφία των ιόντων Cu^{2+} ακινητοποιείται στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών, όταν όμως η συγκέντρωση υπερβεί το όριο αντοχής των παραπάνω οργάνων, τότε τα ιόντα χαλκού μεταφέρονται μέσω του αγωγού ιστού στα φύλλα και ειδικότερα στους χλωροπλάστες.^{13,14} Είναι παρών στον αέρα και το νερό λόγω διαφόρων φυσικών φαινομένων, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, και η μεταδιδόμενη μέσω του ανέμου σκόνη. Οι πηγές πόσιμου νερού μολύνονται από χαλκό λόγω της χρήσης του σε πολλούς διαφορετικούς τύπους υδραυλικών προμηθειών. Η απορρόφηση του χαλκού επιτυγχάνεται μέσω της εξωτερικής επιφανείας των πνευμόνων. Μόλις απορροφηθεί ο χαλκός διανέμεται πρώτα στο ήπαρ, και στη συνέχεια στα νεφρά, στο σπλήνα, στην καρδιά, στους πνεύμονες, στο στομάχι, στα έντερα, στα νύχια και στα μαλλιά. Η οξεία τοξικότητα του χαλκού χαρακτηρίζεται από ταχυκαρδία, διάρροια, εμετό, κοιλιακό πόνο και μεταλλική γεύση στο στόμα. Η χρόνια έκθεση στο χαλκό μπορεί να παράγει πολυάριθμες διαταραχές της συμπεριφοράς. Ο χαλκός είναι ένα ουσιαστικό μέταλλο που διαδραματίζει έναν θεμελιώδη ρόλο στη βιοχημεία του νευρικού συστήματος. Ειδικά για τον ψευδάργυρο και το χαλκό τα πρόσθετα τροφίμων δεν πρέπει να περιέχουν ποσότητα πάνω από 50mg/kg στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.⁸ Το

σώμα ενός ενήλικα ανθρώπου περιέχει 100mg χαλκού με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται στο συκώτι, στον εγκέφαλο στην καρδιά και στα νεφρά.¹

1.3.5 Κασσίτερος (Sn)

Ο κασσίτερος στην πιο κοινή του μορφή είναι ένα λευκό-ασημένιο μέταλλο. Παρουσιάζει ως μέταλλο, χημικές ομοιότητες με τα γειτονικά στοιχεία στο περιοδικό πίνακα, το γερμάνιο και το μόλυβδο και έχει δύο πιθανές οξειδωτικές καταστάσεις Sn^{2+} και ελαφρώς πιο σταθερή Sn^{4+} . Ο κασσίτερος προέρχεται από το ορυκτό κασσερίτης όπου εκεί καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος σαν διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2) και στο υπόλοιπο υπάρχει σαν ένα σύμπλεγμα σουλφιδίων. Στη σύγχρονη εποχή ο κασσίτερος χρησιμοποιείται σε πολλά κράματά του, με πιο αξιοσημείωτο ένα κράμα κασσιτέρου (60% και πάνω) - μολύβδου, που χρησιμοποιείται για «μαλακές συγκολλήσεις». Μια άλλη μεγάλη εφαρμογή του κασσιτέρου, εξαιτίας της αντίστασής του στη διάβρωση, είναι η επιμετάλλωση (επικασσιτερίωση) του χάλυβα. Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής τοξικότητάς του, χρησιμοποιείται συχνά για την κονσερβοποίηση τροφίμων. Άλλες χρήσεις του είναι σε εύτηκτα κράματα και σε οργανοκασσιτερικές ενώσεις, όπως σταθεροποιητικά πρόσθετα πολυμερών. Η συγκέντρωση κασσιτέρου στον οργανισμό διαφέρει ανά περιοχή, ανάλογα με την παρουσία πηγής κασσιτέρου. Η περιεκτικότητα σε φρούτα και λαχανικά εξαρτάται άμεσα από την συγκέντρωση κασσιτέρου στο έδαφος. Ο κασσίτερος δεν έχει καμία επιβεβαιωμένη βιολογική σημασία. Έχει προταθεί ότι μπορεί να συμβάλλει στη δομή των μακρομορίων και στα ενεργά κέντρα των μεταλλοπρωτεϊνών. Ο κασσίτερος και οι ενώσεις του μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και μέσω του δέρματος. Στα τρόφιμα έχει επιβληθεί ανώτατο όριο περιεκτικότητας κασσιτέρου στο Ηνωμένο Βασίλειο 200 mg/kg. Όταν η συγκέντρωση ξεπεράσει αυτό το όριο έχουν παρατηρηθεί προβλήματα γαστρεντερικής φύσεως, αλλά η ανάρρωση είναι ταχεία, συνήθως μία με δύο μέρες. Πιστεύεται ότι οι διαταραχές οφείλονται στην ερεθιστική δράση των διαλυτών ανόργανων ενώσεων του κασσιτέρου. Ο κασσίτερος που επενδύει τις κονσέρβες μπορεί να μεταφερθεί στα τρόφιμα, αυξάνοντας την περιεκτικότητά τους σε αυτό το μέταλλο. Όμως, η δηλητηρίαση από τρόφιμα

είναι πολύ σπάνια. Δεν οξειδώνεται όταν παραμένει ελεύθερος στην ατμόσφαιρα και δεν προσβάλλεται εύκολα από χημικές ουσίες. Γι' αυτό χρησιμοποιείται για την επικάλυψη διάφορων μετάλλων, για να προφυλάσσονται αυτά από την οξείδωση και την καταστροφή.^{9,15}

1.3.6 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο αποτελεί περίπου 1000 ppm (0,1%) της επιφάνειας της γης, άρα είναι το δωδέκατο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνειά της. Το χώμα περιέχει 7 ως 9000 ppm μαγγανίου με μέσο όρο 440 ppm. Συνήθως εμφανίζεται μαζί με το σίδηρο. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως ελεύθερο στοιχείο, το μαγγάνιο είναι μέταλλο και έχει σημαντική βιομηχανική χρήση, όταν είναι σε κράματα, ειδικά στο ανοξείδωτο ατσάλι. Αποτελεί απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών ιχνοστοιχείο, καθώς συμμετέχει σε μία πληθώρα φυσιολογικών διεργασιών¹⁶. Το στοιχείο αυτό προσλαμβάνεται από το έδαφος κυρίως με τη δισθενή του μορφή (Mn^{2+}) και με την ίδια μορφή μεταφέρεται από την ρίζα στο βλαστό. Ενώ η διαθεσιμότητά του αυξάνεται σε όξινα εδάφη, η περίσσεια αυτού του μεταλλικού στοιχείου στο έδαφος θεωρείται υπεύθυνη για τη μείωση της φυτικής παραγωγής σε αρκετές περιπτώσεις¹⁷. Το όριο τοξικότητας αλλά και η αντοχή των φυτών στην περίσσεια αυτού του μετάλλου ποικίλλουν χαρακτηριστικά τόσο ανάμεσα στα είδη όσο και ανάμεσα στο ίδιο είδος. Η συγκέντρωση του Mn είναι συνήθως υψηλότερη στους βλαστούς εν συγκρίσει με το ριζικό σύστημα.¹⁸ Η πιο γνωστή και περισσότερο μελετηθείσα λειτουργία του Mn στα φυτά είναι η συμμετοχή του στη φωτοσυνθετική απελευθέρωση του οξυγόνου. Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο του πόσιμου νερού για το μαγγάνιο είναι τα 50 µg/L.¹

1.3.7 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο είναι ένα μέταλλο με οξειδωτική κατάσταση +2 και ανήκει στην κατηγορία των ιδιαίτερα τοξικών βαρέων μετάλλων. Εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον ψευδάργυρο και το μόλυβδο.⁵ Συσσωρεύεται στο ήπαρ και τους νεφρούς των ζώων και στα οστρακοειδή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως αντιδιαβρωτικό, πάνω σε χάλυβα. Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές μπαταρίες, ηλεκτρονικά εξαρτήματα και πυρηνικούς

αντιδραστήρες. Υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα με τη μορφή σωματιδίων στα οποία το οξείδιο του καδμίου αποτελεί το πιθανότερο συστατικό. Η διατροφή είναι η κύρια πηγή πρόσληψης καδμίου.¹⁹ Παράγεται ως υποπροϊόν κατά τον καθαρισμό του χαλκού, του μολύβδου και κυρίως του ψευδαργύρου. Το κάδμιο μεταφέρεται στα τρόφιμα μέσω του νερού, των μηχανημάτων επεξεργασίας, τα οποία είναι δυνατόν να φέρουν επικαλύψεις από κάδμιο. Καλλιέργειες οι οποίες εφαρμόνται σε ρυπασμένα εδάφη ή αρδρεύονται σε μολυνμένο νερό μπορεί να περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Τα λαχανικά είναι η κύρια πηγή καδμίου τα οποία το παραλαμβάνουν από το έδαφος. Πηγές καδμίου είναι τα χρώματα, τα αντισηπτικά και τα μυκητοκτόνα. Στον άνθρωπο βλάπτει κυρίως τα νεφρά, το ήπαρ και το πάγκρεας, όπου και συσσωρεύεται ύστερα από παρατεταμένη χρήση.⁹ Η ανεκτή δόση την εβδομάδα για ενήλικα βάρους 70 κιλών είναι 0,49mg.⁸ Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο του πόσιμου νερού για το κάδμιο είναι τα 5 µg/L.¹

1.3.8 Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου. Ο ψευδάργυρος απαντάται στα οστρακοειδή και σε πολύ μικρότερο βαθμό στις ζωικές πρωτεΐνες, στα φασόλια, στα καρύδια, στα δημητριακά ολικής αλέσεως, στον πασατέμπο και στους ηλιόσπορους. Οι φυτικές ίνες, που βρίσκονται στο ψωμί ολικής αλέσεως, στα δημητριακά, στα λαχανικά και σε άλλα προϊόντα, βοηθούν στην καλύτερη απορρόφηση του ψευδαργύρου. Παρ' όλο που αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται στο σίδηρο ή το χάλυβα για να προστατεύσει τα μέταλλα από τη διάβρωση, είναι η πιο διαδεδομένη εφαρμογή. Τα απόβλητα προηγούμενων διαδικασιών μεταλλείας αφήνουν στο περιβάλλον σημαντικά ποσά ψευδαργύρου και καδμίου.⁹ Σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι τοξικός για

τα φυτά ²⁰. Οι διαλυτές μορφές του Zn είναι άμεσα διαθέσιμες για τα φυτά, ενώ η πρόσληψή του θεωρείται ότι αποτελεί γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσής του στο έδαφος. Αν και το στοιχείο αυτό χαρακτηρίζεται από μέτρια έως υψηλή κινητικότητα μέσα στο φυτό, συχνά το ριζικό σύστημα περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα από ότι ο βλαστός. Αντίθετα, σε υψηλές συγκεντρώσεις μεταφέρεται από τις ρίζες συσσωρευόμενος στα υπέργεια τμήματα του φυτού¹⁰. Έλλειψη Zn έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση χλωρωτικών φαινομένων, που εντοπίζονται στους μεταξύ των νευρώσεων χώρους του φύλλου. Στα καρποφόρα δέντρα αναστέλλεται η ανάπτυξη των φύλλων, ενώ σχηματίζονται ροζέτες μικρών σκληρών φύλλων στα άκρα των νεαρών βλαστών. Ειδικά για τον ψευδάργυρο και το χαλκό τα πρόσθετα τροφίμων δεν πρέπει να περιέχουν ποσότητα πάνω από 50mg/kg στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης¹.

1.4 Χρώμιο

Είναι γνωστές οι ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI). Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη $\text{Fe(Mg)Cr}_2\text{O}_4$, που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά, όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος). Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον.²¹ Οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του Cr(VI), αυξάνουν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα. Διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων αυξάνουν τα επίπεδα Cr(VI) στα ύδατα (υπόγεια ή/και επίγεια). Βυρσοδεψεία και κλωστοϋφαντουργεία, καθώς και βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων είναι δυνατόν να ρυπάνουν τα ύδατα τόσο με Cr(III) όσο και Cr(VI). Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνουν κυρίως από την εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν

χρώμιο, υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο και ενώσεις του χρωμίου καθώς και από την εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.²²

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών. Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Τα χρωμικά, βασικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα. Όλες οι παραπάνω ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι τοξικότερες. Η Ευρωπαϊκή Ένωση αναγνωρίζοντας την επιβλαβή δράση του Cr(VI), ενέκρινε τον Φεβρουάριο του 2003 την Οδηγία 2002/95/EC, που θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση των εξής 6 εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών: Pb, Cd, Hg, Cr(VI), πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (polybrominated biphenyls, PBBs), πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenyl ether, PBDEs). Η οδηγία αυτή αναφέρεται ως Οδηγία Περιορισμού Επικινδύνων Ουσιών (Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS). Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC₅₀ (LC₅₀: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI)

καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις. Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI). Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων.^{21,23}

1.5 Νικέλιο

Το νικέλιο είναι ένα αργυρόχρωμο, ελατό και όλκιμο μέταλλο, σταθερό στον αέρα, δεν προσβάλλεται από το νερό και γενικά ανθίσταται στη διάβρωση. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες²⁴ και σε σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις.²⁵ Σπουδαιότερα ορυκτά είναι ο νικελίτης, NiAs, ο νικελιοπυρίτης (ή μίλλερίτης), NiS, ο πετλανδίτης, (Ni,Fe)S κ.ά. Ελεύθερο νικέλιο ή (συνηθέστερα) ως κράμα με σίδηρο βρίσκεται σε μετεωρίτες. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 500.000 τόνοι μετάλλου τον χρόνο. Κυριότερες παραγωγικές χώρες: Ρωσία, Νότια Αφρική, ΗΠΑ, Καναδάς. Στην Ελλάδα υπάρχουν πλούσια κοιτάσματα γαρνιερίτη, ενός μικτού πυριτικού άλατος νικελίου και άλλων μετάλλων στη Λάριμνα (Χαλκιδική). Τα 2/3 περίπου του παραγόμενου νικελίου διατίθενται στην παραγωγή νικελιοχάλυβα, με περιεκτικότητα μέχρι και 7% σε νικέλιο. Οι πλούσιοι σε Ni χάλυβες που περιέχουν και Cr αποτελούν τους ανοξειδωτικούς χάλυβες. Μεγάλες ποσότητες Ni χρησιμοποιούνται επίσης για επινικελώσεις σιδηρών σκευών, στην κατασκευή μπαταριών (μπαταρίες Ni-Cd) και ως καταλύτες υδρογονώσεων. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ni σε υδατικά διαλύματα είναι η Ni(II).²⁶ Το νικέλιο είναι ευρέως διαδεδομένο ιχνοστοιχείο που βρίσκεται στο χώμα, στο νερό, στον αέρα και στη βιόσφαιρα. Τα επίπεδα νικελίου στους χερσαίους και υδατινούς οργανισμούς μπορεί να

ποικίλουν σημαντικά.²⁷ Η συνήθης έκθεση των ανθρώπων σε νικέλιο από την ατμόσφαιρα παρατηρείται σε επίπεδα που ποικίλλουν από 5-35ng/m³ σε αστικές και αγροτικές περιοχές. Αυτή η έκθεση οδηγεί στην πρόσληψη 0,1-0,7μg/ημέρα εισπνεόμενου νικελίου. Το πόσιμο νερό συνήθως περιέχει λιγότερα από 10μg νικελίου ανά λίτρο, αλλά περιστασιακά νικέλιο μπορεί να απελευθερωθεί από τις υδραυλικές σωληνώσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης σε περισσότερα από 500 μg νικελίου ανά λίτρο. Η συγκέντρωση νικελίου στα τρόφιμα βρίσκεται συνήθως κάτω από 0,5mg/kg βάρους φρέσκων προϊόντων. Το κακάο, οι κόκκοι σόγιας, ορισμένα αποξηραμένα όσπρια, διάφοροι ξηροί καρποί και το αλεύρι βρώμης περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου. Η μέση πρόσληψη νικελίου από τη διατροφή στις περισσότερες χώρες είναι 100-300 μg/ημέρα. Η απελευθέρωση νικελίου από τα σκεύη της κουζίνας μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην πρόσληψη νικελίου από το στόμα.¹ Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα. Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.²⁸ Είναι τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις από 0,5-1,0 mg/L. Η τοξικότητα μειώνεται σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη.^{1,29}

1.6 Βαρέα μέταλλα στα φυτά.

Βαρέα μέταλλα όπως Cu, Zn έχουν γνωστές λειτουργίες και μικροθρεπτικά οφέλη στα φυτά, άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος δεν χρησιμοποιούνται ως μικρο θρεπτικές ουσίες. Έτσι η παρουσία τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ή) υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται τοξική για αυτά αλλά και για το περιβάλλον. Η

υψηλή συσσώρευση των μετάλλων είναι αποτέλεσμα τόσο της ανάπτυξης, όσο και του μεταβολισμού των φυτών. Αυτές οι φυτοτοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων εξαρτώνται από την συγκέντρωση του μετάλλου, το pH και άλλων παραγόντων του εδάφους.³⁰

1.6.1 Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά.

Φυτά με μεγάλη βιομάζα, όπως το καλαμπόκι, το σιτάρι, ο ηλίανθος, το κριθάρι, το βαμβάκι και τα φασόλια χρησιμοποιήθηκαν σε πολλές έρευνες για την ικανότητα τους να απορροφούν βαρέα μέταλλα. Η ανάπτυξη των φυτών, μειώνεται σημαντικά με την αύξηση των επιπέδων βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Κάτω από την πίεση των βαρέων μετάλλων, η παραγωγή βιομάζας όλων των φυτών μειώνεται. Οι ρίζες των φυτών φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητες στην έκθεση σε βαρέα μέταλλα σε σύγκριση με τα βλαστάρια.³¹ Μετά από 28 ημέρες έκθεσης σε μόλυβδο, τα φυτά ηλίανθου που ποτίζονταν με 25 και 30 ppm ήταν τελείως νεκρά. Ορατά συμπτώματα της τοξικότητας των μετάλλων παρατηρήθηκαν σε συγκέντρωση 20 ppm, τα φυτά είχαν χάσει τον πράσινο χρωματισμό τους, και τα φύλλα άρχισαν να κουλουριάζονται σε αντίθεση με φυτά ελέγχου, στα οποία άρχισαν να σχηματίζονται μπουμπούκια ανθέων.^{30,32}

1.6.2 Επίδραση Χρωμίου στα φυτά.

Οι ενώσεις του χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξικές για τα φυτά και θεωρούνται επιζήμιες για την ανάπτυξη και την εξέλιξη τους. Παρά το γεγονός ότι ορισμένες καλλιέργειες δεν επηρεάζονται από την χαμηλή συγκέντρωση Cr, αυτό είναι τοξικό για τα περισσότερα φυτά. Η πρόσληψη και η συσσώρευση του Cr από διάφορες καλλιέργειες, είναι καλά τεκμηριωμένη. Οι ανεξάρτητοι μηχανισμοί πρόσληψης για το Cr (VI) και Cr (III) έχουν αναφερθεί για παράδειγμα στο κριθάρι. Ωστόσο υπάρχουν και εξαιρέσεις όπου για παράδειγμα διαπιστώνεται πως δεν είναι όλα τα φυτά κατάλληλα και αποτελεσματικά ως προς την φυτοεξαγωγή του χρωμίου όπως το φυτό *Zea mays* (καλαμπόκι).³³ Στις 7 από τις 10 καλλιέργειες φυτών που αναλύθηκαν, περισσότερο Cr συσσωρεύτηκε όταν φυτά αναπτύχθηκαν με Cr (VI) από ό, τι με Cr (III). Παρουσία του Cr στο εξωτερικό περιβάλλον οδηγεί σε αλλαγές στο πρότυπο της ανάπτυξης του φυτού. Η μείωση στην ανάπτυξη των ριζών σε

δέντρα και σε φυτά καλλιέργειας, είναι ένα καλά τεκμηριωμένο φαινόμενο, το οποίο οφείλεται κυρίως στα βαρέα μέταλλα. Αναφέρεται ότι το μήκος της ρίζας επηρεάζεται περισσότερο από το Cr σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα. Είναι σαφές ότι το Cr είναι τοξικό σε διαφορετικούς βαθμούς, στα διαφορετικά στάδια της ανάπτυξης των φυτών. Οι τοξικές ιδιότητες του Cr (VI) προέρχονται από τη δράση του ίδιου ως οξειδωτικός παράγοντας, όπως επίσης και από το σχηματισμό των ελεύθερων ριζών κατά τη διάρκεια της μείωσης του Cr (VI) σε Cr (III) που συμβαίνουν στο εσωτερικό του κυττάρου.³⁴

1.6.3 Επίδραση Νικελίου στα φυτά.

Η πρόσληψη του Ni από τα φυτά πραγματοποιείται κυρίως από τα συστήματα ρίζας μέσω παθητικής διάχυσης και την ενεργό μεταφορά. Η αναλογία της πρόσληψης μεταξύ ενεργητικής και παθητικής μεταφοράς ποικίλλει ανάλογα με το είδος, τη μορφή του Ni και τη συγκέντρωση στο διάλυμα του εδάφους ή των θρεπτικών συστατικών. Η πρόσληψη του Ni από τα φυτά εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις Ni^{2+} , το μεταβολισμό των φυτών, την οξύτητα του εδάφους ή του διαλύματος, την παρουσία άλλων μετάλλων και τη σύνθεση της οργανικής ύλης.³⁵ Πάνω από το 50% του Ni που απορροφάται από τα φυτά συγκρατείται στις ρίζες.³⁶ Η παρουσία Ni στα φυτά δεν είναι τοξική σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά γίνεται τοξική σε υψηλές συγκεντρώσεις. Μεταβολές των παραμέτρων ανάπτυξης σε φυτά που εκτίθενται σε νικέλιο έχουν δείξει ότι χαμηλές συγκεντρώσεις Ni συνήθως οδηγούν σε αύξηση της ανάπτυξης αυτών.³⁷ Η αύξηση του επιπέδου του Ni στο έδαφος μεώνει την ανάπτυξη όλων των φυτών. Οι ρίζες και οι βλαστοί των φυτών που καλλιεργούνται σε υψηλό επίπεδο Ni μειώνονται κατά 47 και 35% αντίστοιχα, σε σύγκριση με φυτά μάρτυρες. Σε γενικές γραμμές, τα βαρέα μέταλλα αναστέλλουν σημαντικά την ανάπτυξη των ριζών και αυτό ισχύει και στην περίπτωση του Ni. Το νικέλιο σε επαρκώς υψηλά επίπεδα μπορεί να είναι τοξικό για τα φυτά. Η περίσσεια αυτού μπορεί να επηρεάσει τη φυσιολογική/βιοχημική διαδικασία των φυτών όπως τη μείωση του περιεχομένου των φύλλων σε χλωροφύλλη και των φύλλων φωτοσυνθετικά³¹. Η χρήση φυτών, όπως το φασόλι με προσθήκη 0, 20, 40 και 60 mg/L του Ni δεν παρουσίασαν συμπτώματα τοξικότητας. Ωστόσο, τα φυτά του φασολιού που έλαβαν 100 mg/L του Ni έδειξαν οπτικά συμπτώματα

τοξικότητας κυρίως στα φύλλα (χλώρωση). Τα συμπτώματα τοξικότητας παρατηρήθηκαν 24 ώρες μετά την εφαρμογή Ni. Η τοξικότητα του Ni μπορεί να αποδοθεί επίσης και σε οξειδωτικό στρες των κυττάρων. Υπό συνθήκες στρες, συμπεριλαμβανομένης της έκθεσης σε υπερβολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, υπάρχει ανισορροπία και η απομάκρυνση του οξυγόνου³⁸. Υπερβολική συσσώρευση νικελίου οδηγεί σε σημαντικές αυξήσεις στη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου, ανιόντων υπεροξειδίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου.^{39,40}

1.7 Ρύπανση από βαρέα μέταλλα.

Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης, όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα, από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες δράσεις τους είναι και καρκινογόνες. Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών.⁴

Πίνακας 1.1: Όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα. ⁴¹

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35x10 ³	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Mn	0.002
Sr	8.10	Co	2.7x10 ⁻⁴
Li	0.18	Cd	1.1x10 ⁻⁴
Al	0.01	Cr	5x10 ⁻⁵
Fe	0.01	Hg	3x10 ⁻⁵
Zn	0.01	Pb	3x10 ⁻⁵
Ni	0.0054		

Πίνακας 1.2: Οι βιομηχανικές πηγές απόθεσης των μετάλλων στο περιβάλλον. ⁴¹

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Καβάλιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξειδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνια, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διαξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξότμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υδράργυρος: οργανικός	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο, εντομοκτόνα
Υδράργυρος: ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί /χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται σε σημαντικό βαθμό η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα γεωργικά και κτηνοτροφικά προϊόντα και μάλιστα χωρίς κάποια ιδιαίτερη μείωση, σε αντίθεση με άλλες τοξικές οργανικές ενώσεις. Αφού αυτά τα προϊόντα αποτελούν το βασικότερο κρίκο στην τροφική αλυσίδα, η είσοδος των βαρέων μετάλλων στα αγροτικά οικοσυστήματα θεωρείται, θεμελιώδους σημασίας, καθώς η επιβάρυνση της υγείας του καταναλωτή είναι ιδιαίτερα σημαντική.

1.8 Επιπτώσεις στη δημόσια υγεία από την κατανάλωση τροφίμων με βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα στα τρόφιμα διακρίνονται σε απαραίτητα ιχνοστοιχεία και τοξικούς ρυπαντές. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται οι τροφικές δηλητηριάσεις οι οποίες προκαλούνται από τη μόλυνση των τροφών με βαρέα μέταλλα όπως αναπτύχθηκε και παραπάνω για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Η πρόσληψη τοξικής δόσης ενώσεων βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσει από ήπια (πονοκεφάλους, δυσκοιλιότητα, κράμπες), έως σοβαρά συμπτώματα (στείρωση, βλάβες εγκεφάλου ή και θάνατο).

1.8.1 Γενικά

Η επίδραση της παρουσίας των μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν η μορφή που εμφανίζονται τα μέταλλα τους επιτρέπει να λαμβάνονται από τα φυτά ή τα ζώα. Για παράδειγμα ο μόλυβδος, μπορεί να προσροφηθεί έντονα επάνω σε μόρια ιζημάτων και επομένως κατά ένα μεγάλο μέρος, είναι μη διαθέσιμος. Ενώ τα ιόντα καδμίου μπορούν να απορροφηθούν άμεσα από το νερό. Ο υδράργυρος είναι έντονα δεσμευμένος σε ιζήματα και στο οργανικό υλικό, αλλά οι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να μετασχηματίζουν τον ανόργανο υδράργυρο σε μεθυλικό υδράργυρο, ο οποίος λαμβάνεται εύκολα από τους υδρόβιους και τους επίγειους οργανισμούς. Τοξικές ενώσεις, είναι οι ενώσεις που πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις και σε συγκεκριμένες φυσικοχημικές συνθήκες (π.χ. pH, παρουσία άλλων ουσιών) προκαλούν: μόνιμη αναστολή φυσιολογικών βιολογικών λειτουργιών ή παρέκκλιση από τη φυσιολογική βιολογική λειτουργία με τρόπο ώστε να επέλθει μη αναστρέψιμη βλάβη. Τα μέταλλα σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις δεν αποικοδομούνται και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα στη μορφή των κατιόντων τους όπως και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες άνθρακα. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα δίδεται ως εξής: $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > As^{3+} > Cr^{3+} > Sn^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού. Η τοξικότητα των μετάλλων γενικά εμπίπτει σε τρεις κατηγορίες : σε εκείνα που παρεμποδίζουν

τη φυσιολογική λειτουργία βασικών μακρομορίων όπως πρωτεΐνες, ένζυμα, σε εκείνα που εκτοπίζουν το ιόν του μετάλλου στα βιομόρια και σε εκείνα που τροποποιούν τη στερεοδομή των βιομορίων, η οποία είναι σημαντική για τη λειτουργία τους. Πολλά μέταλλα υποβάλλονται σε έναν χημικό μετασχηματισμό στον οργανισμό, που μπορεί μερικές φορές να τα καταστήσει λιγότερο τοξικά, αλλά σε άλλες περιπτώσεις, μπορούν να αυξήσουν την επιβλαβή δυνατότητα τους. Η σημαντικότερη διαδικασία για μια τέτοια βιολογική μεταβολή είναι ο σχηματισμός των αδρανών συγκροτημάτων και η διάσπαση ή αποικοδόμηση των δεσμών άνθρακα (μεθυλίωση/διμεθυλίωση). Η μεθυλίωση, δηλαδή η δημιουργία δεσμών άνθρακα, μειώνει την τοξικότητα του αρσενικού και του σεληνίου επειδή επιτρέπει σε ένα ζώο να εκκρίνει το μέταλλο. Για τον υδράργυρο αυξάνει την τοξικότητα, δεδομένου ότι ο μεθυλικός υδράργυρος είναι τοξικότερος από τις ανόργανες μορφές του.¹

1.8.2 Τοξικότητα Χρωμίου

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες ιοντικές καταστάσεις (από -4 έως +6) στη φύση παρουσιάζεται μόνο στις οξειδωτικές καταστάσεις Cr^{3+} και Cr^{6+} . Ουσιαστικά μόνο το εξασθενές είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ενώ για το τρισθενές δεν υπάρχουν ιδιαίτερες ενδείξεις για την τοξικότητα του¹. Μικρές δόσεις εξασθενούς χρωμίου προξενούν ερεθισμούς στους γαστρεντερικούς βλεννογόνους υμένες. Υψηλές προσλήψεις προκαλούν βλάβες στο συκώτι, νεφρίτιδα, ακόμη και θάνατο. Ενοχοποιείται για καρκινογένεσεις του πεπτικού συστήματος και του προστάτη, ιδιαίτερα σε ανθρώπους που εργάζονται σε βιομηχανίες, όπου γίνεται χρήση ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου. Έχει διαπιστωθεί ότι το εξασθενές χρώμιο απορροφάται πλήρως και ταχύτατα μέσω του δέρματος, δημιουργώντας χρόνιες δερματίτιδες και αλλεργίες. Η εισπνεόμενη σκόνη χρωμίου προσβάλλει το αναπνευστικό σύστημα δημιουργώντας χρόνιες βρογχίτιδες, βρογχικό άσθμα, ακόμη και καρκίνο των πνευμόνων. Το μεγαλύτερο ποσοστό της καθημερινής πρόσληψης χρωμίου, η οποία ανάλογα με την περιοχή κυμαίνεται μεταξύ 50-200μg/ημέρα, προσλαμβάνεται με το φαγητό και απαντά με την τρισθενή μορφή. Αυτές οι τιμές δεν προκαλούν τοξικότητα και συμπίπτουν με τις υπολογιζόμενες ανάγκες του ανθρώπου σε χρώμιο. Περίπου το 0,5-3% της συνολικής πρόσληψης του τρισθενούς

χρωμίου απορροφάται από το σώμα. Για το εξασθενές χρώμιο η απορρόφηση είναι περίπου 3-6% της συνολικής πρόσληψης. Στον άνθρωπο η θανατηφόρα δόση, λαμβανόμενη από το στόμα, είναι 50-70mg χρωμικών αλάτων ανά kg σωματικού βάρους.^{10,15}

1.8.3 Τοξικότητα Νικελίου

Σχετικά με τις επιπτώσεις του νικελίου στην ανθρώπινη υγεία, το καρβονυλικό νικέλιο αποτελεί την οξεία τοξική ένωση του νικελίου. Τα αποτελέσματα από την οξεία δηλητηρίαση με καρβονυλικό νικέλιο περιλαμβάνουν πονοκέφαλο, ίλιγγο, ναυτία, εμετό, αϋπνία, ερεθιστικότητα, ακολουθούμενα από συμπτώματα στους πνεύμονες. Οι παθολογικές πνευμονικές βλάβες περιλαμβάνουν αιμοραγία, οίδημα και κυτταρική διαταραχή. Το συκώτι, οι νεφροί, οι επινεφρίδιοι αδένες, η σπλήνα και ο εγκέφαλος επηρεάζονται επίσης. Χρόνιες επιπτώσεις, όπως η ρινίτιδα, η ιγμορίτιδα, οι διατρήσεις ρινικής μεμβράνης και το άσθμα, έχουν αναφερθεί σε εργάτες που ασχολούνται με το συγκεκριμένο μέταλλο. Επίσης, έχει αναφερθεί ίνωση στους πνεύμονες εργατών που εισέπνεαν σκόνη νικελίου. Ερεθιστικότητα από την επαφή με το νικέλιο αναφέρεται συχνά τόσο στο γενικό πληθυσμό όσο και σε εργάτες που εκτίθενται σε ευδιάλυτες ενώσεις νικελίου¹. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή των Οινοφύτων⁴² αποδείχθηκε στατιστικά σημαντική αύξηση καρκίνων του ήπατος. Ένα ποσοστό ανθρώπων (υπολογίζεται σε περίπου 15% των γυναικών και στο οποίο συχνά δεν γίνεται διάγνωση) έχει ευαισθησία στο νικέλιο και αναπτύσσει έκζεμα στα χέρια μέσω κατάποσης ή δερματικής επαφής με άλατα νικελίου (π.χ. μαχαιροπήρουνα, ιατρικά επιθέματα, σκουλαρίκια). Κατάποση ακόμη και μικρών ποσοτήτων νικελίου, έως και 500 μg/ημέρα (περίπου 8 μg/kg ανθρώπινου βάρους/ημέρα) έχει αναφερθεί ότι μπορεί να προκαλέσει έκζεμα. Η συνήθης έκθεση των ανθρώπων σε νικέλιο από την ατμόσφαιρα παρατηρείται σε επίπεδα που ποικίλλουν από 5-35 ng/m³ σε αστικές και αγροτικές περιοχές. Αυτή η έκθεση οδηγεί σε πρόσληψη 0,1-0,7μg/ημέρα εισπνεόμενου νικελίου. Το πόσιμο νερό συνήθως περιέχει λιγότερο από 10μg ανά λίτρο, αλλά περιστασιακά νικέλιο μπορεί να απελευθερωθεί από τις υδραυλικές σωληνώσεις, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης σε περισσότερα από 500μg νικελίου ανά λίτρο. Η ημερήσια πρόσληψη νικελίου μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, λόγω των

διαφορετικών συνηθειών και να εκτείνεται μεταξύ 100-800μg/ημέρα. Η μέση πρόσληψη νικελίου από τη διατροφή στις περισσότερες χώρες είναι 100-300 μg/ημέρα.^{9,10}

1.9 Τοξικότητα και Νομοθεσία

Εάν για έναν οργανισμό η λήψη ενός μετάλλου είναι μεγαλύτερη από τη δυνατότητά του να το αποβάλλει, τότε θα συσσωρευτεί σε τοξικά επίπεδα. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων διακρίνεται σε οξείας μορφής, όταν γίνεται εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων σε μικρό χρονικό διάστημα, και χρόνιας μορφής που προκαλείται από την συνεχή συσσώρευση μικροποσοτήτων σε μεγάλο χρονικό διάστημα. Ανάλογα και οι επιπτώσεις τους μπορούν να διακριθούν σε: Ακαριαίες θανάσιμες επιπτώσεις (Acute lethal effects). Ειδικότερα όταν στο σημείο που παρουσιάστηκε διαρροή, προκαλούνται ακαριαίοι θάνατοι διαφόρων οργανισμών, και σε Καθυστερημένες θανάσιμες επιπτώσεις (Delayed lethal effects) όταν συμβαίνουν θάνατοι οργανισμών μετά από μερικές ώρες ή και βδομάδες. Πρέπει να τονιστεί ότι ο θάνατος παρόλο που είναι η πιο δυσμενής και ακραία επίπτωση δεν είναι η μόνη βέβαιη. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών περιλαμβάνουν πληθώρα γενικών και ειδικών συμπτωμάτων όπως: μεταβολές στο σωματικό βάρος ή το βάρος οργάνων και ιστού, μεταβολές στην κλινική χημεία, στην ανάλυση ούρων, στις αιματολογικές παραμέτρους, διαταραχές του νευρικού ή ενδοκρινικού ή ανοσοποιητικού συστήματος, διαταραχές διαφόρων οργάνων και ιστών εν γένει, των οποίων οι παθολογικές μεταβολές προκύπτουν από την μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέτασή τους κτλ. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι επιπτώσεις διακρίνονται σε: Υποθανατηφόρες επιπτώσεις (sublethal effects) όταν επιδρούν στις λειτουργίες των ζωντανών οργανισμών και σε Κυτταρικές αλλοιώσεις (καρκινογένεση) και βαθμιαίες μεταλλάξεις όταν επιδρούν στον κύκλο αναπαραγωγής⁴³. Τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρεύονται στα διάφορα όργανα. Η συσσώρευση μπορεί να συνεχιστεί σε όλη τη ζωή του οργανισμού και είναι η σημαντικότερη αιτία της χρόνιας τοξικότητας. Συσσωρεύονται στους πρωτεϊνικούς ιστούς και στα οστά¹. Προκειμένου να υπολογιστεί η έκθεση των καταναλωτών σε επικίνδυνα στοιχεία και ουσίες όπως και ο αντίστοιχος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, χρησιμοποιούνται οι δείκτες: Αποδεκτή

Ημερήσια Πρόσληψη (Acceptable Daily Intake, ADI), Δόση Αναφοράς Τοξικότητας (Reference Dose, RfD), Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, PMTDI), Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Recommended Dietary Allowance, RDA), Εκτιμώμενη Ασφαλής και Επαρκής Ημερήσια Διατροφική Πρόσληψη (Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake, ESADDI), Επίπεδο Μη Εμφανιζόμενης Δυσμενούς Επίδρασης (No Observable Adverse Effect Level, NOAEL) (επίπεδο συγκέντρωσης της τοξικής ουσίας στην οποία όταν εκτεθεί ο οργανισμός δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του. Εκφράζεται σε mg τοξικής ουσίας/ kg σωματικού βάρους του πειραματόζωου), LC₅₀ (Lethal Concentration), είναι εκείνη η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση της τοξικής ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που εκτίθενται στην τοξική ουσία, εντός 24ωρών. Εκφράζεται σε μονάδες συγκέντρωσης (mg/lit ή mg/kg) της τοξικής ουσίας στο διαλύτη της. Όταν τα ζώα εκτίθενται σε χημικές ουσίες μέσω του αέρα που αναπνέουν ή του νερού που διαβιώνουν η δόση που λαμβάνουν δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί ως δόση από το στόμα ή συγκέντρωση στην τροφή. Επομένως η τοξικότητα εκφράζεται ως LC₅₀: συγκέντρωση ουσίας στο νερό ή αέρα. Έτσι λοιπόν, οι δείκτες αυτοί, αναφέρονται στους διάφορους Διεθνείς Οργανισμούς, όπως Food and Agriculture Organisation/World Health Organisation (FAO/WHO), United States National Research Council (NRC), United States Environmental Protection Agency (US EPA) κ.λπ.⁴². Η αξιολόγηση του κινδύνου των θρεπτικών ουσιών (κυρίως μικροθρεπτικών) ακολουθεί τις γενικές αρχές αξιολόγησης κινδύνου με περιορισμό ότι το παραγόμενο Ανώτερο Ανεκτό Επίπεδο εισαγωγής (UL= Upper Level intake) που «θεωρείται απίθανο να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία όλων σχεδόν των ατόμων ενός γενικού πληθυσμού», δεν πρέπει να είναι χαμηλότερο από το επίπεδο Ημερήσιων Συνιστώμενων Προσλήψεων (RDA). Η νομοθεσία που ορίζει τα Μέγιστα Επιτρεπτά Επίπεδα (Maximum Residue Limits, MRLs) κάποιων βαρέων μετάλλων είναι ο ΕΚ 1881/2006. Στον κανονισμό αυτό παρουσιάζονται τα MRLs (μg/kg νωπού ιστού) μόνο για τα εξής στοιχεία: Sn, Cd, Hg και Pb σε διάφορα τρόφιμα. Για τα υπόλοιπα μέταλλα, όπως το νικέλιο και το χρώμιο, δεν υπάρχει ακόμα συγκεκριμένη νομοθεσία που να καθορίζει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια γι'αυτά, παρά της

αναγνωρισμένης τοξικότητάς τους. Συνεπώς, είναι εμφανές το νομικό κενό το οποίο υπάρχει στη νομοθεσία των τροφίμων. Για παράδειγμα, τόσο το νικέλιο όσο και το χρώμιο είναι μέταλλα αναγνωρισμένης τοξικότητας με χαμηλά όρια στο πόσιμο νερό, αλλά στα τρόφιμα δεν έχουν θεσπιστεί όρια.¹ Για τους ανθρώπους θεωρείται, ως Εκτιμώμενη Κατάλληλη Δόση (Estimated Appropriate Intake, EAI) νικελίου, η ποσότητα 25-30 $\mu\text{g}/\text{άτομο}/\text{d}$ από το German Society of Nutrition (Deutsche Gesellschaft für Ernährung, DGE), το Austrian Society of Nutrition (Österreichische Gesellschaft für Ernährung, ÖGE), το Swiss Society of Nutrition Research (Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung, SGE), και το Swiss Organization of Nutrition (Schweizerische Vereinigung für Ernährung, SVE. Επίσης, για το νικέλιο έχει προταθεί, ως Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, PMTDI) - δηλαδή η μέγιστη ποσότητα ουσίας για την οποία θεωρείται ότι δεν υπάρχει συσσώρευση στον ανθρώπινο οργανισμό - από το US Food and Nutrition Board (FNB) και το US Institute of Medicine (IOM) τα 200 $\mu\text{g}/\text{d}$ για παιδιά 1-3 ετών και τα 300 $\mu\text{g}/\text{d}$ για παιδιά 4-8 ετών. Στον Καναδά, η Αποδεκτή Ημερήσια Πρόσληψη (ADI) - δηλαδή η μέγιστη ποσότητα μίας ουσίας που μπορεί να λαμβάνει ένας άνθρωπος εφ'όρου ζωής χωρίς να διατρέχει κανένα εκτιμώσιμο κίνδυνο η υγεία του - για το Ni θεωρείται το εύρος 4,4-5,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και 22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ βάρους σώματος για ηλικίες <12 ετών και >12 ετών, αντίστοιχα¹⁷⁴. Στις ΗΠΑ, η Δόση Αναφοράς Τοξικότητας (RfD) (ισοδύναμο του ADI) για το Ni θεωρείται το 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ βάρους σώματος για ενήλικες¹⁷⁵, ή 1.400 $\mu\text{g}/\text{d}$ για ένα άτομο 70 kg. Η Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (RDA) για το Cr - δηλαδή η ποσότητα στοιχείου που θεωρείται ικανή να καλύψει τις γνωστές διατροφικές ανάγκες ενός ατόμου χωρίς να παρατηρηθεί πρόβλημα υγείας από έλλειψη του στοιχείου - για ένα άτομο βάρους 70 kg, είναι 50-200 Cr $\mu\text{g}/\text{d}$ ¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ ενώ το Επίπεδο Μη Εμφανιζόμενης Δυσμενούς Επίδρασης (No Observable Adverse Effect Level, NOAEL) είναι 1,5 mg/kg βάρους σώματος ατόμου/d¹⁷⁹. Η Committee on the Medical Aspects of Food and Nutrition Policy (COMA) του Ηνωμένου Βασιλείου έχει θέσει ως RDA για το τρισθενές χρώμιο τιμή >25 $\mu\text{g}/\text{d}$ για ενήλικες και μεταξύ 0,1 και 1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ για παιδιά και εφήβους¹⁸⁰. Το COMA, επίσης προτείνει ως NOAEL 1.000 – 2.000 mg/d τρισθενούς χρωμίου για ένα άτομο βάρους 70 kg. Η Εκτιμώμενη Ασφαλής και Επαρκής Ημερήσια

Διατροφική Πρόσληψη (ESADDI) για το τρισθενές χρώμιο, σύμφωνα με το US National Research Council (NRC) είναι 50-200 $\mu\text{g}/\text{d}$ για ενήλικες και 10-40 $\mu\text{g}/\text{d}$ για βρέφη 0 – 0,5 ετών. Παράλληλα, το ισχύον σύμφωνα με το US EPA Επίπεδο Μη Εμφανιζόμενης Δυσμενούς Επίδρασης (No Observable Adverse Effect Level, NOAEL) για κατάποση Cr(VI) είναι 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ βάρους σώματος ατόμου/d¹⁸¹⁴².

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΣΩΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΜΕΣΣΑΠΙΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Η λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού και το περιβαλλοντικό πρόβλημα αυτής, ήταν στο επίκεντρο του διεθνούς ενδιαφέροντος για σχεδόν δεκαπέντε χρόνια, λόγω της μοναδικής φύσης της περιβαλλοντικής ζημιάς που έχει εμφανιστεί στην περιοχή για περισσότερα από σαράντα χρόνια. Η περιοχή της μέσης και κάτω του ποταμού, φτάνει κοντά στην πόλη των Οиноφύτων, μια ανεπίσημη Βιομηχανική Ζώνη η οποία ιδρύθηκε το 1969, και την ίδια στιγμή ο Ασωπός ποταμός ανακηρύχθηκε ως δέκτης λυμάτων, και παρέμεινε έτσι μέχρι το Μάιο του 2010, όταν η προκύπτουσα κατάσταση χαρακτηρίστηκε ως «περιβαλλοντική κρίση» και ελήφθησαν τα κατάλληλα νομοθετικά μέτρα από την ελληνική κυβέρνηση. Η υπόγεια διάθεση ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων, η ανεξέλεγκτη ροή ιλύος, η διάθεση στερεών αποβλήτων και οι μη φιλτραρισμένες εκπομπές αερίων, είναι μερικά παραδείγματα των διαφόρων τρόπων ρύπανσης. Τα υπόγεια ύδατα της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού, έχουν χάσει κάθε δυνατότητα στο να παρέχουν τις κατάλληλες υπηρεσίες για τις ανθρώπινες ανάγκες και το οικοσύστημα έχει υποστεί ολική απώλεια της αξίας του ⁴⁴.

2.2 Ιστορική Αναδρομή (βιομηχανική αναδρομή)

Το πρώτο σπέρμα τη Βιομηχανικής Ζώνης στην περιοχή δημιουργήθηκε τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο η βιομηχανική περιοχή Οиноφύτων-Σχηματαρίου δεν δημιουργήθηκε στη βάση ενός σχεδίου δημιουργίας οργανωμένης βιομηχανικής περιοχής με κατάλληλες υποδομές. Οι ισχυρές απαγορεύσεις στην Αττική και τα υφιστάμενα αναπτυξιακά κίνητρα εκτός Αττικής, ώθησαν πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή αυτή, που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την Αθήνα και το λιμάνι του Πειραιά και σε άμεση γειτνίαση με τον κεντρικό οδικό άξονα της χώρας. Η έλλειψη υποδομών επισκιάστηκε από τα παραπάνω ισχυρά κίνητρα. Η ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή του ποταμού Ασωπού

είχε ως συνέπεια την δημιουργία ρυπογόνων εστιών, μη καταγεγραμμένων, και την παραγωγή σημαντικού ρυπαντικού φορτίου που διοχετευόταν στους φυσικούς αποδέκτες της περιοχής, δηλαδή τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, τα επιφανειακά ύδατα και τελικά την πλησιέστερη θαλάσσια περιοχή μεταξύ Αυλίδας και Ωρωπού, μέσω γεωτρήσεων και φρεατίων. Στην ευρύτερη περιοχή Οиноφύτων-Σχηματαρίου δραστηριοποιούνται σήμερα περίπου 700 μονάδες του μεταποιητικού κλάδου. Στις 500 από αυτές, από την παραγωγική διαδικασία δημιουργούνται υγρά απόβλητα και στις 50 από αυτές τα απόβλητα περιέχουν τοξικές ουσίες και ιδιαίτερα εξασθενές χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο προκύπτει από την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών, κυρίως αλουμινίου ⁴⁵. Η γη κοντά στις περιοχές Ωρωπός, Σκάλα Ωρωπού, Νέα Παλάτια, Ασπροχώρι, Μαρκόπουλο, Κάλαμος και Αγ. Απόστολοι χαρακτηρίζεται από εντατικές γεωργικές δραστηριότητες, κυρίως αμπέλια, λαχανικά και ελιές. Στο παρελθόν, η λεκάνη Ωρωπός-Κάλαμος ήταν ένας από τους πιο σημαντικούς τομείς λιγνίτη που υπήρχαν στην Ελλάδα ⁴⁶.

2.3 Χαρακτηριστικά περιοχής.

2.3.1 Τοποθεσία – Γεωλογία

Ο Ασωπός ποταμός βρίσκεται στην περιοχή της Βοιωτίας στην Κεντρική Ελλάδα (Εικόνα 2.1) και ρέει από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Διασχίζει το Νομό Βοιωτίας, ρέει από τους οικισμούς των Οινόφυτων και του Αγίου Θωμά, εισέρχεται στην περιοχή της Αττικής και τέλος, συναντά τη θάλασσα κοντά στον Ωρωπό και στο Χαλκούτσι όπου εκβάλλει στο Νότιο Ευβοϊκό κόλπο ^{44,47}. Έχει συνολικό μήκος 75 χιλιόμετρα και στην περιοχή βρίσκονται επτά δήμοι (Συκάμινο, Ωρωπός, Σχηματάρι, Οινόφυτα, Τανάγρα, Αυλώνα, και Θήβα). Με πληθυσμό περίπου 200.000 πολιτών που κατοικούν στην ευρύτερη περιοχή του ποταμού, αποτελεί τη μεγαλύτερη βιομηχανική περιοχή στην Ελλάδα, που βρίσκεται μόλις 60 χιλιόμετρα βόρεια της Αθήνας ⁴⁸.



Εικόνα 2.1 : Θέση του Ασωπού ποταμού σε σχέση με την Αθήνα

2.3.2 Κλίμα

Στην περιοχή η μέση μέγιστη θερμοκρασία είναι 31,9 °C τον Ιούλιο και η μέση ελάχιστη είναι 3,2°C τον Ιανουάριο. Η σχετική υγρασία κυμαίνεται μεταξύ 47,5% το καλοκαίρι (Ιούλιος) και 77,5% το χειμώνα (Δεκέμβριος). Η διάρκεια της ξηρής περιόδου είναι 6 μήνες (από Απρίλιο έως Οκτώβριο). Το 95% της ταχύτητας του ανέμου είναι μεταξύ 0 και 4 μποφόρ, ενώ ισχυροί άνεμοι πάνω από 7 μποφόρ δεν υπάρχουν ⁴⁹.

2.3.3 Πληθυσμός

Οι επτά δήμοι που βρίσκονται εντός της ευρείας περιοχής του Ασωπού, έχουν συνολικό πληθυσμό 200.000 κατοίκους, ο οποίος αυξάνει κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, λόγω του τουρισμού (κυρίως στον Ωρωπό) ⁴⁸. Τη δεκαετία 1961-1971 ο πληθυσμός της περιοχής αυξήθηκε κατά 3,6%, ενώ στο διάστημα μεταξύ 1971-1981 υπήρξε αύξηση 113% και 42,9% κατά τη διάρκεια του 1981-1991. Την επόμενη δεκαετία η αύξηση συνεχίστηκε, γύρω στο 19,21%. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη την αύξηση του πληθυσμού, η περιοχή παρουσίασε συνεχή βιομηχανική, επαγγελματική και οικιστική ανάπτυξη ⁴⁹.

2.3.4 Χρήση –εκμετάλλευση περιοχής

Η περιοχή του Ασωπού, αρχικά ανήκε στις αγροτικές περιοχές ⁵⁰. Το ευνοϊκό κλίμα όπως αναφέρθηκε συμβάλλει στην αποτελεσματικότητα των γεωργικών καλλιεργειών, με σκοπό τα γεωργικά προϊόντα να φθάνουν στην πρωτεύουσα με μειωμένο κίνδυνο και μειωμένο κόστος μεταφοράς, που ταυτόχρονα

σημαίνει χαμηλές τιμές τόσο για τους καταναλωτές όσο και για τους εμπόρους. Η ευρύτερη περιοχή του Ασωπού χαρακτηρίζεται από εντατικές γεωργικές δραστηριότητες, κυρίως αμπέλια, λαχανικά και ελιές. Τα προϊόντα κατηγοριοποιούνται κυρίως σε σιτηρά (σκληρό σιτάρι), βρώμη, βαμβάκι και ορισμένες κατηγορίες κτηνοτροφικών φυτών (κριθάρι για σανό) και σε όλα τα είδη των λαχανικών (κυρίως το σέλινο, τα καρότα, τις πατάτες - κρεμμύδια) σε ποσοστό 6,6%. Σε γενικές γραμμές η ανάπτυξη της γεωργίας, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του εισοδήματος των αγροτών.. Η κτηνοτροφία αποτελείται κυρίως από βοοειδή, χοίρους και πουλερικά. Ο κλάδος της αλιείας δεν είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένος, δεδομένου ότι προμηθεύει με τα προϊόντα της μόνο την τοπική αγορά. Είναι βασικό το ότι οι παραπάνω τομείς εξυπηρετούν κυρίως τις απαιτήσεις των τροφίμων της Αθήνας ⁴⁹. Η βιομηχανική περιοχή έχει μεγαλώσει με τυχαίο τρόπο, χωρίς οι ελληνικές αρχές να εισάγουν μέτρα περιφερειακής ανάπτυξης. Οι βιομηχανίες είναι κυρίως: κλωστοϋφαντουργίας, επεξεργασίας μετάλλων, χημικών, τροφίμων, λιπασμάτων, χρωμάτων, και φαρμακευτικές ⁴⁴. Πάνω από 18.000 άνθρωποι εργάζονται στη βιομηχανική περιοχή ⁴⁹.

2.3.5 Ρύπανση της περιοχής

Οι σημειακές πηγές ρύπανσης της περιοχής οφείλονται κυρίως στην ανεξέλεγκτη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων, αλλά και αστικών λυμάτων, σε επιφανειακούς και υπόγειους αποδέκτες. Η κύρια πηγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων της ευρύτερης του Ασωπού περιοχής, θεωρείται η βιομηχανική δραστηριότητα, που αναπτύχθηκε στην περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου περιστασιακά, άναρχα και χωρίς παραγωγικές υποδομές και υποδομές προστασίας του περιβάλλοντος ⁵¹. Οι διάχυτες πηγές ρύπανσης και επιφανειακές απορροές προέρχονται από την έντονη αγροτική δραστηριότητα που περιλαμβάνει αροτραίες και δενδρώδεις καλλιέργειες. Έτσι, αναμένεται να προκαλείται ρύπανση του ποταμού Ασωπού από την επιφανειακή απορροή των νερών στις καλλιεργούμενες εκτάσεις ⁴⁵. Τέλος υπάρχουν και φυσικές πηγές ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή (σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οφιόλιθοι), οι οποίες βέβαια περιορίζονται εκτός της στενής περιοχής της λεκάνης του Ασωπού⁵¹.

2.4 Ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Η ύπαρξη του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό των περιοχών γύρω από τον ποταμό Ασωπό ανακαλύφθηκε τα τελευταία χρόνια και απασχολεί ακόμα και σήμερα τους πολίτες και την πολιτεία. Το πόσιμο νερό του Δήμου Οινοφύτων, έως και το 2009, προερχόταν από υπόγειες γεωτρήσεις της περιοχής οι οποίες ανακαλύφθηκε ότι είχαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, σε πολλές περιπτώσεις πολύ μεγαλύτερες από το όριο των 50 $\mu\text{g/L}$. Πολλές από τις βιομηχανίες και βιοτεχνίες της περιοχής Οινοφύτων αλλά και της ευρύτερης περιοχής Τανάγρας και Σχηματαρίου είναι διάσπαρτες μέσα στους αγρούς, πολλοί από τους οποίους αρδεύονται και για παραγωγή λαχανικών-βολβών (π.χ. καρότα, κρεμμύδια και πατάτες) όπως και οι περιοχές της λεκάνης της Θήβας και της Μεσσαπίας, Εύβοιας. Πολλοί βολβοί - αν όχι οι περισσότεροι - που διακινούνται σήμερα στα super market προέρχονται από τις παραπάνω περιοχές.^{1,52} Η παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε υπόγεια νερά της λεκάνης του Ασωπού ποταμού, σε βάθη μεγαλύτερα των 200 μέτρων αποδόθηκε στην κατεύθυνση έγχυσης βιομηχανικών υγρών αποβλήτων πλούσιων σε εξασθενές χρώμιο (στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα) και όχι σε τυχόν αντίδραση μεταξύ του υπόγειου νερού και των πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο ⁵³.



Εικόνα 2.2: Ο Ασωπός ποταμός και η απεικόνιση της μόλυνσης.

2.4.1 Έρευνες και μελέτες που αφορούν στο πρόβλημα του Ασωπού

Αρκετές είναι οι μελέτες οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν στα επίπεδα κινδύνου που παρουσιάζονται σε τρόφιμα⁵⁴ και κυρίως σε καλλιεργούμενα λαχανικά όπως καρότα, κρεμμύδια και πατάτες που καλλιεργούνται σε βιομηχανικές περιοχές, σε μολυσμένα εδάφη και ακόμη και από την τοπική αγορά⁵⁵. Η παρουσία των στοιχείων κινδύνου όπως τα βαρέα μέταλλα δεν επηρεάζει μόνο τις θρεπτικές αξίες των λαχανικών, αλλά έχει και αρνητικές συνέπειες για τους ανθρώπους που καταναλώνουν αυτά τα τρόφιμα ειδικά αν αυτά παράγονται υπόγεια σε μολυσμένες περιοχές όπως η περιοχή του Ασωπού στην Ελλάδα⁵⁵.

Η σύγκριση μεταξύ των αναγνωρισμένων πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος της περιοχής του Ασωπού ποταμού και των τροφίμων που παράγονται στη Θήβα, που προκαλείται κυρίως από βιομηχανική ρύπανση και την ύπαρξη μολυσμένου νερού άρδρευσης, με άλλους τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας με χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα και έχει διερευνηθεί εκτενώς. Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία των τροφίμων (καρότα, κρεμμύδια, πατάτες)⁵² που καλλιεργούνται στην περιοχή του Ασωπού (γύρω από την πόλη της Θήβας), καθώς και από όλες τις μεγάλες αλυσίδες λιανικής πώλησης (σούπερ μάρκετ) της Αθήνας, προκειμένου να αξιολογηθούν τα επίπεδα των μετάλλων (Ni, Cr, Pb, Cd, Cu). Τα δείγματα των τροφίμων που καλλιεργούνται στην περιοχή του Ασωπού αναλύθηκαν και τα αποτελέσματά έδειξαν μια σημαντική διαφορά στα επίπεδα Ni και Cr που περιέχονται σε αυτά, σε αντίθεση με δείγματα από άλλες περιοχές.¹⁵ Το επίπεδο του νικελίου σε όλα τα δείγματα του καρότου από την βιομηχανική περιοχή της Θήβας, ήταν υψηλότερο από ό, τι στα δείγματα ελέγχου. Ομοίως, τα επίπεδα του χρωμίου που προσδιορίστηκαν σε δείγματα καρότου από τη Θήβα, ήταν επίσης υψηλότερα από εκείνα των δειγμάτων ελέγχου. Τα επίπεδα καδμίου βρέθηκαν επίσης σε ορισμένα δείγματα υψηλότερα.⁵⁶ Η έρευνα πλέον εστιάζεται σε καρότα, κρεμμύδια, πατάτες τα οποία αρδρεύονται με νερό που περιέχει ορισμένα επίπεδα Ni και Cr υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Σκοπός της έρευνας η αξιολόγηση των επιπέδων της πρόσληψης του Ni και Cr από αυτές τις καλλιέργειες. Έτσι λοιπόν τα πρώτα αποτελέσματα ενός πειράματος, σε

θερμοκήπιο, στο οποίο επιχειρήθηκε να προσομοιωθούν οι συνθήκες άρδευσης βολβών που επικρατούν στην ευρύτερη περιοχή του Ασωπού όπου ο υδροφόρος ορίζοντας περιέχει υψηλά επίπεδα Cr(VI) και Ni(II) οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το νικέλιο και το χρώμιο (ως ολικό χρώμιο) του νερού άρδευσης, μπορούν να απορροφηθούν από τα κρεμμύδια (κορμούς και φύλλα), το χρώμιο (ως ολικό χρώμιο) μπορεί να απορροφηθεί και από τις πατάτες, ενώ επίσης, βρέθηκαν ισχυρές ενδείξεις ότι και το νικέλιο μπορεί να απορροφηθεί από τις πατάτες. Έτσι, ειδικότερα, κρεμμύδια και πατάτες που καλλιεργούνται σε χώμα το οποίο δεν είχε ποτέ ρυπανθεί ανθρωπογενώς στο παρελθόν με νικέλιο και εξασθενές χρώμιο, αποδείχθηκε ότι μπορεί να υποστούν διασταυρούμενη επιμόλυνση (cross-contamination) από το νικέλιο και το χρώμιο του νερού άρδευσης. Η ποσότητα Cr που προσλήφθηκε από τις πατάτες βρέθηκε, μάλιστα, ότι, για κάποιες συγκεντρώσεις, συσχετίστηκε θετικά με τη συγκέντρωση του Cr και του Ni στο νερό ποτίσματος.⁵⁷ Σημαντικό κομμάτι των ερευνών γύρω από το χρώμιο και το νικέλιο, επικεντρώνεται και σε άλλους παράγοντες, οι οποίοι θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν και ως δείκτες της μόλυνσης από βαρέα μέταλλα. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζονται από την πρόσληψη χρωμίου και νικελίου. Συγκεκριμένα μπορούν να επηρεάσουν την βιοσύνθεση των καροτενοειδών (λουτεΐνη και β-καροτένιο). Η μείωση των επιπέδων των καροτενοειδών μειώνει περαιτέρω την υποτιθέμενη θρεπτική αξία και τα οφέλη αυτών των τροφίμων. Τα επίπεδα λουτεΐνης και β-καροτενίου σε δείγματα Ασωπού, πατάτες και καρότα, βρέθηκαν μειωμένα σε σύγκριση με τα επίπεδα καροτενοειδών σε δείγματα ελέγχου, γεγονός που υποδηλώνει την επίδραση αυτών στα καροτενοειδή. Αυτές οι τροφές είναι οι βασικές τροφές που αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της διατροφής κυρίως βρεφών, έτσι θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την αξιολόγηση της διατροφικής αξίας τους.⁵⁸

2.5 Επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων της περιοχής και των καταναλωτών

Η τοξικότητα πολλών μετάλλων, μαζί με τις εκτεταμένες περιβαλλοντικές τους κατανομές, εγείρουν ανησυχίες πιθανών κινδύνων για την υγεία των ανθρώπων. Στις αρχές της δεκαετίας του ενενήντα αναφέρθηκαν, από τα

ελληνικά μέσα ενημέρωσης, πολλές περιπτώσεις δερματικών λοιμώξεων σε ανθρώπους που είχαν κολυμπήσει στον ποταμό Ασωπό. Αξιολογήθηκε, σε επιδημιολογική έρευνα, ο συνολικός αριθμός 474 θανάτων από την περιοχή των Οινόφυτων⁵⁹. Η σύγκριση στα ποσοστά θανάτων έγινε σε σχέση με το συνολικό πληθυσμό του Ν.Βοιωτίας. Ο Κανονικοποιημένος Λόγος Θνησιμότητας (Standardized Mortality Ratio, SMR) (δηλαδή ο λόγος του πραγματικού αριθμού θανάτων από καρκίνο προς τον αριθμό των αναμενόμενων θανάτων από καρκίνο πολλαπλασιασμένος με 100) ήταν 1.104 ($p\text{-value}<0,001$) για πρωτοπαθή καρκίνο του ήπατος, 145 για καρκίνο του πνεύμονα ($p\text{-value}=0,047$) και 368 για καρκίνο του γεννητικού και ουροποιητικού συστήματος στις γυναίκες. Και άλλοι αυξημένοι SMR παρατηρήθηκαν, όμως οι διαφορές δεν ήταν στατιστικά σημαντικές (χείλη, στοματική κοιλότητα και φάρυγγας 344, στομάχι 121, στήθους στις γυναίκες 134, προστάτη 128, και λευχαιμία 168). Συμπερασματικά, σημειώθηκε από τους ερευνητές ότι η αυξημένη θνησιμότητα από καρκίνο στα Οινόφυτα, ενισχύει την υπόθεση της καρκινογένεσης μέσω κατάποσης Cr(VI), ενώ, αναφέρθηκε, επίσης, ότι απαιτούνταν περισσότερες μελέτες για να αποδειχθεί η αιτιώδης συνάφεια^{42,59}. Ο μόλυβδος και το κάδμιο είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία του κινδύνου και είναι ιδιαίτερα τοξικά. Η υπερβολική περιεκτικότητα αυτών των μετάλλων σε τρόφιμα σχετίζεται με την αιτιολογία ενός αριθμού ασθενειών, ιδιαίτερα καρδιαγγειακών, των νεφρών, και διαταραχές του νευρικού συστήματος, όπως επίσης και ασθένειες των οστών^{55,60}. Νικέλιο σε υψηλές δόσεις και σε ορισμένες μορφές είναι τοξικό για τον άνθρωπο καθώς και για τα ζώα. Το καρβονυλικό νικέλιο αποτελεί την οξεία τοξική ένωση του νικελίου. Τα αποτελέσματα από την οξεία δηλητηρίαση με καρβονυλικό νικέλιο περιλαμβάνουν πονοκεφάλους, ίλιγγο, ναυτία, εμετό, αϋπνία ερεθιστικότητα, ακολουθούμενα από συμπτώματα στους πνεύμονες παρόμοια με αυτά της ιογενούς πνευμονίας. Οι παθολογικές πνευμονικές βλάβες περιλαμβάνουν αιμορραγία, οίδημα και κυτταρική διαταραχή. Χρόνια δηλητηρίαση από την πρόσληψη νικελίου μπορεί να επηρεάσει διάφορα όργανα. Ερεθιστικότητα από την επαφή με το νικέλιο αναφέρεται συχνά τόσο στο γενικό πληθυσμό όσο και σε εργάτες που εκτίθενται σε ευδιάλυτες ενώσεις του νικελίου. Πειράματα με υψηλή πρόσληψη νικελίου έχουν δείξει ότι το νικέλιο είναι τερατογόνο και έχει καρκινογόνο δράση²⁵. Επίσης μπορεί να

προκαλέσει δερματίτιδες ύστερα από κατάποση σε άτομα ευαίσθητα στο νικέλιο. Τα λαχανικά είναι η κύρια πηγή λήψης νικελίου. Στα λαχανικά όπως καρότα, κρεμμύδια κ.τ.λ., μπορεί να περάσει από το νερό σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες. Συγκέντρωση Ni 50mg/kg ξηρού βάρους και άνω μπορεί να είναι τοξική. Το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] σε μικρές ποσότητες είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό που χρειάζεται ο οργανισμός. Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές. Το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] που συναντάται στο περιβάλλον και προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου, ταξινομείται ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο.⁶¹ Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Το εξασθενές χρώμιο εισχωρεί στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Στο εσωτερικό των κυττάρων ανάγεται σε Cr(III). Το Cr(III) διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη αργά ή καθόλου. Γι'αυτό το λόγο το Cr (VI) θεωρείται ότι είναι επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr (III).^{8, 62}



Εικόνα 2.3: Ρύπανση στον Ασωπό ποταμό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΟ ΦΥΤΟ ΗΛΙΑΝΘΟΣ (*HELIANTHUS ANNUUS*) ΚΑΙ Η ΦΥΤΟΑΠΟΡΥΠΑΝΣΗ

3.1 Ηλίανθος (*Helianthus annuus*)

Ο ηλίανθος είναι μία από τις πιο σημαντικές ελαιοδοτικές καλλιέργειες στον κόσμο. Εξαιτίας της μεγάλης προσαρμοστικότητας του φυτού, των χαμηλών καλλιεργητικών απαιτήσεων, της υψηλής ποιότητας του ελαίου του, της περιεχόμενης πρωτεΐνης και της αξιοποίησης όλων των μερών του φυτού η καλλιέργειά του έχει αυξηθεί στις αναπτυσσόμενες αλλά και υποανάπτυκτες χώρες. Είναι γνωστή η σημασία της καλλιέργειας του ηλίανθου για τη διατροφή των ανθρώπων, των ζώων και τη βιομηχανία. Σήμερα αξιοποιούνται όλα τα τμήματα του φυτού. Μεγαλύτερη αξία έχει ο σπόρος του που είναι καλή πηγή πρωτεΐνης και ακόρεστων λιπαρών οξέων και χρησιμοποιείται στη διατροφή των ανθρώπων και των ζώων.⁶³ Ο ηλίανθος είναι ένα ιθαγενές φυτό της Βόρειας Αμερικής και αυτοφύεται στις Η.Π.Α., στον Καναδά και το Μεξικό. Τον 16^ο αιώνα οι Ευρωπαίοι ταξιδευτές έφεραν τον ηλίανθο από την Αμερική στην Ευρώπη και κυρίως στην Ισπανία απ' όπου και εξαπλώθηκε. Αρχικά καλλιεργήθηκε σαν καλλωπιστικό φυτό και στην συνέχεια σαν εδώδιμο.⁶³ Στην Ευρώπη ο ηλίανθος μεταφέρθηκε από τους Ισπανούς το 1550, ενώ από το 1780 άρχισε να καλλιεργείται στη Ρωσία, όπου και επεκτάθηκε σημαντικά. Από το 1969 άρχισε και η δημιουργία των πρώτων υβριδίων ηλίανθου αυξάνοντας την απόδοση, τη σταθερότητα στην παραγωγή, την ομοιομορφία του αγρού και την αντοχή στις ασθένειες. Σήμερα ο ηλίανθος καλλιεργείται σε μεγάλη έκταση στις χώρες της ανατολικής Ευρώπης, την Ισπανία, την Αργεντινή κλπ.⁶⁴

3.2 Μορφολογία-Φυσιολογία

Το φυτό θεωρείται ασυνήθιστο και μοναδικό, με εντυπωσιακή ταξιανθία. Η ταξιανθία του ηλίανθου περιέχει από 700 έως 4.000 άνθη, σε συνάρτηση με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες (θερμοκρασία), τις καλλιεργητικές φροντίδες (νερό, λίπασμα) και την καλλιεργούμενη ποικιλία. Τα άνθη της

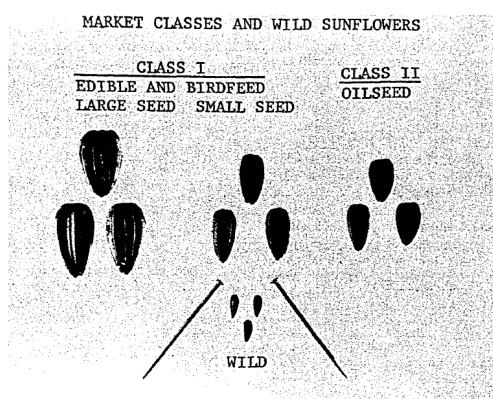
διατάσσονται σε ομόκεντρα τόξα και η άνθηση αρχίζει από τα περιφερειακά άνθη και συνεχίζεται προς το κέντρο της ταξιανθίας. Οι χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνουν την περίοδο της ανθοφορίας, ενώ οι πολύ υψηλές την επιταχύνουν. Εξωτερικά της κεφαλής υπάρχει μια σειρά ελαφρώς πράσινων μικροσκοπικών φύλλων. Δίπλα σ' αυτά βρίσκονται τα ακτινωτά άνθη, τα οποία είναι συνήθως κίτρινα, άγονα και έχουν σκοπό την προσέλκυση των εντόμων. Τα άνθη στο κέντρο της κεφαλής λέγονται δίσκοι, είναι μικρότερα και αρκετά διαφορετικά σε σχήμα και χρώμα. Το ριζικό σύστημα του ηλίανθου προχωράει βαθιά στο χώμα και διακλαδίζεται σε πολλές πλάγιες δευτερογενείς ρίζες, οι οποίες είναι πυκνές και λεπτές και αναπτύσσονται σε βάθος περίπου 30cm. Οι πρωτογενείς ρίζες του φυτού μπορούν να φτάσουν μέχρι και 2m βάθος από την επιφάνεια του εδάφους. Επομένως είναι σε θέση να αντλούν το άζωτο και την υγρασία από τα χαμηλότερα στρώματα του εδάφους, έτσι ώστε να αναπτύσσονται και σε περιοχές που χαρακτηρίζονται πολύ ξηρές για άλλες καλλιέργειες και έχουν περιορισμένες βροχοπτώσεις⁶⁴. Χαρακτηριστικό γνώρισμά του είναι ο ηλιοτροπισμός που του έδωσε και το όνομα *Helianthus*, δηλαδή άνθος του ήλιου. Στη Μεσόγειο καλλιεργείται τον Απρίλιο και συγκομίζεται τον Αύγουστο. Απαιτεί 80 έως 170 μέρες ανάλογα με την ποικιλία, τις κλιματικές συνθήκες και το χρόνο σποράς.⁶⁵

3.2.1 Περιγραφή φυτού και σπόρων

Ο ηλίανθος (*Helianthus*) ανήκει στην οικογένεια των Σύνθετων (*Compositae*) της τάξης των Αστερωδών (*Asterales*). Το πιο σημαντικό είδος του είναι ο ηλίανθος ο ετήσιος (*Helianthus annuus*). Το γένος περιλαμβάνει 60 ,περίπου, είδη ποωδών, ετήσιων και πολυετών φυτών. Τα καλλιεργήσιμα είδη ηλίανθου έχουν ένα μόνο μίσχο καταλήγοντας σε ένα μεγάλο άνθος. Τα πρώτα φύλλα είναι πάντα αντίθετα και μετά ακολουθούν εναλλασσόμενα. Τα φύλλα είναι μεγάλα οδοντωτά, με σχήμα ωοειδές και μυτερά και με πολλές νευρώσεις. Ανθίζει από τον Ιούλιο έως τον Σεπτέμβριο με πολλά άφθονα λουλούδια. Κατά την περίοδο ανάπτυξης κάθε άνθος γονιμοποιείται ξεχωριστά. Η παραγωγή σπόρων ξεκινά από το εξωτερικό των ανθέων και τελειώνει προς το εσωτερικό του. Γενικότερα χρειάζεται 30 μέρες μετά τη γονιμοποίηση για να ωριμάσουν οι σπόροι. Συνήθως τα φυτά φτάνουν τα 1,5 με 2 μετρά ύψος. Ένα κύριο χαρακτηριστικό του ηλίανθου καθώς και προέλευση της ονομασίας

του, είναι πως η ταξιανθία ακολουθεί τον ήλιο καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας και στρέφεται πάλι προς την ανατολή το πρωί. Η κίνηση αυτή οφείλεται σε κάμψη του βλαστού και σταματά μετά την άνθηση και τη γονιμοποίηση των ανθέων οπότε τα κεφάλια παραμένουν στραμμένα προς την ανατολή. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ηλιοτροπισμός και έχει το όφελος να μειώνονται οι ζημιές από τα πουλιά καθώς και να εμποδίζει την ανάπτυξη ασθενειών.

Ο σπόρος του ηλίανθου είναι αχαίνιο, διαφόρων σχημάτων (επίμηκες, ωοειδές, ρομβοειδές, στρογγυλό) και η διατομή του είναι στενόμακρη ή στρογγυλή. Αποτελείται από δύο τμήματα: α) την ψίχα, που αντιστοιχεί στο έμβρυο και τις δύο κοτυληδόνες και β) τον φλοιό, που αντιστοιχεί στο περικάρπιο, το οποίο είναι σκληρό για να προφυλάσσει τον σπόρο. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ηλίανθου: οι ποικιλίες που δεν έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι στους σπόρους (non-oilseed) και αυτές που έχουν (oilseed). Η πρώτη κατηγορία προέρχεται από την Βόρεια Αμερική και παράγει μεγάλους, ριγέ σπόρους με χαμηλή περιεκτικότητα σε λάδι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για την διατροφή του ανθρώπου και των πουλιών. Η δεύτερη κατηγορία είναι κυρίως ρωσικής προέλευσης και έχει μικρούς σπόρους με προσκολλημένο φλοιό. Οι ποικιλίες αυτής της κατηγορίας ηλίανθου χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε έλαιο μεγαλύτερη από 40% και προσφέρονται για παραγωγή λαδιού⁶⁶.



Εικόνα 3.1: Δύο διαφορετικοί τύποι σπόρων ηλίανθου⁶⁶.

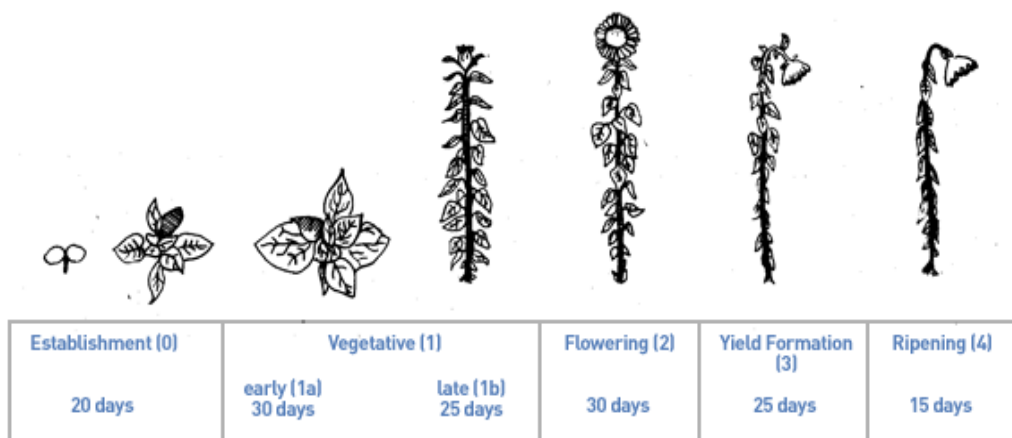
Η πρώτη ποικιλία έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο (25%), ο ηλιόσπορος έχει μεγαλύτερο μέγεθος, ο φλοιός που έχει μαύρο χρώμα με γκρίζες ρίγες διαχωρίζεται εύκολα από τον πυρήνα και η ποικιλία αυτή προορίζεται κυρίως για ανθρώπινη κατανάλωση, ως έχει μετά από ψήσιμο και αλάτισμα (μαύρα

σπόρια ή μπατιρόσπορος), στην αρτοποιία, στη μαγειρική και στην παρασκευή μαργαρίνης. Η δεύτερη ποικιλία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε έλαιο (40% - 51%), ο ηλιόσπορος έχει μικρότερο μέγεθος, ο φλοιός που έχει μαύρο χρώμα είναι κολλημένος ισχυρά στον πυρήνα, από τον οποίο δύσκολα διαχωρίζεται και η ποικιλία αυτή προορίζεται κυρίως για την παραγωγή ηλιελαίου. Το μήκος του σπόρου φθάνει τα 25mm και το πλάτος τα 15mm. Το βάρος 1000 σπόρων κυμαίνεται από 40 έως 100g. Οι σπόροι των ποικιλιών για λάδι είναι συνήθως πιο μικροί, πιο στρογγυλοί και συμπαγείς, έχουν χρώμα μαύρο έως γκρίζο και φέρουν συχνά ραβδώσεις σκούρες καστανές έως λευκές, οι οποίες όμως θεωρούνται ανεπιθύμητες. Οι σπόροι των ποικιλιών για πασατέμπο είναι πιο μεγάλοι και επιμήκεις, πιο ανοιχτόχρωμοι, με περισσότερες ραβδώσεις και με μεγαλύτερη αναλογία περιβλημάτων. Γενικώς οι σπόροι που βρίσκονται στην περιφέρεια της ταξικαρπίας είναι μεγαλύτεροι και βαρύτεροι από τους κεντρικούς⁶⁷.

3.2.2 Στάδια ανάπτυξης

Γενικά απαιτούνται 100- 150 ημέρες από την εμφύτευση μέχρι την ωρίμανση, σε συνάρτηση με το υβρίδιο, την καλλιέργεια και τη χρήση (σποροπαραγωγή, αποθήκευση για ζωοτροφή). Τα φυτά είναι ανθεκτικά στην ξηρασία, εκτός της περιόδου ανθοφορίας. Κατά μέσο όρο απαιτούνται 6-10 ημέρες από τη σπορά έως το φύτρωμα, 30 ημέρες από το φύτρωμα έως την εμφάνιση της ταξιανθίας, 20-30 ημέρες από την εμφάνιση ταξιανθίας έως την έναρξη της ανθοφορίας, 7-12 ημέρες από την έναρξη έως την λήξη της ανθοφορίας και τέλος άλλες 30 ημέρες από τη λήξη της ανθοφορίας έως τη φυσιολογική ωρίμανση. Κατά τη φυσιολογική ωρίμανση οι σπόροι έχουν υγρασία 30- 40%. Σε αυτό το στάδιο οι σπόροι έχουν τη μέγιστη τιμή σε ξηρό βάρος και τη μέγιστη περιεκτικότητα σε λάδι.⁶⁸ Υπάρχουν πολλοί τρόποι να διαχωριστούν τα στάδια ανάπτυξης ένας από τους οποίους προσδιορίζει και χωρίζει πέντε κυριότερα και πιο διαδεδομένα στάδια ανάπτυξης του φυτού:

Το φύτευμα→Το βλαστικό→Η εμφάνιση ανθικής καταβολής→Η άνθιση→Η ωρίμανση.



Εικόνα 3.2: Τα κυριότερα στάδια ανάπτυξης του ηλίανθου (*Helianthus annuus*).⁶⁹



Εικόνα 3.3: Ορισμένα από τα στάδια ανάπτυξης του ηλίανθου (*Helianthus annuus*).
(Φωτογραφίες από την καλλιεργητική περίοδο 2014-2016 στο θερμοκήπιο του
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών)

3.2.3 Περιβαλλοντικές απαιτήσεις

Ο ηλίανθος είναι φυτό ανθεκτικό, προσαρμόζεται εύκολα και αναπτύσσεται ικανοποιητικά σε όλα τα είδη εδαφών και σε ευρύ φάσμα εδαφικών pH, από 5,7 έως και πάνω από 8. Επίσης, σε ηλιόλουστα μέρη έχουν την άριστη ανάπτυξη. Στο στάδιο του φυτρώματος είναι απαραίτητη η υγρασία του εδάφους για ομοιόμορφο και άριστο φύτρωμα. Τα νεαρά φυτά αντέχουν πολύ στο κρύο, έως -2°C , μετά όμως το στάδιο των 6-7 φύλλων, θερμοκρασίες κάτω του μηδενός προκαλούν σημαντικές ζημιές, ενώ κατά το στάδιο της ωρίμανσης θερμοκρασία κάτω των 2°C καταστρέφει ολόκληρο το φυτό. Άριστες θερμοκρασίες για την παραγωγή του σπόρου θεωρείται το επίπεδο των $24-26^{\circ}\text{C}$ την ημέρα και $18-20^{\circ}\text{C}$ την νύκτα, ενώ άριστη θερμοκρασία για τη φωτοσύνθεση θεωρείται το επίπεδο των 28°C . Η φωτοσύνθεση μπορεί να συνεχιστεί και μέχρι τους 45°C .⁶⁵ Το κρίσιμο στάδιο αναγκών της καλλιέργειας σε νερό, είναι η περίοδος που αρχίζει, 20 μερες πριν το μέσο της άνθησης, έως 20 μέρες μετά, ωστόσο η πιο κρίσιμη περίοδος ως προς τις απαιτήσεις του φυτού σε νερό, είναι η εποχή της άνθησης και της πλήρωσης των σπόρων. Πρέπει να τονιστεί ότι λόγω της βαθιάς ρίζας που διαθέτει ο ηλίανθος, εξαντλεί την εδαφική υγρασία περισσότερο από άλλες καλλιέργειες, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τις επόμενες καλλιέργειες του φυτού κυρίως ξηρών περιοχών.⁷⁰ Η ανάπτυξη του ηλίανθου εξαρτάται ισχυρά από την συγκέντρωση του αζώτου στο έδαφος. Το ριζικό σύστημα του ηλίανθου μπορεί να εκμεταλλευθεί εδαφικό άζωτο που βρίσκεται σε εδαφικούς ορίζοντες, οι οποίοι είναι απρόσβατοι σε άλλες καλλιέργειες όπως του σιταριού του αραβόσιτου και άλλων καλλιεργειών. Η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας αζώτου από την κανονική μπορεί να προκαλέσει πλάγιασμα. Ο ηλίανθος είναι φυτό απαιτητικό σε φως. Μειωμένος φωτισμός κατά 40% σε σχέση με τον κανονικό, σε όλη τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, μπορεί να μειώσει την απόδοση μέχρι και 64%.

3.3 Καλλιέργεια ηλίανθου

Ο ηλίανθος μπορεί να ευδοκιμήσει σε όλων των ειδών τα εδάφη. Σε φτωχά ξηρικά χωράφια, το νερό στη διάρκεια της άνοιξης είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας. Σε γερά χωράφια πρέπει να αποφεύγεται η υπερβολική ποσότητα αζώτου γιατί υπάρχει κίνδυνος πλαγιάσματος των φυτών. Στο

στάδιο του φυτρώματος είναι απαραίτητη η υγρασία του εδάφους για ομοιόμορφο και άριστο φύτευμα. Το κρίσιμο στάδιο αναγκών της καλλιέργειας σε νερό είναι η περίοδος της ανθοφορίας και του γεμίσματος της πτίτας. Η προετοιμασία του αγρού είναι παρόμοια με του καλαμποκιού και του βαμβακιού. Η εποχή σποράς είναι ιδιαίτερα σημαντική απόφαση, γιατί από αυτήν εξαρτάται το κανονικό φύτευμα του σπόρου. Η κατάλληλη εποχή σποράς είναι το διάστημα μεταξύ 20 Μαρτίου και 20 Απριλίου. Τα θρεπτικά στοιχεία που δίνονται με την λίπανση, είναι κυρίως το άζωτο που βοηθάει στην ανάπτυξη του ηλίανθου και ο φώσφορος που επηρεάζει την παραγωγή και την περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι.⁷⁰

3.4 Η σημασία της καλλιέργειας του ηλίανθου

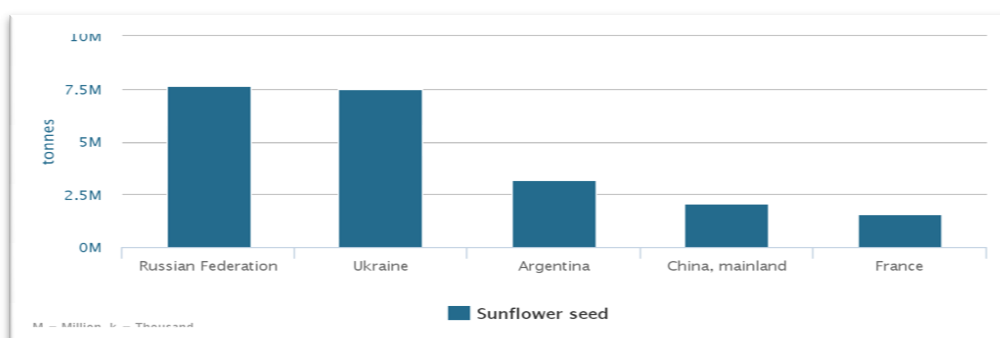
Η εκτίμηση της θρεπτικής αξίας των σπόρων βασίζεται σε διάφορα κριτήρια όπως είναι η σχέση υδατανθράκων-πρωτεϊνών, η περιεκτικότητα των πρωτεϊνών σε απαραίτητα αμινοξέα και το είδος των λιπαρών οξέων. Τόσο ο ηλιόσπορος ο οποίος προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, όσο και το ηλιέλαιο έχουν υψηλή διατροφική αξία, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχουν (κυρίως ω-3 και ω-6). Το ηλιέλαιο ως σπορέλαιο είναι κατά κύριο λόγο μείγμα εστέρων της γλυκερόλης (τριγλυκερίδια) με ανώτερα λιπαρά οξέα. Περιέχουν όμως και ελεύθερα λιπαρά οξέα, στερόλες, λεκιθίνες, κ.α. Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή και η χρήση πρώτης γενιάς βιοκαυσίμων θεωρείται από τις πιο διαδεδομένες ανάμεσα σε ένα μεγάλο εύρος βιοκαυσίμων. Αυτά προέρχονται από μια μεγάλη ποικιλία τυπικών καλλιεργούμενων φυτών (αραβόσιτος, σιτάρι, ελαιοκράμβη, ηλίανθος). Ο ηλίανθος όπως αναφέρθηκε δίδει δύο τύπους σπόρων, τους μεγάλους που προορίζονται για άμεση εδωδιμη κατανάλωση και τους μικρούς που είναι κατάλληλοι για εξαγωγή ελαίου. Το εμπορικό προϊόν που παράγεται από τους σπόρους του ηλίανθου είναι το έλαιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βρώσιμο (π.χ. κοινώς γνωστό ως ηλιέλαιο) ή ως βιοντίζελ. Ιστορικά τα πρώτα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ανήκαν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Η μεγάλη ανάγκη σε φθηνά καύσιμα μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου μετά την βιομηχανική επανάσταση, η οποία συνεχίζει αυξανόμενη έως σήμερα, ενίσχυσε σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων, άνθρακα αρχικά και

πετρελαϊκών παραγώγων αργότερα, σε βάρος των παραδοσιακών βιοκαυσίμων. Τα προβλήματα θέρμανσης του πλανήτη, το οποία σχετίζονται άμεσα με το περιεχόμενο των καυσίμων σε άνθρακα και το εκπεμπόμενο κατά την καύση διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) έχουν δημιουργήσει κατά τα τελευταία χρόνια ένα κλίμα στροφής προς βιοκαύσιμα τα οποία καλούνται να υποκαταστήσουν σταδιακά τα συμβατικά καύσιμα. Τα πιο γνωστά πρώτης γενιάς βιοκαύσιμα είναι η βιοαιθανόλη που παράγεται από τη ζύμωση σακχάρων που προέρχονται από τα ζαχαρότευτλα ή αμυλούχων σακχάρων προερχόμενα από τους καρπούς του αραβόσιτου, καθώς και το biodiesel το οποίο παράγεται από φυτά με ελαιούχους σπόρους. Το ηλιάλευρο και ο ηλιοπλακούντας είναι τα κύρια υποπροϊόντα που απομένουν μετά την παραλαβή του ελαίου από τον ηλιόσπορο. Ανάλογα, όμως, με τον τρόπο παραλαβής του ελαίου διαμορφώνεται και η μορφή του υποπροϊόντος, το οποίο μπορεί να είναι άλευρο ή πλακούντας, όπου συχνά αναφέρεται και ως ηλιόπιτα ή ηλιανθόπιτα ή πλακούντας σπερμάτων ηλίανθου. Το υποπροϊόν της ελαιουργίας συχνά κυκλοφορεί στην αγορά και σε μορφή συμπιέκτων (pellets). Εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε υγρασία μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς σημαντική υποβάθμιση της ποιότητάς του και της θρεπτικής του αξίας. Ανάλογα με την ποικιλία του ηλίανθου, το βαθμό αποφλοιώσής του και τη μέθοδο κατεργασίας για την παραλαβή του ηλιαίου, τα παραγόμενα υποπροϊόντα διαφέρουν σημαντικά τόσο στη χημική σύστασή τους όσο και στην εμφάνιση, την υφή και το χρωματισμό τους. Για παράδειγμα, το ηλιάλευρο που προέρχεται από μη αποφλοιωμένο ηλιόσπορο μπορεί να έχει περιεκτικότητα σε ολικές “κυτταρίνες” μέχρι 32%, ενώ το ηλιάλευρο που προέρχεται από πλήρως αποφλοιωμένο ηλιόσπορο μπορεί να έχει περιεκτικότητα σε ολικές “κυτταρίνες” μέχρι 12%. Επίσης, η περιεκτικότητα σε ολικές πρωτεΐνες κυμαίνεται από 24% στο ηλιάλευρο που προέρχεται από μη αποφλοιωμένο ηλιόσπορο, μέχρι 44% στο ηλιάλευρο που προέρχεται από πλήρως αποφλοιωμένο ηλιόσπορο, άρα υπάρχει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε ολικές “κυτταρίνες” και αυτής σε ολικές αζωτούχες ουσίες. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του ηλιαλεύρου σε ολικές λιπαρές ουσίες κυμαίνεται από 7% έως 10% σε αυτό που προέρχεται από ηλιόσπορο που

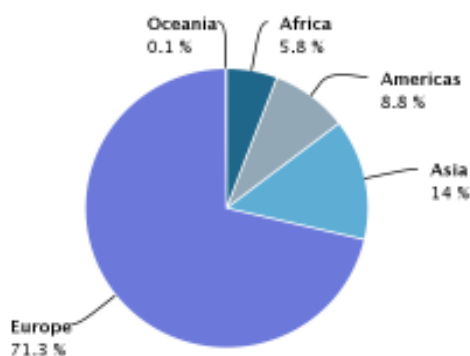
υποβλήθηκε σε συμπίεση, ενώ αντίστοιχα κυμαίνεται από 1% έως 3% σε εκείνο που προέρχεται από ηλιόσπορο που υποβλήθηκε σε εκχύλιση .

3.4.1 Καλλιέργεια του φυτού σε παγκόσμια κλίμακα

Οι κυριότερες χώρες καλλιέργειας και παραγωγής ηλίανθου στον κόσμο είναι η Σοβιετική Ένωση, η Αργεντινή, η Κίνα, οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Γαλλία, η Ισπανία, η Ρουμανία, η Τουρκία και η Ουγγαρία ⁶³. Οι μεγαλύτερες εκτάσεις καλλιέργειας ηλίανθου στην Ε.Ε βρίσκονται κυρίως στην Ρωσία και στην Ουκρανία. Οι αποδόσεις των καλλιεργειών σε αυτά τα μέρη είναι υψηλές λόγω του ξηρού και ήπιου κλίματος. Η Ρωσία, η Ουκρανία και η Αργεντινή είναι οι κύριοι παραγωγοί και προμηθευτές ηλίανθου και προϊόντων του, παγκοσμίως. Αυτές οι τρεις χώρες παράγουν πάνω από την μισή ποσότητα σπόρων ηλίανθου που παράγεται παγκοσμίως και είναι οι χώρες που επηρεάζουν άμεσα την παγκόσμια αγορά σπόρων και υποπροϊόντων ηλίανθου σύμφωνα με το FAOSTAT για το έτος 2014. ⁷¹



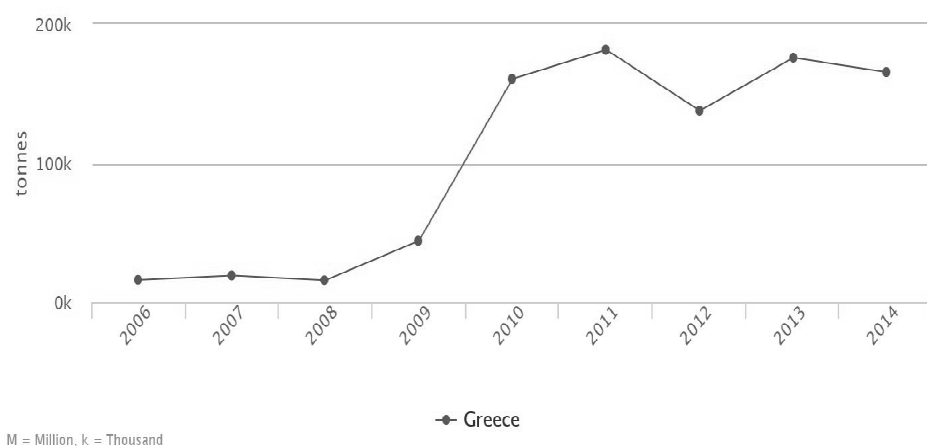
Σχήμα 3.1: Οι κυριότερες χώρες παραγωγής σπόρων ηλίανθου στον κόσμο για το έτος 2014. ⁷¹



Σχήμα 3.2: Ποσοστό παραγωγής σπόρων ηλίανθου παγκοσμίως για το έτος 2014. ⁷¹

3.4.2 Καλλιέργεια στην Ελλάδα

Η παράγωγή ηλίανθου στην Ελλάδα γίνεται κυρίως σε βόρειες περιοχές (Μακεδονία και Θράκη). Η απόδοση σπόρων κυμαίνεται από 1 έως 3 τόνους ανά εκτάριο, και γίνεται κυρίως σε μη αρδευόμενες συνθήκες. Η έκταση η οποία καταλάμβανε η καλλιέργεια ηλίανθου μειώθηκε σημαντικά το 2004 σε σύγκριση με το 2003, αλλά μετά ακολούθησε ανοδική πορεία και από το 2008 και μετά με εξαίρεση το διάστημα 2011/2012 έχουμε αύξηση στην καλλιέργεια του φυτού όπως φέρεται στην παρακάτω εικόνα σύμφωνα με το FAOSTAT για το διάστημα 2014.



Σχήμα 3.3: Καλλιέργεια ηλίανθου στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία.⁷¹

Πίνακας 3.1 : Παραγωγή σπόρων ηλίανθου για το έτος 2013 (FAOSTAT).

Domain	Country	Element	Item	Year	Unit	Value
Crops	Greece	Seed	Sunflower seed	2013	tonnes	1446.00

3.4.3 Διατροφικά οφέλη ηλιόσπορου, ηλιελαίου και αξιοποίηση του φυτού.

Ο ηλίανθος καλλιεργείται κυρίως για τους σπόρους του, που αποτελούν μία από τις πιο σημαντικές πηγές σε βρώσιμα έλαια στον κόσμο. Το ηλιέλαιο, λόγω του φωτινού του χρώματος, το υψηλό επίπεδο των ακόρεστων λιπαρών οξέων, η έλλειψη σε λινολενικό οξύ και σε trans λιπαρά, καθώς και η υψηλή οξειδωτική του σταθερότητα και τα υψηλά σημεία καπνού, το καθιστούν ξεχωριστό, καθώς κατέχει την τέταρτη θέση στη λίστα των παραγόμενων

ελαίων παγκοσμίως. Το λάδι του χρησιμοποιείται για το μαγείρεμα, για μαργαρίνες, σάλτσες για σαλάτες, βρεφικές τροφές, για λίπανση, ως βιοκαύσιμο, για φωτισμό και για ορισμένους τύπους χρωμάτων. Μετά από επεξεργασία το ηλιέλαιο σε συνδυασμό με λιναρόσπορο και άλλα ξηρά έλαια χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παραγωγή βαφών και βερνικιών, ενώ επίσης απαντάται στη σαπωνοποιεία και τη βιομηχανία λιπαντικών. Η περίσσεια του φυτού, η αποφλοιωμένη ηλιόπιτα, που παράγεται από την επεξεργασία των σπόρων, εφόσον έχει εξαχθεί το λάδι του, είναι πολύτιμη ως ζωοτροφή με 50-60% πρωτεΐνη. Οι ποικιλίες των φυτών που καλλιεργούνται και οι σπόροι των οποίων έχουν κατώτερη περιεκτικότητα σε λάδι, περιέχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Αυτοί οι σπόροι χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε ωμοί, ψημένοι, αλατισμένοι, ή γίνονται αλεύρι για ψήσιμο ψωμιού. Χρησιμοποιούνται επίσης στην πτηνοτροφία, ως ένα γεύμα πλούσιο σε πρωτεΐνες. Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις των σπόρων του, βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία καυσίμων με την παραγωγή βιοντίζελ, στο πλαίσιο της αντικατάστασης των συμβατικών πηγών ενέργειας από ανανεώσιμες. Τα λουλούδια χρησιμοποιούνται ως κίτρινη χρωστική ουσία, και το ίδιο το φυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ζωοτροφές. Μερικά ηλιοτρόπια καλλιεργούνται ως καλλωπιστικά φυτά, και έχουν ποικιλίες οι οποίες έχουν αναπτυχθεί με εξωτικά χρώματα ⁶⁸. Είναι μια πλούσια πηγή φυτικού ελαίου με μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, κυρίως παλμιτικό, στεατικό, ελαϊκό και λινελαϊκό. Το ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ αποτελούν το 85-90% των συνολικών λιπαρών οξέων των σπόρων ⁷². Ο σπόρος του ηλίανθου περιέχει ένα υψηλό επίπεδο σιδήρου και φυτικών ινών. Η υψηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ στον πυρήνα τον καθιστά επιρρεπείς σε τάγγιση, δίνοντας του έτσι μια περιορισμένη διάρκεια ζωής. Τα Ηλιοτρόπια χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλιελαίου, ανάλογα πάντα με την ποικιλία των σπόρων. Το ηλιέλαιο εξάγεται κυρίως από τις ποικιλίες των οποίων οι σπόροι παράγουν ηλιέλαιο και από υβρίδια. ⁶⁴ Οι ηλιόσποροι έχουν πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε η οποία έχει την ιδιότητα να εξουδετερώνει τις ελεύθερες ρίζες που συσσωρεύονται στον οργανισμό μας. Περιέχουν φυτοστερόλες οι οποίες όπως προκύπτει από πολυάριθμες μελέτες έχουν την τάση να μειώνουν τα επίπεδα της 'κακής' χοληστερίνης στον οργανισμό μας. Επίσης η περιεκτικότητα του ηλιόσπορου σε πολυακόρεστα

λιπαρά και μονοακόρεστα λιπαρά οξέα βοηθά επιπλέον στη μείωση της αθηρωμάτωσης, καθώς τα λιπαρά αυτά μειώνουν την κακή χοληστερίνη ενώ αυξάνουν την καλή. Υπάρχουν ηλιέλαια με υψηλή συγκέντρωση μονοακόρεστων (70-80% σε σχέση με 20-25% των συνήθων) και με υψηλότερη σταθερότητα (που περιέχει 80% ελαϊκό και 20% λινελαϊκό), τα οποία συντελούν στη μείωση της LDL, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερή την HDL χοληστερόλη.⁹ Η βιταμίνη Ε που υπάρχει στον ηλιόσπορο προλαμβάνει την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων. Συγκεκριμένα η αντιοξειδωτική της δράση εμποδίζει την οξείδωση της χοληστερόλης η οποία μπορεί να καταστρέψει τα αγγεία μας και να προκαλέσει εγκεφαλικά επεισόδια ή ανακοπή της καρδιάς. Μελέτες δείχνουν ότι η επαρκής πρόσληψη της βιταμίνης Ε φαίνεται να σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο αθηροσκλήρωσης. Η υψηλή περιεκτικότητα του ηλιόσπορου σε αντιοξειδωτικά όπως βιταμίνη Ε, πολυφαινόλες και σεληνίο βοηθά στην απομάκρυνση των τοξικών ουσιών που συσσωρεύονται (οξειδωτικό στρες) καθημερινά στον οργανισμό μας. Αποτελούν καλή πηγή σεληνίου, το οποίο είναι ένα ιχνοστοιχείο που είναι απολύτως απαραίτητο για τη διατήρηση της υγείας μας. Συγκεκριμένα διάφορες επιστημονικές μελέτες έχουν δείξει ότι η πρόσληψη σεληνίου σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου. Έχουν μεγάλη θρεπτική αξία, είναι πλούσια σε ιχνοστοιχεία όπως σίδηρο, χαλκό, μαγνήσιο, σεληνίο, φώσφορο, ψευδάργυρο, σε βιταμίνες σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ περιέχουν και πρωτεΐνη. Μετά την αφαίρεση του ελαίου από το σπόρο η πούλπα αποτελεί σημαντική πηγή πρωτεΐνης, η οποία χρησιμοποιείται κατά κανόνα ως ζωοτροφή. Ο ηλίανθος είναι μια πρωτεϊνούχος καλλιέργεια. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καλή πρωτεϊνούχος τροφή ζώων, καθώς και στην ανθρώπινη διατροφή. Η τεράστια οικονομική σημασία του ηλίανθου στηρίζεται στο λάδι του το ηλιέλαιο που περιέχουν οι καρποί του (ηλιόσποροι) σε ποσοστό 25 έως 32%. Το ηλιέλαιο συνίσταται για τηγάνισμα επειδή η θερμοκρασία καπνίσματος του είναι υψηλή και φτάνει περίπου στους 230 βαθμούς Κελσίου, είναι αρκετά σταθερό και περιέχει υψηλή συγκέντρωση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Επειδή ο φλοιός του ηλιοτρόπιου περιέχει κηρούς απαιτείται αποκήρωση για την παραγωγή του ηλιελαίου. Οι ηλιόσποροι τρώγονται αποξηραμένοι ή καβουρντισμένοι ενώ οι πολύ μικροί χρησιμοποιούνται ως πτηνοτροφή. Από τους αλεσμένους σπόρους

παράγεται ένα ποτό που μοιάζει με τον καφέ, καθώς και ένα είδος ψωμιού. Επίσης από τους σπόρους παράγεται ένα είδος φυστικοβούτυρου ενώ από τους κόνδυλους αλκοόλη. Τέλος τα περικάρπια (φλοιοί) των ηλιόσπορων συμπιεσμένα σε συμπαγή μάζα, τα υπολείμματα των σπόρων (35% πρωτεΐνη) μετά την εξαγωγή του λαδιού, τα φύλλα και οι κόνδυλοι του ηλίανθου χρησιμοποιούνται ως συστατικό των κτηνοτροφών και των πτηνοτροφών. Χημική ανάλυση σε είδη ηλίανθου έχει οδηγήσει στην απομόνωση ακετυλενίου και φλαβονοειδών που έχουν επιδείξει αντιβιοτική δράση εναντίων πολλών ειδών εντόμων, και αντιμικροβιακή δράση εναντίων βακτηρίων θετικών κατά Gram. Θεωρείται η πιο σημαντική καλλιέργεια φυτών μεγάλης καλλιέργειας για παραγωγή μελιού από τις μέλισσες. Οι μέλισσες επιπλέον αυξάνουν τις τελικές αποδόσεις της καλλιέργειας συμβάλλοντας στην καλύτερη επικονίαση.⁶³

3.5 Φυτοαπορρύπανση

Οι υψηλές συγκεντρώσεις των δυνητικά τοξικών στοιχείων και των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, μπορούν να προκαλέσουν μακροχρόνιους κινδύνους για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα. Πολλά εδάφη κοντά σε υδροτόπους σε όλο τον κόσμο είναι εξαιρετικά μολυσμένα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών στοιχείων στα εδάφη, έχουν σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση και την κινητοποίηση τους, προς τα υπόγεια ύδατα, και έτσι αυξάνουν την πιθανότητα να περάσουν στην τροφική αλυσίδα. Έτσι, η αποκατάσταση των μολυσμένων αυτών περιοχών έχει λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή και αποτελεί αναμφίβολα ένα σημαντικό ζήτημα για την κατάλληλη διαχείριση του περιβάλλοντος⁷³.

Η Φυτοθεραπεία ή αλλιώς η φυτοαπορρύπανση των μολυσμένων εδαφών είναι μία φυσική και φιλική προς το περιβάλλον, καθώς και μια οικονομικά αποδοτική τεχνολογία, η οποία βασίζεται στη χρήση ειδικά επιλεγμένων φυτών, με σκοπό την κατάργηση τοξικών στοιχείων από το έδαφος και το νερό. Η Φυτοεξαγωγή είναι μια δευτερεύουσα διεργασία της φυτοθεραπείας στην οποία τα φυτά απομακρύνουν τα τοξικά στοιχεία από το έδαφος. Αναφέρεται στη πρόσληψη μετάλλων και τη μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ρυπασμένων

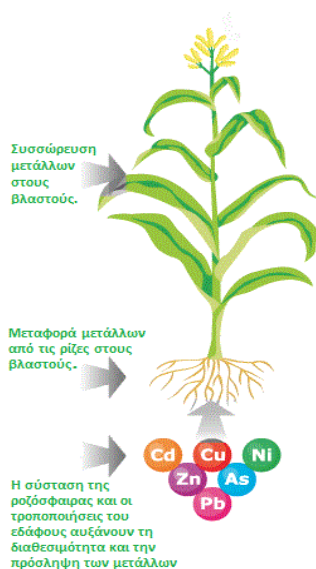
εδαφών με βαρέα μέταλλα. Στηρίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους, ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά και στην συγκομιδή και καταστροφή των φυτικών ιστών. Τα τελευταία χρόνια η χρήση καλλιεργειών με φυτά μεγάλης βιομάζας συνίσταται για φυτοθεραπεία επειδή δεν προορίζονται για άμεση κατανάλωση. Η ινδική μουστάρδα (*Brassica juncea* L.), η ελαιοκράμβη (*Brassica napus*), και ο ηλίανθος (*Helianthus annuus*) είναι παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την φυτοθεραπεία εδαφών τα οποία είναι ρυπασμένα⁷³.

Σήμερα πολλοί αγρότες έχουν την τάση να εστιάζουν ένα μέρος της παραγωγής τους στις πρακτικές καλλιέργειες ή ακόμα και στην αξιοποίηση της κλασικής καλλιέργειας με κύρια προϊόντα ή υποπροϊόντα τα οποία προορίζονται κυρίως για τις βιομηχανίες καθώς και για σκοπούς ενέργειας. Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα και οι καλλιέργειες ελαιούχων φυτών και φυτών με μεγάλη βιομάζα χρησιμοποιούνται κυρίως ως υποκατάστατα για τα καύσιμα κινητήρα ντίζελ χάρη στο περιεχόμενο υψηλής ενέργειας των ελαίων των φυτών αυτών.⁷³

3.5.1 Εισαγωγή στην φυτοαπορρύπανση

Τα φυτά για να αναπτυχθούν χρειάζονται θρεπτικά στοιχεία (μακρο-μικροστοιχεία) και διαθέτουν διαφορετικούς ειδικούς μηχανισμούς για την πρόσληψη, μεταφορά και αποθήκευση για κάθε ένα από τα στοιχεία αυτά. Βαρέα μέταλλα, όπως Zn, Mn, Ni και Cu είναι απαραίτητα μικροστοιχεία για τα φυτά. Τα φυτά προσλαμβάνουν και συσσωρεύουν μικρές ποσότητες αυτών των στοιχείων (< 10ppm), ώστε να καλύπτουν τις μεταβολικές τους ανάγκες. Αντίθετα, τα φυτά υπεрсυσσωρευτές μπορεί να προσλάβουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες (χιλιάδες ppm). Οι ιδιότητες του εδάφους, όπως η ικανότητα κατιοντοανταλλαγής, το pH και η μικροχλωρίδα, επηρεάζουν έντονα τόσο την πρόσληψη ενός μετάλλου από το φυτό όσο και τον τελικό βαθμό τοξικότητάς του. Η πρόσληψη των μετάλλων από το ριζικό σύστημα εξαρτάται από τους παράγοντες εκείνους που ελέγχουν: α) τη συγκέντρωση και τη μορφή του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα, β) την κίνηση του μετάλλου από το έδαφος προς τη ριζική επιφάνεια, γ) τη μεταφορά του μετάλλου από τη ριζική

επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας και δ) τη μεταφορά του από τις ρίζες στους βλαστούς.⁷⁴ Πολλά φυτά που αναπτύσσονται σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων περιέχουν μεγάλες ποσότητες των στοιχείων αυτών στους ιστούς τους. Τα φυτά αυτά, ονομάζονται υπερσυσσωρευτές και περιέχουν έως 1000 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους Ni, Cu, Cr, Pb ή 10000 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους Zn και Mn.⁷⁵ Από ορισμένους ερευνητές πιστεύεται ότι ένα φυτικό είδος θεωρείται ότι είναι υπερσυσσωρευτής βαρέων μετάλλων όταν ο λόγος της συγκέντρωσης των μετάλλων στους βλαστούς και τα φύλλα προς τη συγκέντρωσή τους στις ρίζες είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα⁷⁶. Η φυτοεξαγωγή είναι μια σχετικά ανέξοδη και εύκολη τεχνική σε σύγκριση με τις χημικές μεθόδους για να αφαιρεθούν τα βαρέα μέταλλα από το χώμα. Ωστόσο σύμφωνα με πολυάριθμες εκθέσεις, χαρακτηρίζεται από χαμηλή απόδοση. Η διαχείριση της βιομάζας που περιέχει μεγάλες ποσότητες τοξικών μετάλλων θέτει επίσης ένα πρόβλημα. Μετά τη φυτοεξαγωγή τα, βαρέα μέταλλα μπορούν να παραμείνουν εν μέρει στο χώμα και στις ρίζες των φυτών που περιέχουν πολύ υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων, από τα υπέργεια μέρη των φυτών τα οποία συσκομίζονται.^{77,78}



Εικόνα 3.4: Απεικόνιση της φυτοεξαγωγής των μετάλλων από το έδαφος⁷⁹.

3.5.2 Περιοχές που εφαρμόζεται

Η ρύπανση των εδαφών με τοξικά μέταλλα προκύπτει από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, ιδιαίτερα εκείνων που σχετίζονται με την εξόρυξη, τις βιομηχανικές εκπομπές, τη διάθεση ή η διαρροή βιομηχανικών αποβλήτων,

την εφαρμογή της ιλύος καθαρισμού λυμάτων σε γεωργικά εδάφη, κοπριάς, λιπασμάτων και τη χρήση φυτοφαρμάκων.⁷⁹ Ο συμβατικός τρόπος φυτοθεραπείας λοιπόν έχει επικεντρωθεί σε φυτά τα οποία θεωρούνται ως μέταλλο υπερσυσσωρευτές, τα οποία μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη μολυσμένα από βαρέα μέταλλα, και είναι ικανά να συσσωρεύουν τοξικά στοιχεία, σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από άλλα φυτά που αναπτύσσονται στο ίδιο περιβάλλον⁸⁰.

3.5.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Το βασικότερο προτέρημα της μεθόδου της φυτοεξυγίανσης είναι ότι παράγονται λιγότερα δευτερογενή απόβλητα από ότι σε άλλες τεχνολογίες. Η φυτοεξυγίανση εφαρμόζεται επί τόπου και δεν είναι αναγκαία μία εκσκαφή ή άντληση για περαιτέρω επεξεργασία. Για αυτό το λόγο και δε διαταράσσεται καθόλου το φυσικό τοπίο της ρυπασμένης περιοχής. Είναι οικονομική επεξεργασία ιδιαίτερα για μεγάλους όγκους χώματος ή νερού, που είναι μολυσμένα με μικρές ποσότητες τοξικών ρυπαντών. Επιτυγχάνεται η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών σε πολύ μικρούς όγκους.⁸¹ Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται οι ιδιαίτερα αργοί ρυθμοί φυτοεξυγίανσης. Δηλαδή, η ανάγκη καλλιέργειας πολλών διαφορετικών ειδών για την αντιμετώπιση των ρύπων και η συνεχόμενες περιόδους καλλιέργειας των φυτών μέχρι να εξυγιανθεί τελείως το περιβάλλον από τους ρυπαντές. Η φυτοεξυγίανση φέρνει μόνο αποτελέσματα, όταν το βάθος της ρύπανσης δε ξεπερνά το 1m στο έδαφος και τα 3m στον υδροφόρο ορίζοντα. Μειονεκτήματα αποτελεί η δυνατότητα να μεταδοθούν οι τοξικές ουσίες στην τροφική αλυσίδα μετά από πιθανή βοσκή των φυτών από ζώα. Επίσης οι κλιματικές ή οι υδρολογικές συνθήκες στην ρυπασμένη περιοχή μπορεί να μην επιτρέπουν την καλλιέργεια και ανάπτυξη των κατάλληλων για την φυτοεξυγίανση φυτών και τέλος υπάρχει το πρόβλημα της εναπόθεσης των ρυπασμένων φυτών μετά τη συγκομιδή τους.

3.5.4 Φυτά που χρησιμοποιούνται

Οι παράγοντες που επιτρέπουν τον χαρακτηρισμό ενός φυτικού είδους, ως υπερσυσσωρευτή, εξαρτώνται από το βαρύ μέταλλο που πρόκειται να συσσωρευτεί. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε εναέρια τμήματα

κυμαίνονται από 1.000 έως 10.000 mg kg⁻¹ στους βλαστούς των φυτών, ανάλογα με το μέταλλο, όπου είναι συνήθως ένας καλός δείκτης του φυτικού υπερσυσσωρευτή.^{82,83} Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οριμένα φυτά που χρησιμοποιούνται για την φυτοαποκατάσταση εδαφών.

Πίνακας 3.2: Φυτά που χρησιμοποιούνται για την φυτοαποκατάσταση εδαφών.⁸⁴

Μηχανισμός	Μέσο	Ρύποι	Τύποι Φυτών
Φυτοαποδόμηση	Εδάφη, υπόγεια νερά, εκχυλίσματα χωματερών	Ζιζανιοκτόνα (ατραζίνη, alachlor) BTEX TCE NO ³⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ Απόβλητα εκρηκτικών (TNT, RDX)	- Διάφορα είδη λεύκας, ιτιά - Γρασίδια (rye, Bermuda, sorghum, fescue) - Όσπρια (clover, alfalfa, cowpeas)
ΡΙζοαποδόμηση	Εδάφη, Ιλύες	Οργανικοί ρύποι (TPH, PAHs, BTEX, μικροβιοκτόνα, χλωριωμένοι διαλύτες, PCBs)	- Phenolics releasers (mulberry, apple, osage orange) - Γρασίδια με ινώδεις ρίζες (rye, fescue, Bermuda) - Διάφορα είδη λεύκας - Υδροφιλά φυτά για ιλύες
Φυτοσταθεροποίηση	Εδάφη, Ιλύες	Metals and metalloids (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, U, Se) Hydrophobic Organics (PAHs, PCBs, dioxins, furans, pentachlorophenol, DDT, dieldrin)	- Phreatophyte trees to transpire large amounts of water for hydraulic control - Grasses with fibrous roots to stabilize soil erosion - Dense root systems are needed to sorb/bind contaminants
Φυτοεξαγωγή	Εδάφη, Ιλύες	Metals: Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn; Radionuclides: ⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu, ²³⁴ , ²³⁸ U	- Ηλιάνθοι - Indian mustard - Rape seed plants - Barley, Hops - Crucifers - Serpentine plants - Nettles, Dandelions
Φυτοεξάτμιση	Εδάφη, Ιλύες, υπόγεια ύδατα	Chlorinated solvents, MTBE, some inorganics (Se, Hg, and As)	- Herbaceous species - Trees - Wetland species
ΡΙζοδιήθηση	Υπόγεια ύδατα, Νερό και απόβλητα σε αβαθείς λίμνες ή τεχνητούς υδροβιότοπους	Μέταλλα (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu) Ραδιενεργά στοιχεία (¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, U) Υδροφόβα οργανικά	- Υδροφιλά φυτά: Emergents (bullrush, cattail, coontail, pondweed, arrowroot, duckweed) - Submergents (algae, stonewort, parrotfeather, Eurasian water milfoil, Hydrilla)

Στην περίπτωση του καδμίου (Cd) για παράδειγμα, η συγκέντρωση είναι σημαντικά χαμηλότερη (100 mg kg⁻¹) λόγω της υψηλής τοξικότητας αυτού του μετάλλου⁸⁵. Σε πειράματα θερμοκηπίου ο ηλιάνθος και η ινδική μουστάρδα μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες Ζη. Ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φυτοεξαγωγή Ζη ακόμα και αν το χώμα είναι μετρίως μολυσμένο (περίπου 200 mg Ζη kg⁻¹ εδάφους). Η καλλιέργεια των υπό εξέταση αυτών φυτών επέτρεψε την απομάκρυνση των περίπου 20 kg Ζη που περιέχεται σε μολυσμένα εδάφη⁷⁷. Τρία είδη φυτών, ο ηλιάνθος (*H. annuus*), ο καπνός (*N. tabacum*), και η βετιβέρια (ψηλό, φουντωτό πολυετές χόρτο, με

μακρυά, στενά φύλλα και μια μάζα από λεπτά, σπογγώδη ριζίδια), (*V.Zizanioides*), έδειξαν ορατά συμπτώματα φυτοτοξικότητας, μετά την έκθεση τους σε Pb. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb βρέθηκαν στις ρίζες του ηλίανθου, στους μίσχους και στα φύλλα (2668, 843, και 3611 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα τρία φυτικά είδη που ελέγχθηκαν έχουν δυνατότητες για φυτοεξαγωγή του Pb. Ο ηλίανθος ωστόσο πληροί καλύτερα τις προϋποθέσεις ως φυτό υπερσυσσωρευτής για την αποκατάσταση περιοχών όπου υπήρχαν εγκαταλελειμμένα ορυχεία και έχουν μολυνθεί με αυξημένα επίπεδα ⁸⁶. Με σκοπό να αξιολογήσουν τις δυνατότητες του ηλίανθου, της ρετινολαδιάς ή ρίκινος (γνωστό γιατί από αυτό το φυτό εξάγεται το καστορέλαιο, τα είδη αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα που περιέχει αυξανόμενες δόσεις Pb (0, 50, 100, 200 και 400 mg L^{-1}) κατά τη 30 ημερών. Η συγκέντρωση και η συνολική περιεκτικότητα Pb παρατηρήθηκε, σε γενικές γραμμές, στις ρίζες των υπό μελέτη ειδών και παρουσίασαν θετικά στοιχεία για φυτοεξαγωγή⁸⁷. Παρατηρείται ότι η εξυγίανση εδαφών από βαρέα μέταλλα στηρίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά. Μέχρι σήμερα έχουν προσδιοριστεί περισσότερα από 400 φυτικά είδη, που ανήκουν σε τουλάχιστον 45 οικογένειες φυτών, με ικανότητες συσσώρευσης βαρέων μετάλλων εκ των οποίων κάποια χρησιμοποιούνται ήδη σε προγράμματα φυτοεξυγίανσης.⁷⁹ Επίσης, το Indian mustard (*Brassica juncea*) όπως αναφέρθηκε παραπάνω συσσωρεύει σημαντικές ποσότητες μολύβδου και χρησιμοποιείται ευρέως σε προγράμματα φυτοεξυγίανσης. Άλλα φυτικά είδη που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η λεύκα, το τριφύλλι, ο ηλίανθος, το καλάμι, και η τσουκνίδα. Οι λεύκες, έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικές στην προσρόφηση και συσσώρευση αρσενικού και καδμίου. Οι ηλίανθοι έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την εξυγίανση επιφανειακών υδάτων κοντά στο Τσερνόμπιλ. Εν συνεχεία ο ηλίανθος (*Helianthus annuus*), το καλαμπόκι (*Zea maize*), ένα είδος καλαμιού (*Sorghum bicolor*), τα πράσινα φασόλια (*Vigna radiata*) και το αράπικο φυστίκι (*Arachis hypogaea*), εκτέθηκαν σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις (10, 20, 30, 40, 50 ppm) Cr ως διχρωμικό κάλιο ^{88,89}. Για σκοπούς φυτοαπορρύπανσης έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης και αρκετά καλλωπιστικά

φυτά όπως ο αμάρανθος, ο κατιφές, με σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με την φυτοεξαγωγή Ni το οποίο βρέθηκε σε επιμέρους όργανα των φυτών αυτών.⁹⁰ Ο πιο γνωστός υπερσυσσωρευτής είναι το φυτό *Thlaspi caerulescens*. Ενώ τα περισσότερα φυτά εμφανίζουν συμπτώματα τοξικότητας σε συγκεντρώσεις Zn περίπου 100 ppm, το *Thlaspi caerulescens* μπορεί να συσσωρεύσει έως και 26.000 ppm χωρίς κανένα σύμπτωμα. Εκτός από Zn, έχει την ικανότητα να συσσωρεύει και μεγάλες ποσότητες Cd ⁹¹. Πάνω από 400 είναι τα υπερσυσσωρευτικά φυτά που έχουν αναφερθεί από διαφορετικές οικογένειες όπως αναφέραμε παραπάνω. Αυτά τα φυτά επιλέγονται και φυτεύονται σε μια περιοχή με βάση τα μέταλλα που υπάρχουν, την κατάσταση και το επίπεδο της μόλυνσης. Αφού έχουν αναπτυχθεί για αρκετές εβδομάδες ή μήνες, τα φυτά συγκομίζονται. Η φύτευση και η συγκομιδή τους μπορεί να επαναληφθεί για να μειώσουν τα επίπεδα ρυπαντών σε επιτρεπτά όρια⁹². Η υψηλότερη αφαίρεση καδμίου παρατηρήθηκε από τις ρίζες των ταχέως αναπτυσσόμενων δέντρων (από 49% σε 89%). Ο λόγος για την υψηλότερη αφαίρεση του στοιχείου κινδύνου από τις ρίζες της ιτιάς και της λεύκας οφείλεται στην υψηλότερη απόδοση βιομάζας της ρίζας των φυτών. Επίσης, το καλαμπόκι αφαιρεί το υψηλότερο ποσό του καδμίου από τις ρίζες (43%). ενώ στην περίπτωση του ηλίανθου, η αφαίρεση καδμίου από τις ρίζες και τα φύλλα φτάνει το 17% και 12% αντίστοιχα.^{33,93}

3.6 Φυτοαπορρύπανση και βαρέα μέταλλα

Οι χημικές και οι φυσικές απόπειρες θεραπείας μολυσμένων περιοχών επηρεάζουν ανεπανόρθωτα τις ιδιότητες του εδάφους, προκαλούν καταστροφή της βιοποικιλότητας και μπορούν να καταστήσουν το έδαφος άχρηστο μέσο για την ανάπτυξη των φυτών. Αυτές οι μέθοδοι αποκατάστασης μπορούν επίσης να είναι δαπανηρές. Μεταξύ των τεχνολογιών αποκατάστασης, η φυτοεξαγωγή όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι μία από τις χαμηλότερες σε κόστος τεχνικές αποκατάστασης του εδάφους. Υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθούν κατάλληλες αποδοτικές βιολογικές τεχνικές αποκατάστασης για την απομάκρυνση προσμείξεων χωρίς να επηρεάζουν τη γονιμότητα του εδάφους. Η Φυτοθεραπεία περιλαμβάνει τη χρήση των φυτών για την αφαίρεση, τη μεταφορά, τη σταθεροποίηση και την υποβάθμιση των ρυπαντών στο έδαφος, τα ιζήματα και το νερό. Η ιδέα ότι τα φυτά μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την περιβαλλοντική αποκατάσταση είναι πολύ παλιά και δεν μπορεί να αποδοθεί σε κάποια συγκεκριμένη πηγή.⁹² Το έδαφος, επειδή ακριβώς αποτελεί υπόστρωμα, πάνω στο οποίο λειτουργούν τα φυσικά και αγρονομικά οικοσυστήματα, δέχεται την είσοδο βαρέων μετάλλων από διάφορες πηγές ⁹⁴. Όταν ο ρυθμός εξόρυξης ενός συγκεκριμένου στοιχείου υπερβαίνει το ρυθμό της φυσικής του ανακύκλωσης τότε το στοιχείο αυτό μπορεί να θεωρηθεί πιθανός ρυπαντής. Ορισμένα φυτά, υπερσυσσωρευτές, απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σύγκριση με άλλα φυτά. Τα φυτά αυτά μπορούν να συσσωρεύσουν και να ανεχθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων στους βλαστούς τους από εκείνα που συνήθως δεν αποτελούν συσσωρευτές, χωρίς ορατά συμπτώματα. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση εξαρτάται από τον τύπο και την έκταση της μόλυνσης, τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, και την αποτελεσματικότητα της αφαίρεσης του μετάλλου από τα φυτά, η οποία κυμαίνεται συνήθως από 1 έως 20 έτη . Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για την αποκατάσταση μεγάλων εκτάσεων γης που έχουν μολυνθεί σε μικρά βάθη με χαμηλά έως μέτρια επίπεδα του μετάλλου-ρυπαντών.⁹² Με βάση τους διάφορους μηχανισμούς αντοχής που έχουν αναπτύξει τα φυτά στα βαρέα μέταλλα διακρίνονται τρεις βασικούς τύπους αντίδρασης: α) η στρατηγική του αποκλεισμού-εξαίρεσης, στην οποία η συγκέντρωση του μετάλλου στους ιστούς διατηρείται σε ένα σταθερό, χαμηλό επίπεδο μέχρις ότου η συγκέντρωσή του στο έδαφος φτάσει ένα κρίσιμο σημείο, πέρα από το οποίο αρχίζει η τοξική δράση και ακολουθεί η χωρίς περιορισμούς μεταφορά του μετάλλου μέσα στο φυτό. Τα φυτά που ακολουθούν αυτήν τη στρατηγική περιορίζουν τη μεταφορά των μετάλλων στους βλαστούς, όσο υψηλές και αν είναι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο περιβάλλον και στις ρίζες, β) η στρατηγική των δεικτών, κατά την οποία η πρόσληψη και μεταφορά του μετάλλου στους βλαστούς είναι ελεγχόμενη ή επικρατεί παθητική πρόσληψη, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του μετάλλου στο φυτό να αντικατοπτρίζει τη συγκέντρωσή του στο έδαφος, και γ) η στρατηγική της συσσώρευσης, στην οποία το μέταλλο συγκεντρώνεται εξ αρχής ενεργά στους φυτικούς ιστούς οποιαδήποτε και αν είναι η συγκέντρωσή του στο έδαφος (βιοσυσσωρεύει)^{95,35}. Έτσι, η αντίσταση των φυτών στα μέταλλα μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους: μέσω της αποφυγής και μέσω της αντοχής. Η αποφυγή αναφέρεται

στην ικανότητα του φυτού να αποτρέπει την υπερβολική πρόσληψη μετάλλων ενώ, η αντοχή αναφέρεται στην ικανότητα του φυτού να αντιμετωπίζει επιτυχώς τα μέταλλα που βρίσκονται σε περίσσεια μέσα στο σώμα του ^{14,96}.

Πώς όμως τα φυτά υπερσυσσωρευτές έχουν καταφέρει αυτή την αξιοσημείωτη βιο-συσσώρευση των μετάλλων του εδάφους; Έρευνες έχουν εντοπίσει αρκετά χαρακτηριστικά που είναι σημαντικά: Πρώτον το φυτό πρέπει να είναι σε θέση να ανεχθεί υψηλά επίπεδα του στοιχείου που πρόκειται να απορροφήσει στις ρίζες και στα κύτταρα του βλαστού του. Η υπερ-ανοχή (hypertolerance) είναι το κλειδί και η ιδιότητα που καθιστά την υπερσυσσώρευση δυνατή. Αυτή η ανοχή πιστεύεται ότι προκύπτει λόγω της διαμερισματοποίησης των φυτών και της διαφορετικής ανάγκης του κάθε μέρους αυτού. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της απομόνωσης κενοτοπίων από τους πρωτοπλάστες των κυττάρων του καπνού τα οποία είχαν συσσωρεύσει υψηλά επίπεδα Cd και Zn. Η υπερ-ανοχή για τα φυτά υπερσυσσωρευτές οφείλεται σε ένα μηχανισμό ο οποίος δεν είναι ακόμη γνωστός. Δεύτερον το φυτό θα πρέπει να διαθέτει την ικανότητα να μετατοπίζει ένα στοιχείο ρυπαντή από τις ρίζες και τους βλαστούς με υψηλούς ρυθμούς. Κανονικά, οι συγκεντρώσεις Zn, Cd και Ni είναι 10 φορές υψηλότερες από ό, τι στους βλαστούς, αλλά σε φυτά υπερσυσσωρευτές οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στους βλαστούς μπορούν να υπερβούν ακόμα και τα επίπεδα της ρίζας. Τέλος θα πρέπει να υπάρχει μια ταχεία ταχύτητα πρόσληψης για το στοιχείο ρυπαντή ως προς τα επίπεδα που εμφανίζεται στο έδαφος. Εδώ, υπάρχουν αρκετά διαφορετικά μοτίβα τα οποία έχουν παρατηρηθεί σε διάφορες ομάδες των υπερ-συσσωρευτών ⁹⁷. Η ριζοαποδόμηση, (γνωστή και ως φυτοδιέγερση, ριζοσφαιρική βιοαποδόμηση ή φυτουποβοηθούμενη βιοαποκατάσταση/αποδόμηση) αναφέρεται στην αποσύνθεση των ρύπων που περιέχονται στο έδαφος μέσω μίας έντονης βιοδραστικότητας που λαμβάνει χώρα στη ριζόσφαιρα. Οι ρίζες ενός φυτού εκκρίνουν μία σειρά από κοινά συστατικά που περιλαμβάνουν σάκχαρα, αμινοξέα, οργανικά οξέα, λιπαρά οξέα, στερόλες, πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια, κετόνες (φλαβονόνες), ένζυμα κ.α. Η φυτοαποδόμηση (γνωστή και ως φυτομετατροπή-phytotransformation) είναι η πρόσληψη, μεταβολισμός και αποδόμηση των ρυπαντών στη μάζα του φυτού, ή η αποδόμηση των ρύπων

εξωτερικά του φυτού μέσω της δράσης συστατικών όπως ένζυμα, τα οποία παράγονται και διαχέονται από τα φυτά. Η φυτοαποδόμηση επομένως δεν εξαρτάται από την παρουσία μικροοργανισμών που σχετίζονται με τη ριζόσφαιρα. Για τον τύπο της φυτοαποδόμησης που λαμβάνει χώρα στη μάζα του φυτού, απαιτείται η ικανότητα του φυτού να προσλαμβάνει τον ρύπο. Η φυτοεξάτμιση, περιλαμβάνει την πρόσληψη πτητικών ή μη πτητικών ρύπων από το έδαφος, μετατροπή τους σε πτητική μορφή και μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα μέσω της διαπνοής. Η φυτοεξάτμιση είναι μια κατ'αρχάς διαδικασία εξαγωγής του ρύπου, όμως η αρχική μορφή του ρύπου μπορεί να μεταβληθεί μέσω μίας σειράς από διαδικασίες μεταβολισμού που αρκετές φορές μετασχηματίζει τον ρύπο σε μία λιγότερο τοξική μορφή. Η φυτοεξάτμιση είναι εφαρμόσιμη τόσο σε οργανικούς όσο και σε μη οργανικούς ρυπαντές. Ένα παράδειγμα φυτοεξάτμισης ανόργανου ρυπαντή περιλαμβάνει τη μετατροπή του ισχυρά τοξικού ιόντος υδραργύρου στη λιγότερο τοξική μορφή του στοιχειακού υδραργύρου. Η φυτοσταθεροποίηση (γνωστή επίσης και ως επί τόπου αδρανοποίηση ή φυτοακινητοποίηση) αφορά τη χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, ή καταβύθιση, συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος) Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτο-διήθηση) είναι η προσρόφηση ή η καταβύθιση πάνω στις ρίζες, ή η απορρόφηση από τις ρίζες, των ρύπων που βρίσκονται στο διάλυμα που περιβάλλει τη ζώνη του ριζικού συστήματος. Ο ρύπος μπορεί να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή μπορεί να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού γεγονός που εξαρτάται από τη φύση του, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού.

3.6.1 Φυτοαπορρύπανση και Χρώμιο

Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα φυτά για την ικανότητά τους να απομακρύνουν και να απορροφούν χρώμιο, από ρυπασμένα εδάφη. Το φυτό (*Brachiaria mutica*) για παράδειγμα, ένα είδος γρασιδιού, βιοσυσσωρεύει χρώμιο στις ρίζες, η συγκέντρωση του οποίου σχεδόν 1.000 φορές υψηλότερη από ό, τι στους βλαστούς. Οι τιμές συγκέντρωσης Cr στα φυτά συχνά είναι υψηλότερες από το φυσιολογικό εύρος. Η συγκέντρωση χρωμίου

μειώνεται κατά σειρά: ρίζες> φύλλα> κοτσάνια στην περίπτωση του αραβοσίτου, του ηλίανθου, στην περίπτωση ορισμένων δέντρων.³³

3.6.2 Φυτοαπορρύπανση και Νικέλιο

Τόσο το χρώμιο όσο και το νικέλιο συσσωρεύονται κυρίως στις ρίζες όλων των δοκιμαζόμενων φυτών (98.7% Cr και 92% Νί στην ιτιά, 70% Cr και 66% Νί στη λεύκα, 50% Cr και 43% Νί στον αραβόσιτο, 65% Cr και 47% Νί στον ηλίανθο). Υψηλότερες ποσότητες του Cr και Ni απομακρύνθηκαν από τα φύλλα του αραβοσίτου σε σύγκριση με τους μίσχους (27% Cr και 23% Ni), καθώς και από τα κοτσάνια του ηλίανθου σε σχέση με τα φύλλα (17% Cr και 31% Ni). Μία σημαντικά υψηλή ποσότητα νικελίου βρέθηκε σε ρίζες ηλίανθου ($5,04 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$). Ωστόσο, τα φύλλα της ιτιάς έχουν αποδείξει την ικανότητά τους να συσσωρεύουν αυτό το στοιχείο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι σε άλλα φυτά που δοκιμάστηκαν - έως $3,88 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ στα φύλλα³³.

3.7 Ηλίανθος και φυτοαπορρύπανση

Η φυτοαπορρύπανση στηρίζεται κυρίως στο ριζικό σύστημα του ηλίανθου, το οποίο προχωράει βαθιά στο χώμα και διακλαδίζεται σε πολλές πλάγιες δευτερογενείς ρίζες, οι οποίες είναι πυκνές και λεπτές και αναπτύσσονται σε βάθος περίπου 30cm. Οι πρωτογενείς ρίζες του φυτού μπορούν να φτάσουν μέχρι και 2m βάθος από την επιφάνεια του εδάφους. Επομένως είναι σε θέση να αντλούν το άζωτο και την υγρασία από τα χαμηλότερα στρώματα του εδάφους, έτσι ώστε να αναπτύσσονται και σε περιοχές που χαρακτηρίζονται πολύ ξηρές για άλλες καλλιέργειες και έχουν περιορισμένες βροχοπτώσεις. Ο ηλίανθος. Σε διάφορες μελέτες⁹⁸ έχει χρησιμοποιηθεί το φυτό αυτό με στόχο την φυτοαπορρύπανση μολυσμένων περιοχών και την απορρόφηση των τοξικών και επιβλαβών στοιχείων, λόγω της βιομάζας του. Στον *Helianthus annuus* L. διαπιστώθηκε ότι οι ταξιανθίες, συσσωρεύουν τα μεγαλύτερα ποσά σε νικέλιο, σε υποστρώματα στα οποία εισήχθησαν 25, 50, 75 και $150 \text{ mg Ni} \cdot \text{dm}^{-3}$. Σε υπόστρωμα μολυσμένο με νικέλιο ($300 \text{ mg Ni} \cdot \text{dm}^{-3}$), η υψηλότερη περιεκτικότητα του μετάλλου αυτού καταγράφηκε στα φύλλα ενώ το χαμηλότερο στις ταξιανθίες⁹⁰. Ένα σημαντικά υψηλό ποσοστό του χρωμίου ευρέθη σε ρίζες ηλίανθου ($7,02 \text{ mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1}$). Μικρότερες ποσότητες Cr σε

ηλίανθου (*Helianthus annuus L.*) ρίζες ($3,21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) βρέθηκαν σε εδάφη λυμάτων³³. Για τον ηλίανθο ο οποίος καλλιεργείθηκε σε μια περιοχή εξόρυξης πρώην ουρανίου στη Γερμανία βρέθηκαν ότι οι 140-170 ημέρες της ανάπτυξης του φυτού είναι οι βέλτιστες, για να φθάσει ένα ανώτατο όριο για την εξαγωγή, 25 στοιχείων Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Th, U, Zn, και σπάνιες γαίες προσδιορίστηκαν στους βλαστούς, καθώς και στο σύνολο της βιομάζας του φυτού^{99,100}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μελέτης, είναι για τα δείγματα του φυτού ηλίανθου και συγκεκριμένα για τα επιμέρους τμήματα του φυτού, τους κορμούς, τα φύλλα και τις ρίζες που έχουν καλλιεργηθεί με ρυπασμένο νερό, να βρεθεί η ποσότητα απορρόφησης, χρωμίου και νικελίου, και να συγκριθεί η κάθε διαφορετική συγκέντρωση ποτίσματος με τη συγκέντρωση μάρτυρα. Η μελέτη των επιμέρους τμημάτων του φυτού γίνεται στο πλαίσιο της μελέτης ολόκληρου του φυτού καθώς και του βρώσιμου τμήματος αυτού. Ο ηλίανθος αποτελεί ένα σημαντικό φυτό για την διατροφή του ανθρώπου διότι το ηλιέλαιο καθώς και ο ηλιόσπορος αποτελούν σημαντικό μέρος της διατροφικής αλυσίδας. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμη η περαιτέρω μελέτη των τμημάτων του φυτού. Η τμηματοποίηση του φυτού έγινε με σκοπό την επιμέρους σύγκριση των ποσοτήτων χρωμίου και νικελίου που απορροφήθηκαν, από κάθε μέρος του φυτού ξεχωριστά. Σήμερα αξιοποιούνται όλα τα τμήματα του φυτού. Η ικανότητα του φυτού να απορροφάει σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί εκτενώς, και αποτέλεσε βασικό κριτήριο για την επιλογή του, καθώς και οι μικρές απαιτήσεις ως προς την καλλιέργειά του. Στο πείραμα αυτό, λοιπόν στο θερμοκήπιο, σκοπός είναι η απόδειξη της φυτοεξαγωγής των μετάλλων χρωμίου και νικελίου από το φυτό *helianthus annuus* το οποίο καλλιεργήθηκε σε γλάστρες. Λόγω της μεγάλης βιομάζας του φυτού και της ικανότητας φυτοεξαγωγής, μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση στο πρόβλημα του Ασωπού και της περιοχής όπου καλλιεργούνται τρόφιμα βολβοί, τα οποία έχουν βρεθεί να περιέχουν σημαντικές ποσότητες των παραπάνω μετάλλων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

5.1 Καλλιέργεια ηλίανθου σε θερμοκήπιο

Σε εγκατάσταση θερμοκηπίου το οποίο βρίσκεται στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, η οποία αποτελείτο από έξι (6) παράλληλες γραμμές άρδευσης φυτών, και κάθε μία από τις παραπάνω σειρές, αποτελείτο από ένα δοχείο από πολυαιθυλένιο όγκου 300 L, μία επιφανειακή αντλία παροχής $2 \text{ m}^3/\text{h}$ σε μανομετρικό ύψος 3 m, και τρεις γλάστρες/κάδοι (συνολικά 6 δοχεία, 6 αντλίες και 18 γλάστρες) καλλιεργήθηκε το φυτό ηλίανθος (*Helianthus annuus*). Σε κάθε παράλληλη γραμμή άρδευσης υπήρχαν συνολικά 3 γλάστρες. Το χώμα που χρησιμοποιήθηκε και στις δεκαοχτώ γλάστρες ήταν επιβαρυμένο και ρυπασμένο με βαρέα μέταλλα από προηγούμενες πειραματικές και ερευνητικές διεργασίες^{42, 101}. Ωστόσο το χώμα σε κάθε γλάστρα ξεχωριστά ομογενοποιήθηκε, με τη χρήση φτυαριού, με τύρφη. Οι ηλίανθοι φυτεύθηκαν σε πλαστικές γλάστρες δύο διαφορετικών διαστάσεων όγκου περίπου 300 L, διαμέτρου 80 cm και ύψους 60 cm (3 φυτά σε κάθε μικρή γλάστρα) και σε πλαστικές γλάστρες/κάδους όγκου περίπου 600 L, διαμέτρου 100 cm και ύψους 80 cm (5 φυτά σε κάθε μεγάλη γλάστρα). Κάθε πλαστική δεξαμενή νερού ήταν διαγραμμισμένη στο εξωτερικό μέρος της με μαύρο ανεξίτηλο μαρκαδόρο έτσι ώστε κάθε γραμμή ύψους δεξαμενής να αντιστοιχεί σε όγκο υγρού ενός λίτρου. Το πότισμα γινόταν ξεχωριστά για κάθε γλάστρα, χειροκίνητα (ποτιστήρια των 10 λίτρων) και καταγραφόταν έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ότι κάθε γλάστρα θα ποτίζεται με την ίδια ποσότητα. Για τις μικρές γλάστρες η ποσότητα ποτίσματος αντιστοιχούσε σε 10L (ένα δηλαδή ποτιστήριο) ενώ για τις μεγάλες σε 20L (δηλαδή δύο ποτιστήρια). Εκτός από την πρώτη σειρά φυτών που ποτίζονταν με καθαρό νερό (φυτά μάρτυρες) τα φυτά των υπόλοιπων πέντε κλάδων ποτίζονταν με διαλύματα εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] και δισθενούς νικελίου [Ni(II)] τα οποία παρασκευάστηκαν από στερεό διχρωμικό κάλιο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και ένυδρο χλωριούχο νικέλιο $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα. Στις γλάστρες και τους κάδους

μεταφυτεύθηκαν, στην αρχή, φυτά τα οποία καλλιεργήθηκαν, αρχικά, σε φυτώριο. Συγκεκριμένα, αρχικά, προμηθευτήκαμε σπόρους ηλίανθου , και αυτοί φυτεύτηκαν σε θήκες φυτωρίου από φελιζόλ. Τα φυτά παρέμειναν εκεί για τρεις εβδομάδες και ποτίζονταν με καθαρό νερό (βλέπε εικόνες 5.2 έως 5.8). Στη συνέχεια, όταν βλάστησαν, νεαρά υγιή φυτά του ίδιου περίπου μεγέθους μεταφυτεύτηκαν στην εγκατάσταση του θερμοκηπίου. Η καλλιεργητική περίοδος διήρκεσε από τον Απρίλιο έως τον Ιούλιο (9/4/2014 ημερομηνία φύτευσης στο φυτώριο έως και τις 21/7/2014 ημερομηνία εκρίζωσης φυτών). Η λίπανση των φυτών ήταν συστηματική, με πρόγραμμα που ακολουθείται και από αγρότες που φυτεύουν συμβατικές καλλιέργειες. Αυτό, διότι στόχος του πειράματος δεν ήταν η δημιουργία βιολογικής αλλά, αντίθετα, συμβατικής καλλιέργειας, με σκοπό το πείραμα να προσομοιάζει σε πραγματικές συνθήκες πεδίου, συμβατικής παραγωγής. Το λίπασμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν χαλκός $Cu(OH)_2$ με προσθήκη κατά μέσο όρο 2-5 g στερεού λιπάσματος ανά φυτό κάθε 30 ημέρες. Το στερεό λίπασμα διαλυόταν σε καθαρό νερό και η προσθήκη του διαλύματος γινόταν με ποτιστήρι. Το πότισμα γινόταν κάθε 2-10 ημέρες ανάλογα με την υγρασία του χώματος. Το καθαρό νερό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και ως βάση για τη δημιουργία διαλυμάτων βαρέων μετάλλων ήταν νερό ΕΥΔΑΠ. Τα φυτά παρακολουθούνταν σε καθημερινή βάση για τυχόν ασθένειες ή παρουσίαση τοξικότητας. Μέρος των φυτών καλλιεργήθηκαν από τον Δρ Σωτήρη Στασινό στο πλαίσιο μεταδιδακτορικής του έρευνας.



Εικόνα 5.1: Εγκατάσταση θερμοκηπίου



Εικόνα 5.2: Σπόροι ηλίανθου σε φυτώριο πριν το φύτεμα.



Εικόνα 5.3: Αρχικό στάδιο ηλίανθου σε φυτώριο



Εικόνα 5.4: Αρχικό στάδιο ηλίανθου στο θερμοκήπιο



Εικόνα 5.5: Ανάπτυξη φυτών στις 50 ημέρες.



Εικόνα 5.6: Ανάπτυξη φυτών στις 90 ημέρες.



Εικόνα 5.7: Τελικό στάδιο ανάπτυξης ηλίανθου στο θερμοκήπιο.



Εικόνα 5.8: Ηλίανθος στο θερμοκήπιο

5.1.1 Αντιδραστήρια

Για το πότισμα του ηλίανθου χρησιμοποιήθηκαν, εκτός από καθαρό νερό και οι εξής συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και νικελίου: 100, 500, 1000, 5000 και 10000 $\mu\text{g/L}$. Η παρασκευή έγινε μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL. Σε αυτήν διαλύθηκαν οι ποσότητες που απαιτούνται για την παρασκευή $5 \times 300 = 1500$ λίτρων διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Συνολικά, η ποσότητα που απαιτείται είναι: $(10000 + 5000 + 1000 + 500 + 100) \mu\text{g/L} \times 300 \text{ L} = 4,98 \text{ g Cr(VI)}$

Μοριακό βάρος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294$. Ατομικό βάρος $\text{Cr} = 52$.

Έτσι, τα 4,98 g Cr βρίσκονται σε $294 \times 4,98 / 104 = 14,08 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Για το $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Αντιστοίχως για παρασκευή ίδιας συγκέντρωσης διαλυμάτων απαιτούνται 3,2 g Ni.

Μοριακό βάρος $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 237,7$. Ατομικό βάρος $\text{Ni} = 58,7$

Έτσι, τα 3,2 g Ni βρίσκονται σε $237,7 \times 4,98 / 58,7 = 20,17 \text{ g NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ο υπολογισμός των απαιτούμενων mL από τα 1000 mL διαλύματος που παρασκευάστηκαν τα οποία στη συνέχεια πρέπει να διαλυθούν σε 300 L νερού προκειμένου να παρασκευαστούν τα ζητούμενα διαλύματα προκύπτει ως εξής:

$100 \mu\text{g/L} \rightarrow 6 \text{ mL}$ (ήτοι $100 / 16600 \times 1000 \text{ mL}$)

$500 \mu\text{g/L} \rightarrow 30 \text{ mL}$ (ήτοι $500 / 16600 \times 1000 \text{ mL}$)

$1000 \mu\text{g/L} \rightarrow 60 \text{ mL}$ (ήτοι $1000 / 16600 \times 1000 \text{ mL}$)

$5000 \mu\text{g/L} \rightarrow 301 \text{ mL}$ (ήτοι $5000 / 16600 \times 1000 \text{ mL}$)

$10000 \mu\text{g/L} \rightarrow 602 \text{ mL}$ (ήτοι $10000 / 16600 \times 1000 \text{ mL}$)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Cr και του Ni στα φυτά ήταν νιτρικό οξύ (65% v/v, υπερκάθαρου βαθμού), υπερκάθαρο νερό (Millipore, MilliQ), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), Standard Reference Material NIST 1573a (tomato leaves) από το National Institute of Standard and Technology for Plants Analysis.

5.1.2 Όργανα

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την στοιχειακή ανάλυση στα τμήματα των φυτών ήταν ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Perkin Elmer SIMAA 6000 simultaneous multi-elemental atomic absorption spectrometer & THGA graphite furnace & Zeeman background corrector). Η χώνευση των δειγμάτων έγινε σε φούρνο μικροκυμάτων MARS X-Press (CEM Corporation) ^{56, 102}.

5.2 Αναλυτική πορεία για φυτά

Οι συγκεντρώσεις σε εξασθενές χρώμιο και νικέλιο των διαλυμάτων νερού που παρασκευάστηκαν στις πέντε από τις έξι δεξαμενές 300 L ήταν 100 μg/L, 500 μg/L, 1000 μg/L, 5000 μg/L και 10000 μg/L, αντίστοιχα, ενώ μία δεξαμενή πληρώθηκε με καθαρό νερό ΕΥΔΑΠ (control) όπου η συγκέντρωση Cr και Ni ήταν ~0 μg/L. Κατά τη συγκομιδή, ελήφθησαν από 6 έως 9 φυτά ανά συγκέντρωση, διαχωρίστηκαν και τεμαχίστηκαν σε τρία μέρη, στις ρίζες, στους κορμούς και στα φύλλα τους, με ανοξείδωτους κοπτήρες. Στη συνέχεια τα τμήματα του κάθε φυτού κωδικοποιήθηκαν ανάλογα με τη συγκέντρωση ποτίσματος (από 0 έως 5), το νούμερο του κάθε φυτού (από 1 έως 9) και το τμήμα από το οποίο προέρχεται. (P για τις ρίζες, K για τους κορμούς, Φ για τα φύλλα) π.χ. δείγμα με κωδικό «0.3.K», δηλαδή σειρά 0 (ποτίστηκε με καθαρό νερό), είναι το 3^ο φυτό της γλάστρας και πρόκειται για τον κορμό του. Ακολουθεί ζύγιση του κάθε τμήματος του φυτού ξεχωριστά. Οδηγήθηκαν σε κλίβανο αποξήρανσης για την μερική απομάκρυνση της υγρασίας και αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες κατάψυξης (-12°C). Για την καλύτερη αξιοποίηση των τμημάτων του κάθε φυτού τα δείγματα αλέστηκαν/ομογενοποιήθηκαν έτσι ώστε να γίνουν σκόνη (Αφαιρούνται, με τσιμπιδάκι, τυχόν πέτρες που υπάρχουν στις ρίζες των φυτών πριν την ομογενοποίηση). Γίνεται ομογενοποίηση όλης της ποσότητας από κάθε μέρος του φυτού, καθώς είναι πιθανόν να υπάρχουν διαφορές στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά φύλλα του ίδιου φυτού ή σε διαφορετικό ύψος κορμού του ίδιου φυτού κλπ. Τα ομογενοποιημένα δείγματα θα συσκευασθούν και θα αποθηκευτούν σε πλαστικά δοχεία των 40ml, με πώμα. Στη συνέχεια, γίνεται ζύγιση αντιπροσωπευτικής ποσότητας από κάθε δείγμα (περίπου 8g) και τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο πριν τη λυοφιλίωση.

5.3 Προσδιορισμός χρωμίου και νικελίου στα φυτά.

5.3.1 Αναλυτική πορεία

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 24h σε ψυγείο στους -80°C και στη συνέχεια αφού ανοίχθηκαν τα πώματα, τα δοχεία οδηγήθηκαν σε λυοφιλιωτή (freeze dryer) ο οποίος βρίσκεται στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, για 48 h στους -55°C και πίεση -1 bar , προκειμένου να εξαχνωθεί, υπό κενό, το νερό (πάγος) που περιέχεται στα φυτά.



Εικόνα 5.9: Λυοφιλιωτής (freeze dryer)

Μετά τη λυοφιλίωση, η πούδρα, πλέον, από κάθε φυτό, φυλάχθηκε σε ξεχωριστά πλαστικά δοχεία των 40 mL με πώμα. Τα δοχεία σφραγίστηκαν με ταινία από teflon (Parafilm) για προστασία των αποξηραμένων φυτών από την υγρασία. Από κάθε φυτό ζυγίστηκε, σε αναλυτικό ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων, δείγμα βάρους 0,5 g σε σωλήνες από teflon. Σε αυτό προστέθηκαν, με πιπέτα, 5 mL suprapure HNO_3 (65% v/v) και 1 mL υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 , και το διάλυμα από εκεί οδηγήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων. Στο φούρνο έγινε χώνευση των δειγμάτων σε πρόγραμμα τριών σταδίων (150°C για 7 min, 170°C για 10 min και 180°C για 10 min). Η ισχύς χώνευσης, στο φούρνο μικροκυμάτων, ήταν 100 w ανά δείγμα.



Εικόνα 5.10: Φούρνος μικροκυμάτων

Μετά τη χώνευση, τα δείγματα οδηγήθηκαν σε απαγωγό, ξεβιδώθηκαν τα πλαστικά καλύμματα των σωλήνων teflon και αφέθηκαν να κρυώσουν. Στη συνέχεια κάθε δείγμα αραιώθηκε μέχρι τελικού όγκου 20 mL, μέσω υπερκάθαρου νερού, και αδειάστηκε σε πλαστικό δοχείο με κάλυμμα. Για χώνευση, εκτός από τα δείγματα φυτών, οδηγήθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων και "τυφλά" δείγματα, δηλαδή δείγματα που περιείχαν μόνο surpature HNO_3 (65% v/v) και υπεροξείδιο του υδρογόνου, με σκοπό να υπολογιστεί τυχόν επιμόλυνσή του υπερκάθαρου νιτρικού οξέος με συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου, έτσι, ώστε αυτές να αφαιρεθούν από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ίδιων βαρέων μετάλλων στα φυτά. Επίσης, σε κάθε σειρά χώνευσης, εκτός από τυφλά δείγματα τοποθετήθηκαν και δείγματα από το Standard Reference Material NIST 1573a (tomato leaves) με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας των αναλύσεων. Το παραπάνω Standard Reference Material από National Institute of Standards & Technology χρησιμοποιείται για αναλύσεις βαρέων μετάλλων σε φυτά και επελέγη, μεταξύ πολλών άλλων υλικών, για τη συνάφειά του με τα δείγματα προς ανάλυση και την παραπλήσια συγκέντρωσή του σε χρώμιο και νικέλιο, σε σχέση, τουλάχιστον, με αυτήν που αναμενόταν, έστω και κατά προσέγγιση, να

ευρεθεί. Τα χωνευμένα δείγματα υπερκάθαρου νιτρικού οξέος και Standard Reference Material αναλύθηκαν επίσης μέσω ETAAS.

5.4 Αρχή μεθόδου

5.4.1 Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση AAS σε ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (ETAAS ή GFAAS)

Η AAS χρησιμοποιείται σε τρεις παραλλαγές: AAS με φλόγα (Flame AAS) για υγρό δείγμα, AAS με φούρνο γραφίτη (GFAAS, ETAAS) για υγρό ή στερεό δείγμα και AAS με σχηματισμό υδριδίων (HGAAS, ETAAS) για υγρό δείγμα. Οι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη και οι φούρνοι ράβδων άνθρακα είναι οι κυριότερες διατάξεις ατομοποίησης χωρίς φλόγα. Τα κύρια μειονεκτήματα ατομοποίησης με φλόγα είναι η απώλεια δείγματος και ο μικρός χρόνος παραμονής των ατόμων στη διαδρομή της φωτεινής δέσμης. Τα μειονεκτήματα αυτά παύουν να υφίστανται όταν εφαρμόζεται η τεχνική της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης. Ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη είναι πιο ευαίσθητος από τη φλόγα και απαιτεί μικρότερη ποσότητα δείγματος. Απαιτείται επιπρόσθετη διάταξη η οποία αποτελείται από τρία μέρη: 1) την κεφαλή, 2) την μονάδα παροχής ισχύος και 3) τη μονάδα ελέγχου αδρανούς αερίου. Η κεφαλή εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο στη θέση της μονάδας λύχνου-ψεκαστήρα. Η μονάδα ισχύος παρέχει το ρεύμα στην κατάλληλη τάση στην κεφαλή και επίσης αυτόματο έλεγχο όλου του προγράμματος θέρμανσης. Τέλος η μονάδα ελέγχου παροχής αερίου εξασφαλίζει τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής του αδρανούς αερίου μέσα στην κεφαλή. Η ροή αδρανούς αερίου Ar εξασφαλίζει την απομάκρυνση των συστατικών του υποστρώματος που εξαχνώνονται κατά το στάδιο της αποτέφρωσης και τα οποία σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργούσαν υψηλό σήμα απορρόφησης υποβάθρου. Η ροή αυτή εισάγεται από το άκρο του γραφίτη και εξέρχεται από τη θύρα εισαγωγής του δείγματος και προστατεύει επίσης το γραφίτη από οξειδωσή του. Ο γραφίτης μπορεί να τοποθετηθεί έτσι ώστε να θερμαίνεται είτε σε διεύθυνση παράλληλη/κατά μήκος, είτε σε διεύθυνση κάθετη/εγκάρσια, η πρώτη εξασφαλίζει πιο ομοιόμορφη θέρμανση και καλύτερα αποτελέσματα. Ένας τρόπος εισαγωγής του δείγματος είναι αυτός που εισήγαγε το 1977 ο L'νόν, ο οποίος πρότεινε να εισάγεται το δείγμα

σε λεπτή πλατφόρμα από γραφίτη μέσα στην κυψελίδα γραφίτη. Η πλατφόρμα αυτή θερμαίνεται αρχικά με ακτινοβολία από τα τοιχώματα του θερμού γραφίτη, οπότε η επιφανειακή θερμοκρασία της πλατφόρμας είναι υψηλότερη και πιο σταθερή, ώστε να περιορίζονται οι φυσικές και χημικές παρεμποδίσεις από το υπόστρωμα του δείγματος. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί γραφίτες επικαλυμένοι με Zr για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (150-300 αναλύσεις έναντι 20 των απλών). Μετά την εισαγωγή του δείγματος όγκου συνήθως 1-100μL, στον ηλεκτροθερμικό ατομοποιητή, η ατομοποίηση λαμβάνει χώρα σε τέσσερα ή περισσότερα στάδια, τα οποία προγραμματίζονται ως προς τη θερμοκρασία τους, τη διάρκειά τους και το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας. Τα τέσσερα πιο συνηθισμένα στάδια της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης είναι τα ακόλουθα: 1) Ξήρανση του δείγματος (εξαρτάται από τον όγκο δείγματος και το διαλύτη), το σύστημα θερμαίνεται επί 20-30 sec στους 110-125°C για την εξάτμιση των διαλυτών και την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών, 2) Πυρόλυση του υποστρώματος, εξατμίζονται τα συστατικά με μεγαλύτερο σημείο ζέσης, πυρολύονται τα συστατικά του υποστρώματος π.χ. λίπη, έλαια, τα οποία στη συνέχεια θα διασπαστούν και θα απανθρακωθούν. 3) Ατομοποίηση. Εφαρμόζεται η μέγιστη και η βέλτιστη ισχύς για να αυξηθεί η θερμοκρασία του ατομοποιητή στην επιθυμητή θερμοκρασία ατομοποίησης. Το προσδιοριζόμενο συστατικό διασπάται σε άτομα που εξατμίζονται ώστε να δημιουργηθεί νέφος ατόμων υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Συνήθως χρησιμοποιείται ακαριαία άνοδος της θερμοκρασίας, δηλαδή ο χρόνος που παρέχεται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μηδενικός. Η μέγιστη θερμοκρασία ανέρχεται σε 3000°C. Το σήμα μεταφέρεται και καταγράφεται στο καταγραφικό σύστημα ή στον υπολογιστή. 4) Καθαρισμός φούρνου. Στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο απομακρύνονται τα συστατικά του υποστρώματος και ετοιμάζεται ο γραφίτης για την επόμενη ανάλυση. Τα κύρια πλεονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης είναι η υψηλή ευαισθησία, η δυνατότητα ανάλυσης μικρών όγκων δείγματος, η δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων χωρίς ιδιαίτερη προκατεργασία σε πολλές περιπτώσεις και ο χαμηλός θόρυβος σήματος, καθώς και η δυνατότητα ατομοποίησης με τη χρήση αυτόματου δειγματολήπτη, γεγονός που συμβάλλει στην καλύτερη επαναληψιμότητα.¹⁰³



Εικόνα 5.11: Ηλεκτροθερμικό φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (ETAAS)



Εικόνα 5.12: Αυτόματος δειγματολήπτης ηλεκτροθερμικού φασματοφωτόμετρου (ETAAS).

5.5 Στατιστική επεξεργασία

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά μέσω του προγράμματος IBM SPSS 23.¹⁰⁴ Η περιγραφή των επιπέδων Cr και Ni στα διάφορα φυτά βασίστηκε στον υπολογισμό της διαμέσου (median) του μέσου (average) και της τυπικής απόκλισης (standard deviation). Αναφέρεται ότι η διάμεσος (50^ο εκατοστημόριο) είναι η τιμή από την οποία το 50% των παρατηρήσεων έχει μικρότερη ή ίση τιμή. Οι κατανομές των τιμών των παραπάνω μεταβλητών

στις περισσότερες περιπτώσεις απέκλιναν από την κανονική κατανομή, όπως αποδείχθηκε από το σχετικό γραφικό έλεγχο P-P plot στο SPSS 23.¹⁰⁵ Για τη διερεύνηση της σχέσης μεταξύ των επιπέδων Cr και Ni στα διάφορα φυτά και της συγκέντρωσης του νερού ποτίσματος στους ρύπους αυτούς, εφαρμόστηκε ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης του Spearman (Spearman's rank correlation coefficient), rho. Όταν $|\text{rho}| > 0,3$ και $p < 0,05$ τότε η σχέση είναι στατιστικά σημαντική. Για τις ανά δυο συγκρίσεις μεταξύ όλων των συγκεντρώσεων ρύπων στο νερό ποτίσματος εφαρμόστηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος Mann-Whitney, ενώ για την διόρθωση της επίδρασης των πολλαπλών συγκρίσεων (αύξηση σφάλματος τύπου I) χρησιμοποιήθηκαν οι διορθώσεις Bonferroni και Sidak. Αναφέρεται ότι η τελευταία διόρθωση είναι λιγότερο συντηρητική σε σχέση με τη μέθοδο Bonferroni και ότι προϋποθέτει ανεξαρτησία μεταξύ των στατιστικών ελέγχων ^{106,42}. Αναλυτικά, το p-value κατά Bonferroni ισούται με $p\text{-value} = (0,05/n)$, ενώ κατά Sidak ισούται με $p\text{-value} = 1 - (1 - 0,05)^{1/n}$, όπου n ο αριθμός των συγκρίσεων. Έτσι, π.χ. για να ισχύουν ταυτόχρονα $n=5$ στατιστικά σημαντικές διαφορές (σύγκριση των ομάδων που ποτίστηκαν με 100, 500, 1000, 5000 και 10000 $\mu\text{g/L}$ με αυτή που ποτίστηκε με 0 $\mu\text{g/L}$) τότε το p-value κατά Bonferroni και Sidak πρέπει να είναι, αντίστοιχα, μικρότερο από 0,01 και 0,0102062. Για τη διερεύνηση της σχέσης μεταξύ των επιπέδων Cr και των επιπέδων Ni στα διάφορα φυτά, ξεχωριστά για κάθε συγκέντρωση ρύπων στο νερό ποτίσματος, εφαρμόστηκε ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης του Spearman. Το όριο της στατιστικής σημαντικότητας ήταν το 0,05. Τα στικτογράμματα έγιναν με χρήση του προγράμματος STACORP Stata 13.¹⁰⁷

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

6.1 Έλεγχος αξιοπιστίας των αναλύσεων Cr και Ni στα φυτά

Οι πιστοποιημένες συγκεντρώσεις από το National Institute of Standard and Technology (NIST) για το χρώμιο και το νικέλιο που περιέχεται στο Standard Reference Material 1573a (tomato leaves) ήταν 1,99 και 1,59 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους φυτού, (μέσες τιμές), αντίστοιχα. Οι μέσες συγκεντρώσεις νικελίου και χρωμίου που μετρήθηκαν, με χρήση ETAAS, στο παραπάνω υλικό, στο πείραμά μας, ήταν 1,65 και 1,39 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους φυτού, ($n=13$) για Cr και Ni, αντίστοιχα και το ποσοστό ανάκτησης Cr και Ni ήταν 82,97% και 87,12% αντίστοιχα, γεγονός που αποδεικνύει την αξιοπιστία των αναλύσεων.

Πίνακας 6.1: Ποσοστό ανάκτησης Cr και Ni.

tomato leaves			
Πιστοποιημένη τιμή Cr	1,99 $\mu\text{g/g}$	1,59 $\mu\text{g/g}$	Πιστοποιημένη τιμή Ni
Μετρηθείσα τιμή	Cr	Ni	Μετρηθείσα τιμή
1 ^η σειρά μετρήσεων	1,84	1,70	1 ^η σειρά μετρήσεων
2 ^η σειρά μετρήσεων	1,60	1,03	2 ^η σειρά μετρήσεων
3 ^η σειρά μετρήσεων	1,81	0,90	3 ^η σειρά μετρήσεων
4 ^η σειρά μετρήσεων	1,47	0,75	4 ^η σειρά μετρήσεων
5 ^η σειρά μετρήσεων	0,83	1,35	5 ^η σειρά μετρήσεων
6 ^η σειρά μετρήσεων	1,67	2,95	6 ^η σειρά μετρήσεων
7 ^η σειρά μετρήσεων	1,61	1,35	7 ^η σειρά μετρήσεων
8 ^η σειρά μετρήσεων	1,23	2,57	8 ^η σειρά μετρήσεων
9 ^η σειρά μετρήσεων	1,66	1,98	9 ^η σειρά μετρήσεων
10 ^η σειρά μετρήσεων	2,20	0,89	10 ^η σειρά μετρήσεων
11 ^η σειρά μετρήσεων	2,15	0,91	11 ^η σειρά μετρήσεων
12 ^η σειρά μετρήσεων	1,47	0,80	12 ^η σειρά μετρήσεων
13 ^η σειρά μετρήσεων	1,92	0,82	13 ^η σειρά μετρήσεων
Average	1,65	1,39	
sd	0,37	0,72	
Ποσοστό ανάκτησης Cr	82,97%	87,12%	Ποσοστό ανάκτησης Ni

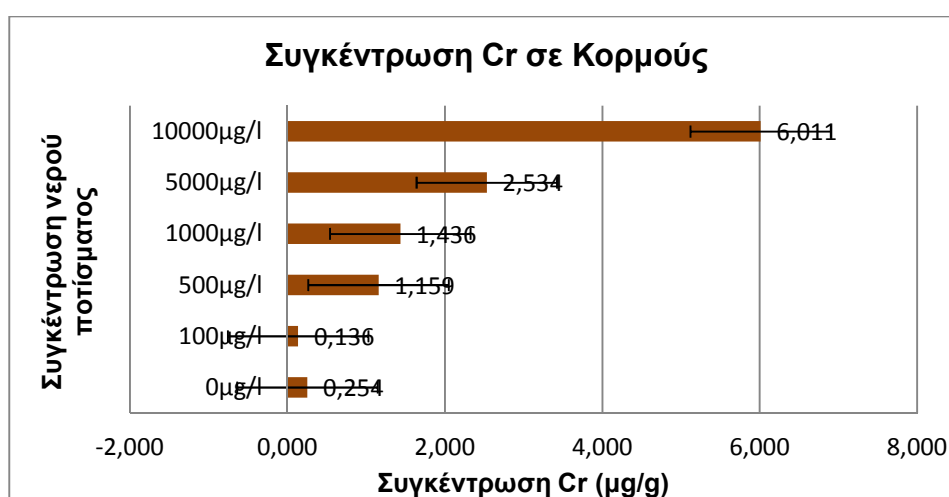
6.2 Αποτελέσματα συγκέντρωσης Cr(VI) και Ni(II) στα επιμέρους τμήματα του ηλίανθου.

Καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικά συμπτώματα τοξικότητας στα φυτά και στα επιμέρους τμήματά τους που να οφείλονται στην προσθήκη βαρέων μετάλλων.

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του χρωμίου σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς των ηλίανθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.2: Απορρόφηση Cr σε ($\mu\text{g/g}$) στα δείγματα κορμών.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος ($\mu\text{g/l}$)	Συγκέντρωση Cr σε δείγματα κορμών ($\mu\text{g/g}$) Median/Average/SD
0	0,225/0,254/0,220
100	0,131/0,147/0,107
500	1,121/1,159/0,443
1000	1,154/1,436/0,948
5000	1,970/2,534/1,392
10000	4,000/6,011/5,642



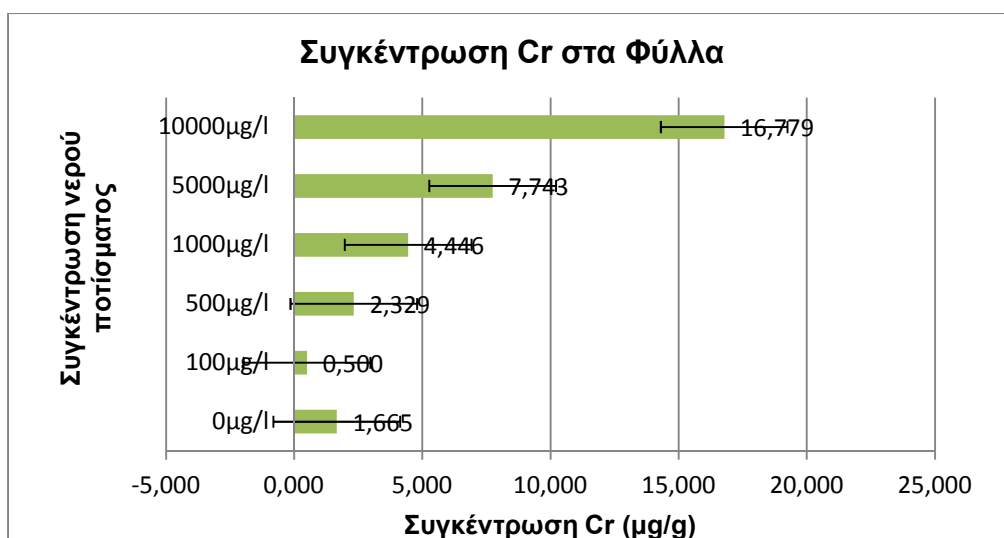
Σχήμα 6.1: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς.

Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στους κορμούς του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 6,011μg/g ξηρού βάρους.

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του χρωμίου σε μg/g στα φύλλα των ηλιάνθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.3: Απορρόφηση Cr σε (μg/g) στα δείγματα φύλλων.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συγκέντρωση Cr σε δείγματα φύλλων (μg/g) Median/Average/SD
0	1,448/1,665/0,548
100	0,482/0,500/0,096
500	2,219/2,329/0,713
1000	4,058/4,446/1,127
5000	7,561/7,743/1,116
10000	17,750/16,779/9,360



Σχήμα 6.2: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε μg/g στα φύλλα.

Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στα φύλλα του φυτού παρατηρήθηκε και εδώ στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 16,779 μg/g ξηρού βάρους. Παρατηρείται 2,79 φορές μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου σε σχέση με τη συγκέντρωση χρωμίου στους κορμούς (6,011 μg/g ξηρού βάρους). Το χρώμιο στα φύλλα των ηλίανθων έχει μετρηθεί και έχει παρατηρηθεί ότι κατανέμεται σε ολόκληρη την επιφάνεια του φύλλου του φυτού, σε ποσότητες μεγαλύτερες από 2 μg/g ¹⁰⁸. Ενώ σε μελέτες τοξικότητας του χρωμίου σε φυτά (κυρίως σπανάκι) παρατηρήθηκε ότι τα φύλλα παρουσιάζουν μειωμένη ανάπτυξη, καφέτιασμα και χλώρωση ³⁴, στο πείραμα στο θερμοκήπιο τα φύλλα του ηλίανθου παρουσίασαν μικρές ποσότητες καφετιάσματος όπως βλέπουμε παρακάτω στην εικόνα, χωρίς όμως να ανιχνευτεί καμία τοξικότητα στο υπόλοιπο μέρος του φυτού.

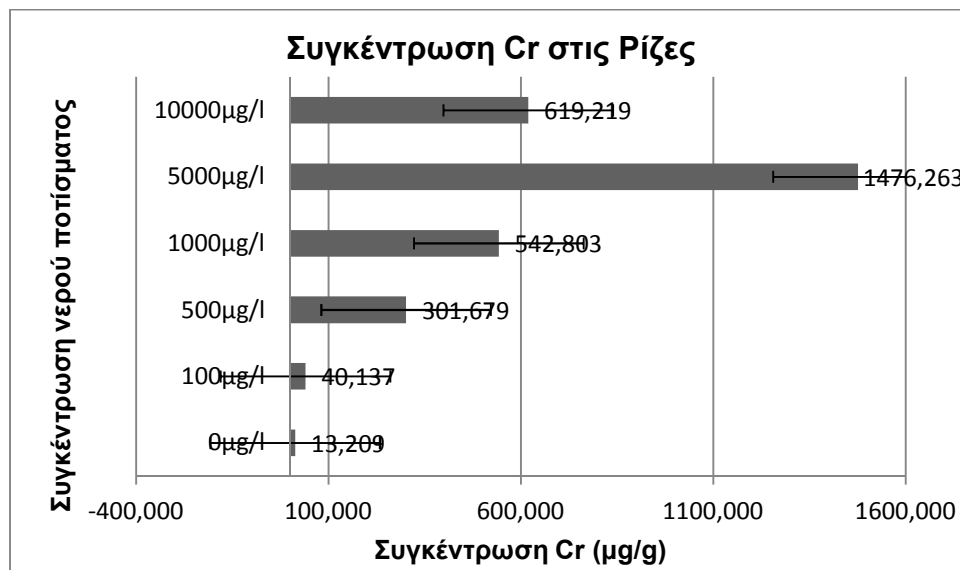


Εικόνα 6.1: Πιθανή τοξικότητα Cr ή Ni σε φύλλο ηλίανθου.

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του χρωμίου σε μg/g στις ρίζες των ηλίανθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.4: Απορρόφηση Cr σε (μg/g) στα δείγματα ρίζας.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συγκέντρωση Cr σε δείγματα ρίζας (μg/g) Median/Average/SD
0	13,157/13,20/2,022
100	37,667/40,137/11,598
500	304,139/301,679/39,629
1000	557,682/542,803/122,740
5000	1799,057/1476,263/547,449
10000	670,858/619,219/412,372



Σχήμα 6.3: Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) σε μg/g στις ρίζες.

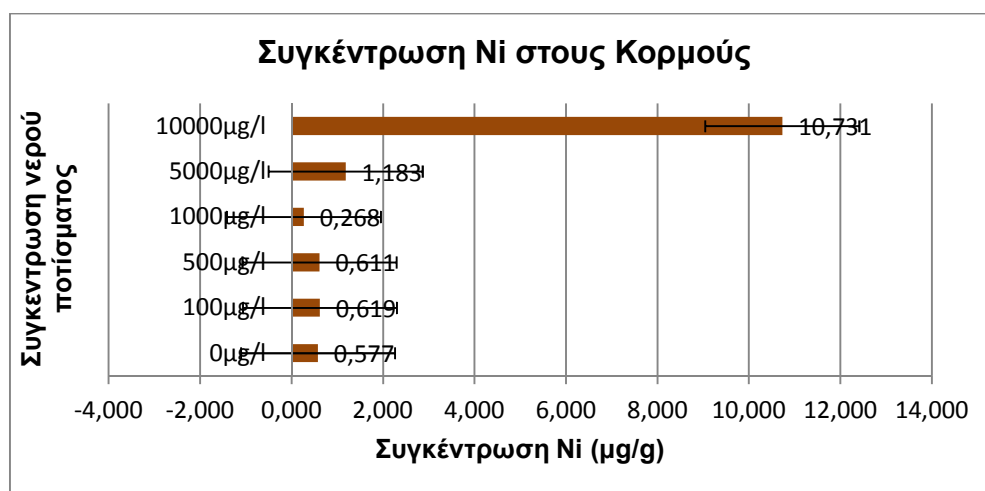
Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στις ρίζες του φυτού παρατηρήθηκε σε συγκέντρωση Cr 5.000μg/L στο νερό ποτίσματος και ανέρχεται σε 1476,263 μg/g ξηρού βάρους. Παρατηρείται ότι οι ποσότητες χρωμίου στις ρίζες του ηλίανθου ξεπερνούν κατά πολύ τις αντίστοιχες ποσότητες χρωμίου στα φύλλα και στους κορμούς του φυτού. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου φαίνεται να συγκρατείται στις ρίζες του φυτού. Για να είναι εφικτή η φυτοεξαγωγή βέβαια τα φυτά που επιλέγονται θα πρέπει να είναι σε θέση να αναλάβουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, και να τις μετατοπίζουν από τις ρίζες στους βλαστούς. Πολλά φυτά δεν διαθέτουν τις απαραίτητες ιδιότητες για να πετύχουν αυτή τη μεταφορά, για παράδειγμα, ορισμένα φυτά με χαμηλή βιομάζα, μπορούν να υπερσυσσωρεύουν Pb στις ρίζες, αλλά δεν μπορούν να το μετατοπίσουν αποτελεσματικά στους βλαστούς. Άλλα, όπως ο αραβόσιτος (*Zea mays*), με υψηλή βιομάζα είναι ικανά να μετατοπίσουν ποσότητες Pb από τις ρίζες στους βλαστούς.⁸⁶ Επίσης, αξίζει να τονιστεί ότι οι ρίζες δεν παρουσίασαν καμία τοξικότητα, χλώρωση ή νέκρωση μετά την έκθεση σε χρώμιο και νικέλιο, σε σύγκριση με τις ρίζες στα φυτά μάρτυρες (0μg/l). Σε πέντε ποικιλίες φυτών η συσσώρευση του χρωμίου παρατηρήθηκε να είναι υψηλότερη στις ρίζες από τους βλαστούς και αυτό λόγω της κακής μετατόπισής του, από τη ρίζα. Η συσσώρευση του χρωμίου στις ρίζες ήταν 100 φορές υψηλότερη από ότι στους βλαστούς ανεξαρτήτως του χρωμίου που παρέχεται.⁸⁸ Το ίδιο παρατηρείται και εδώ. Ο λόγος για την αυξημένη

ποσότητα χρωμίου στις ρίζες του φυτού μπορεί να οφείλεται στο ότι το χρώμιο ακινητοποιείται στα κενοτόπια των κυττάρων της ρίζας, καθιστώντας τα λιγότερο τοξικά, και μπορεί να είναι μία φυσική απόκριση τοξικότητας του φυτού. Από τη στιγμή που τόσο το τρισθενές όσο και το εξασθενές χρώμιο πρέπει να διαπερνούν την ενδοδερμίδα, μέσω του κορμού, το εξασθενές χρώμιο εύκολα ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο συγκρατείται στα κύτταρα της ρίζας υπό χαμηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που εξηγεί εν μέρει την χαμηλότερη τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου.³⁴

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του νικελίου σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς των ηλίανθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.5: Απορρόφηση Ni (II) σε ($\mu\text{g/g}$) στα δείγματα κορμών.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος ($\mu\text{g/l}$)	Συγκέντρωση Ni σε δείγματα κορμών ($\mu\text{g/g}$) Median/Average/SD
0	0,572/0,577/0,253
100	0,453/0,619/0,478
500	0,633/0,611/0,258
1000	0,289/0,268/0,108
5000	0,971/1,183/0,801
10000	4,954/10,731/15,772



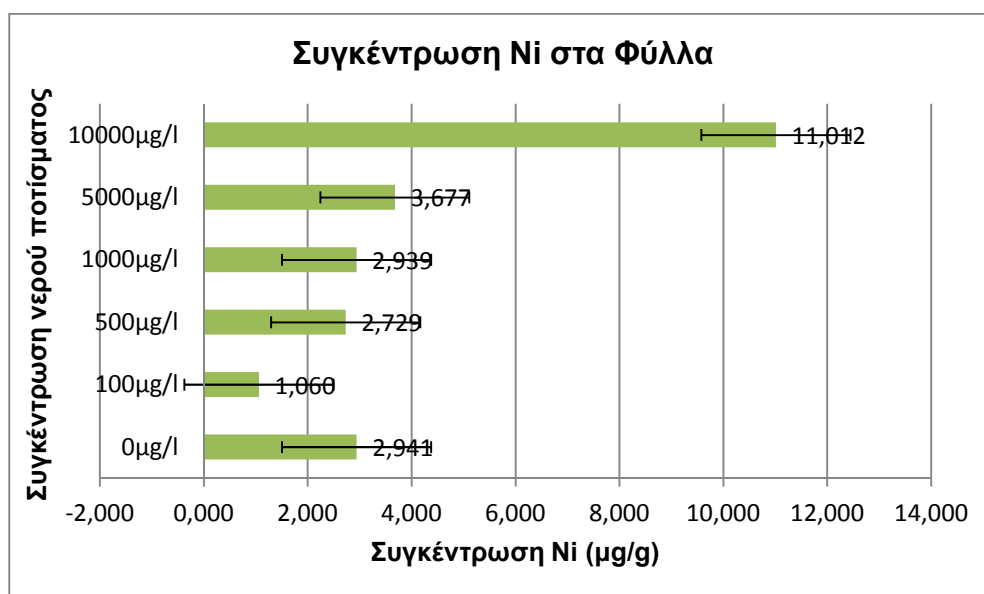
Σχήμα 6.4: Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε $\mu\text{g/g}$ στους κορμούς.

Η μέγιστη απορρόφηση νικελίου στους κορμούς του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni (10.000μg/L) στο νερό ποτίσματος και ανέρχεται σε 10,731 μg/g ξηρού βάρους. Σε υπόστρωμα ρυπασμένο με νικέλιο κατά 75 mg /L ο υψηλότερος δείκτης της συγκέντρωσης αυτού του μετάλλου καταγράφηκε στους μίσχους των φυτών.⁹⁰

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του νικελίου σε μg/g στα φύλλα των ηλίανθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.6: Απορρόφηση Ni (II) σε (μg/g) στα δείγματα φύλλων.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συγκέντρωση Ni σε δείγματα φύλλων (μg/g) Median/Average/SD
0	2,915/2,941/0,966
100	1,211/1,060/0,443
500	1,109/2,729/4,379
1000	2,292/2,939/2,400
5000	2,996/3,677/2,913
10000	11,518/11,012/4,473



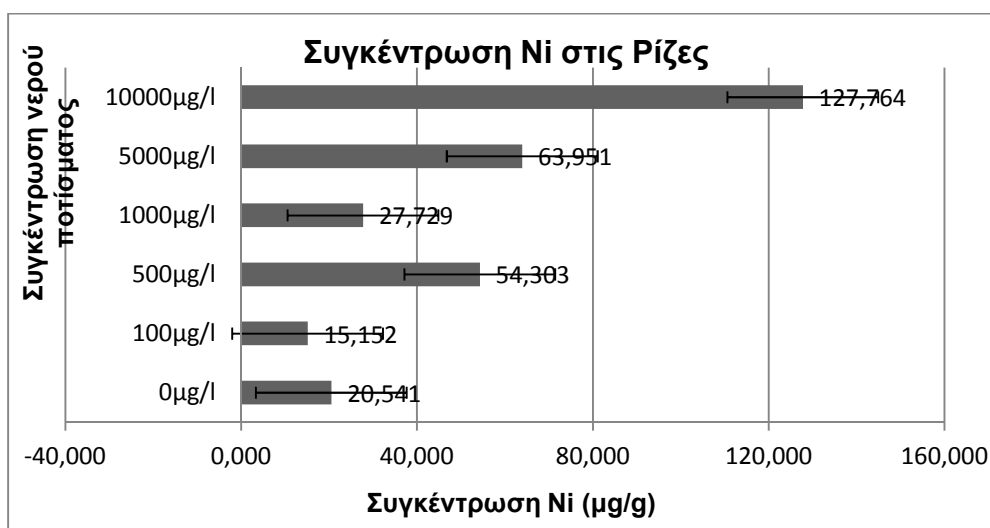
Σχήμα 6.5 : Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε μg/g στα φύλλα.

Η μέγιστη απορρόφηση νικελίου στα φύλλα του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni (10.000μg/L) στο νερό ποτίσματος και ανέρχεται σε 11,012 μg/g ξηρού βάρους. Το νικέλιο στα φύλλα των ηλίανθων έχει μετρηθεί και έχει παρατηρηθεί ότι κατανέμεται επιλεκτικά σε κεντρικά σημεία του φύλλου (μεσόφυλλο) του φυτού, σε ποσότητες μεγαλύτερες από 10μg/g¹⁰⁸. Σε υπόστρωμα εξαιρετικά ρυπασμένο με νικέλιο (300 mg Ni dm⁻³), η υψηλότερη περιεκτικότητα του μετάλλου αυτού καταγράφηκε στα φύλλα. Σε υπόστρωμα ρυπασμένο με νικέλιο κατά 25, 50 και 75 mg*dm⁻³, το χαμηλότερο περιεχόμενο αυτού του μετάλλου παρατηρήθηκε στα φύλλα του *Helianthus annuus* L. Η ένταση του χρωματισμού των φύλλων του ηλίανθου ήταν παρόμοια σε όλα τα πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο νερό ποτίσματος.⁹⁰

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρατίθενται τα αποτελέσματα, οι διάμεσοι, οι μέσοι και οι τυπικές αποκλίσεις, της συγκέντρωσης του νικελίου σε μg/g στις ρίζες των ηλίανθων όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 6.7: Απορρόφηση Ni (II) σε (μg/g) στα δείγματα ρίζας.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συγκέντρωση Ni σε δείγματα ρίζας (μg/g)
	Median/Average/SD
0	17,050/20,541/9,057
100	13,697/15,152/3,220
500	52,008/54,303/8,248
1000	23,355/27,729/16,011
5000	58,938/63,951/39,363
10000	108,480/127,764/83,496

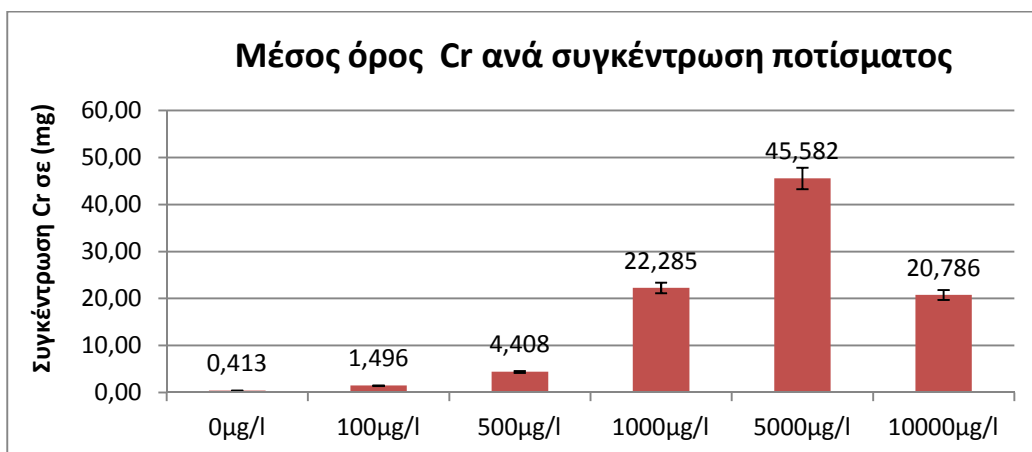


Σχήμα 6.6: Συγκέντρωση νικελίου (Ni) σε μg/g στις ρίζες.

Η μέγιστη απορρόφηση νικελίου στις ρίζες του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 127,764 μg/g ξηρού βάρους. Οι ποσότητες νικελίου που απορροφήθηκαν από τις ρίζες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τους κορμούς και τα φύλλα, πράγμα το οποίο δείχνει πως η μεγαλύτερη ποσότητα συγκρατείται στις ρίζες του φυτού. Το βασικό σημείο εισόδου για τα μέταλλα στα φυτά είναι μέσω των ριζών. Ωστόσο, για την αποδοτική αφαίρεση του μετάλλου από το χώμα, τα μέταλλα πρέπει να μετατοπίζονται προς τα τμήματα των βλαστών και τα φύλλα.^{12,109} Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα χρωμίου που απορροφήθηκε απ'όλα τα τμήματα του φυτού, ανά συγκέντρωση ποτίσματος λαμβάνοντας υπόψη το 10% της ξηρής μάζας.

Πίνακας 6.8: Συνολικό Cr ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συνολικό Cr σε mg Sum/Average/SD
0	3,301/0,413/0,197
100	11,975/1,497/0,848
500	39,670/4,408/6,258
1000	133,709/22,285/24,417
5000	410,200/45,582/43,383
10000	124,717/20,786/27,124

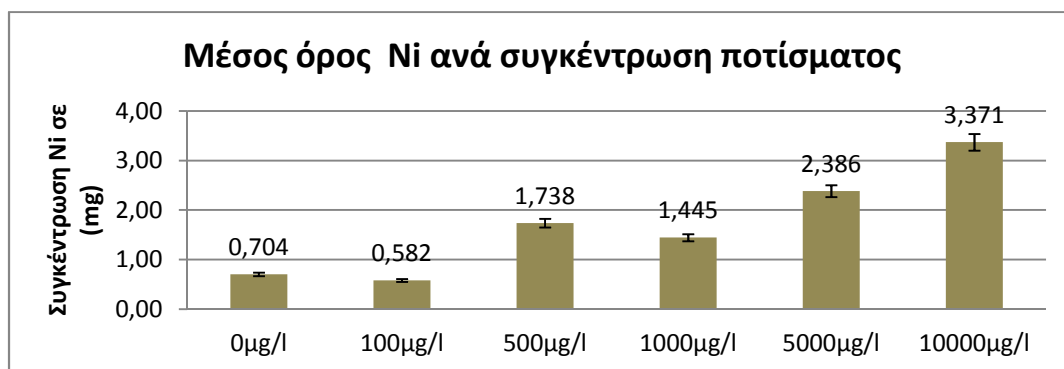


Σχήμα 6.7: Μέσος όρος χρωμίου ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα αντίστοιχα, παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα νικελίου, μέσος όρος και τυπική απόκλιση, που απορροφήθηκε απ'όλα τα τμήματα του φυτού, ανά συγκέντρωση ποτίσματος λαμβάνοντας υπόψη το 10% της ξηρής μάζας του κάθε τμήματος του φυτού ξεχωριστά.

Πίνακας 6.9: Συνολικό Ni ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)	Συνολικό Ni(II) σε mg Sum/Average/SD
0	5,630/0,704/0,447
100	4,654/0,582/0,679
500	15,644/1,738/0,822
1000	8,672/1,445/1,738
5000	21,462/2,386/2,538
10000	20,227/3,371/3,572



Σχήμα 6.8: Μέσος όρος νικελίου ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

Παρατηρείται ότι οι συνολικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου που απορροφήθηκαν από το φυτό διαφέρουν ανά συγκέντρωση ποτίσματος. Έτσι βλέπουμε ότι για τα φυτά μάρτυρες (0μg/l) η συνολική ποσότητα νικελίου που απορροφήθηκε (5,630 mg/g ξηρού βάρους) ήταν μεγαλύτερη από αυτή του χρωμίου (3,301 mg/g ξηρού βάρους). Στην περίπτωση αυτή που τα φυτά δεν έχουν ποτιστεί καθόλου με χρώμιο και νικέλιο, οι ποσότητες που παρατηρούνται είναι αξιοσημείωτες. Από τη δεύτερη σειρά ποτίσματος (100μg/l) μέχρι και την τελευταία (10000 μg/l) η συγκέντρωση του συνολικού χρωμίου που απορροφήθηκε ήταν μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του συνολικού νικελίου.

20.1 Αποτελέσματα και στατιστική ανάλυση

20.1.1 Συγκρίσεις ομάδων φυτών ανά δύο

Στον Πίνακα 6.10 παρουσιάζονται οι στατιστικές σημαντικότητες των διαφορών των επιπέδων Cr και Ni σε κάθε κατηγορία φυτού για τις ανά δύο συγκρίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων του νερού ποτίσματος σε ρύπους. Οι συγκρίσεις γίνονται μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με καθαρό νερό (0 μg/L σε βαρέα μέταλλα) και των φυτών που ποτίστηκαν με συγκεντρώσεις 100, 500, 1000, 5000 και 10000 μg/L σε Cr(VI) και Ni(II). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές επισημαίνονται με τα σύμβολα «*» και «#» καθώς έχει διορθωθεί κατάλληλα το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας λόγω των πολλαπλών συγκρίσεων.

Πίνακας 6.10: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών-μαρτύρων.

	Χρώμιο	Νικέλιο
Κορμοί	0	0
0	1	1
100	0,536	0,955
500	0,000 ^{*#}	0,798
1000	0,003 ^{*#}	0,029 [^]
5000	0,000 ^{*#}	0,027 [^]

10000	0,001 ^{*#}	0,005 ^{*#}
Φύλλα	0	0
0	1	1
100	0,000 ^{*#}	0,004 ^{*#}
500	0,036 [^]	0,059
1000	0,001 ^{*#}	0,573
5000	0,000 ^{*#}	1,000
10000	0,029 [^]	0,001 ^{*#}
Ρίζες	0	0
0	1	1
100	0,000 ^{*#}	0,121
500	0,004 ^{*#}	0,000 ^{*#}
1000	0,000 ^{*#}	0,189
5000	0,000 ^{*#}	0,021 [^]
10000	0,093	0,002 ^{*#}

[^] Ενδεικτική στο επίπεδο 0,05

^{*} Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,01 (διόρθωση Bonferroni για n=5)

[#] Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0102062 (διόρθωση Sidak για n=5)

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 500 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L, 10000 µg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στους κορμούς παρατηρήθηκαν μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 1000 µg/L, 5000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 100 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στα φύλλα είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 100 µg/L, 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 500 µg/L, 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 100 µg/L, 500 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στις ρίζες είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 500 µg/L, 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 5000 µg/L.

Στον Πίνακα 6.11 παρουσιάζονται οι στατιστικές σημαντικότητες των διαφορών των επιπέδων Cr και Ni σε κάθε κατηγορία φυτού για τις ανά δύο συγκρίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων του νερού ποτίσματος σε ρύπους. Οι συγκρίσεις γίνονται μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με 100µg/L σε βαρέα μέταλλα και των φυτών που ποτίστηκαν με συγκεντρώσεις 500, 1000, 5000 και 10000 µg/L σε Cr(VI) και Ni(II). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές επισημαίνονται με τα σύμβολα «*» και «#» καθώς έχει διορθωθεί κατάλληλα το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας λόγω των πολλαπλών συγκρίσεων.

Πίνακας 6.11: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 100 µg/l συκέντρωση.

	Χρώμιο	Νικέλιο
Κορμοί	100	100
100	1	1
500	0,000* [#]	0,779
1000	0,001* [#]	0,101
5000	0,000* [#]	0,091
10000	0,001* [#]	0,014 [^]
Φύλλα	100	100
100	1	1
500	0,000* [#]	0,918
1000	0,001* [#]	0,138
5000	0,000* [#]	0,002* [#]
10000	0,001* [#]	0,001* [#]
Ρίζες	100	100
100	1	1
500	0,005* [#]	0,000* [#]

1000	0,001* [#]	0,053
5000	0,000* [#]	0,014 [^]
10000	0,106	0,003* [#]

[^] Ενδεικτική στο επίπεδο 0,05

* Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0125 (διόρθωση Bonferroni για n=4)

Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0127414 (διόρθωση Sidak για n=4)

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 500 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L, 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 500 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στα φύλλα είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 5000 µg/L, 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 500 µg/L, 1000 µg/L, 5000 µg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στις ρίζες είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 100 µg/L και 500 µg/L, 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 µg/L και 5000 µg/L.

Στον Πίνακα 6.12 παρουσιάζονται οι στατιστικές σημαντικότητες των διαφορών των επιπέδων Cr και Ni σε κάθε κατηγορία φυτού για τις ανά δύο συγκρίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων του νερού ποτίσματος σε ρύπους. Οι συγκρίσεις γίνονται μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με 500µg/L σε βαρέα μέταλλα και των φυτών που ποτίστηκαν με συγκεντρώσεις 1000, 5000 και 10000 µg/L σε Cr(VI) και Ni(II). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές επισημαίνονται με τα σύμβολα «*» και «#» καθώς έχει διορθωθεί κατάλληλα το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας λόγω των πολλαπλών συγκρίσεων

Πίνακας 6.12: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 500 µg/l συγκέντρωση.

	Χρώμιο	Νικέλιο
Κορμοί	500	500
500	1	1
1000	0,864	0,130
5000	0,000* [#]	0,021 [^]
10000	0,000* [#]	0,008* [#]
Φύλλα	500	500
500	1	1
1000	0,003* [#]	0,456
5000	0,000* [#]	0,063
10000	0,036 [^]	0,008* [#]
Ρίζες	500	500
500	1	1
1000	0,006* [#]	0,000* [#]
5000	0,004* [#]	0,888
10000	0,190	0,004* [#]

[^] Ενδεικτική στο επίπεδο 0,05

* Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0166 (διόρθωση Bonferroni για n=3)

Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0169524 (διόρθωση Sidak για n=3)

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και , 5000 µg/L, 10000 µg/L, ενώ για το Ni μεταξύ 500 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και 5000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και 1000 µg/L, 5000 µg/L ενώ για το Ni μεταξύ 500 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Cr στα φύλλα είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και 1000 µg/L, 5000 µg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στις ρίζες είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 500 µg/L και 1000 µg/L, 10000 µg/L.

Στον Πίνακα 6.13 παρουσιάζονται οι στατιστικές σημαντικότητες των διαφορών των επιπέδων Cr και Ni σε κάθε κατηγορία φυτού για τις ανά δύο συγκρίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων του νερού ποτίσματος σε ρύπους. Οι συγκρίσεις γίνονται μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με 1000µg/L σε βαρέα μέταλλα και των φυτών που ποτίστηκαν με συγκεντρώσεις 5000 και 10000 µg/L σε Cr(VI) και Ni(II) και των φυτών που ποτίστηκαν με 5000µg/L σε βαρέα μέταλλα και των φυτών που ποτίστηκαν με τη συγκέντρωση 10000 µg/L σε Cr(VI) και Ni(II). Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές επισημαίνονται με τα σύμβολα «*» και «#» καθώς έχει διορθωθεί κατάλληλα το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας λόγω των πολλαπλών συγκρίσεων.

Πίνακας 6.13: P- values για τις συγκρίσεις των συγκεντρώσεων Cr και Ni, ανά δύο, μεταξύ των φυτών που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr και Ni και των φυτών που ποτίστηκαν με την 1000 µg/l συγκέντρωση και την 5000 µg/l συγκέντρωση.

	Χρώμιο	Νικέλιο
Κορμοί	1000	1000
1000	1	1
5000	0,088	0,012 [^]
10000	0,002 ^{*#}	0,002 ^{*#}
Φύλλα	1000	1000
1000	1	1
5000	0,000 ^{*#}	0,456
10000	0,065	0,009 ^{*#}
Ρίζες	1000	1000
1000	1	1
5000	0,004 ^{*#}	0,054
10000	0,432	0,003 ^{*#}
	Χρώμιο	Νικέλιο
Κορμοί	5000	5000
5000	1	1

10000	0,008* [#]	0,224
Φύλλα	5000	5000
5000	1	1
10000	0,036 [^]	0,003* [#]
Ρίζες	5000	5000
5000	1	1
10000	0,045 [^]	0,127

[^] Ενδεικτική στο επίπεδο 0,05

* Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,025 (διόρθωση Bonferroni για n=2)

Σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 0,0253205(διόρθωση Sidak για n=2)

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr και Ni στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 1000 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 1000 µg/L και 5000 µg/L. Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr είχαμε και μεταξύ των συγκεντρώσεων 5000 µg/L και 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 1000 µg/L και 5000 µg/L ενώ για το Ni μεταξύ 1000 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 5000 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Cr στα φύλλα είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 5000 µg/L και 10000 µg/L.

Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 1000 µg/L και 5000 µg/L ενώ για το Ni μεταξύ 1000 µg/L και 10000 µg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Cr στις ρίζες είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 5000 µg/L και 10000 µg/L.

24.1.1 Συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος και του Cr και Ni στα φυτά

Τα επίπεδα χρωμίου και νικελίου στα φυτά σε συσχέτιση με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου και του νικελίου στο νερό ποτίσματος αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.14: Διάμεσες, μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις συγκέντρωσης Cr και Ni στα φυτά, σε συσχέτιση με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό άρδευσης. Spearman's rho και p-values των συσχετίσεων.

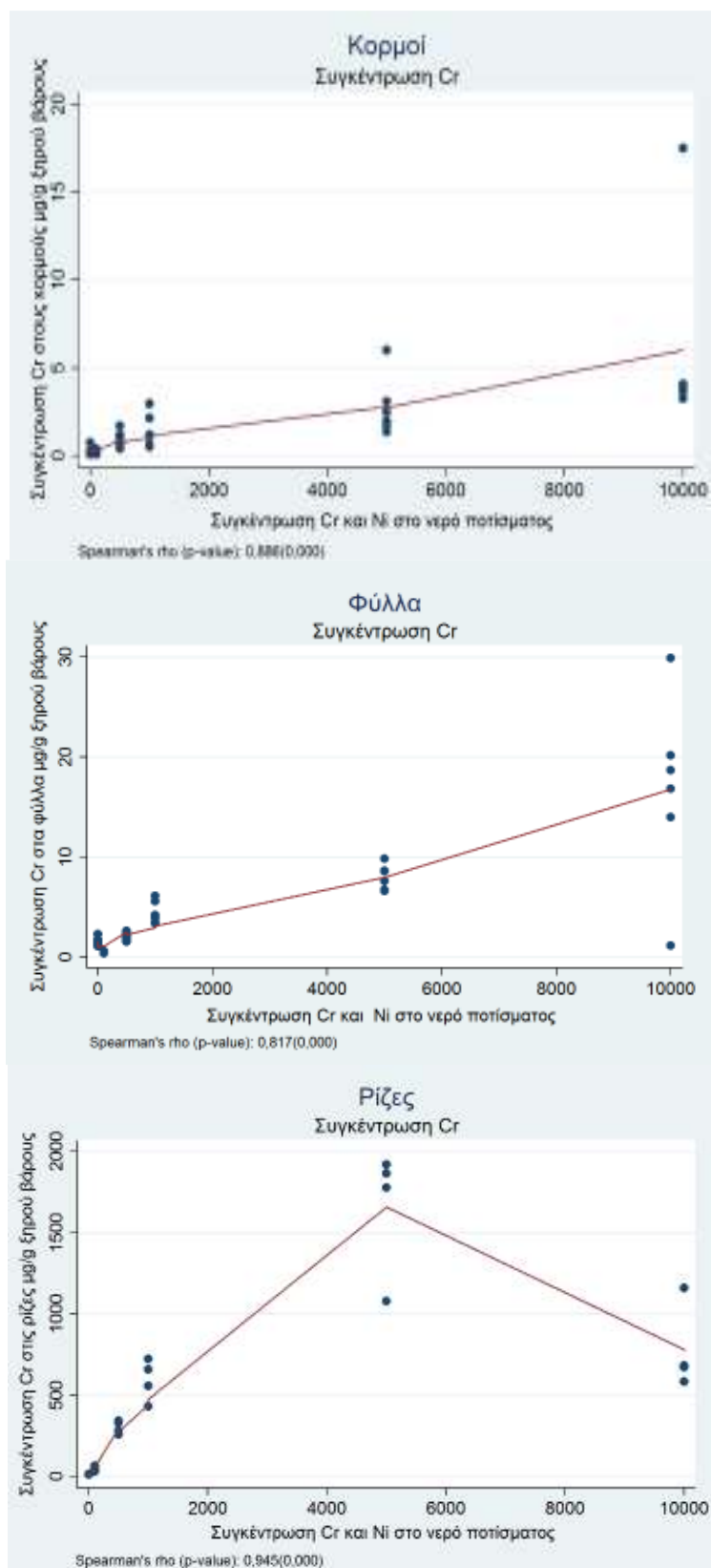
	Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό άρδευσης (μg/L)						
	0	100	500	1000	5000	10000	
	Διάμεσος/Μέσος/sd	Διάμεσος/Μέσος/sd	Διάμεσος/Μέσος/sd	Διάμεσος/Μέσος/sd	Διάμεσος/Μέσος/sd	Διάμεσος/Μέσος/sd	rho ^a (p-value)
Κορμοί*							
<i>Επίπεδα Cr</i> (μg/g ξηρού βάρους)	0.225/ 0.254/ 0.220	0.131/ 0.147/ 0.107	1.121/ 1.159/ 0.443	1.154/ 1.436/ 0.948	1.970/ 2.534/ 1.392	4.000/ 6.011/ 5.642	0.886 (0.000)
<i>Επίπεδα Ni</i> (μg/g ξηρού βάρους)	0.572/ 0.577/ 0.253	0.453/ 0.619/ 0.478	0.633/ 0.611/ 0.258	0.289/ 0.268/ 0.108	0.971/ 1.183/ 0.801	4.954/ 10.731/ 15.772	0.468 (0.004)
Φύλλα**							
<i>Επίπεδα Cr</i> (μg/g ξηρού βάρους)	1.448/ 1.665/ 0.548	0.482/ 0.500/ 0.096	2.219/ 2.329/ 0.713	4.058/ 4.446/ 1.127	7.561/ 7.743/ 1.116	17.750/ 16.779/ 9.360	0.817 (0.000)
<i>Επίπεδα Ni</i> (μg/g ξηρού βάρους)	2.915/ 2.941/ 0.966	1.211/ 1.060/ 0.443	1.109/ 2.729/ 4.379	2.292/ 2.939/ 2.400	2.996/ 3.677/ 2.913	11.518/ 11.012/ 4.473	0.482 (0.003)
Ρίζες***							
<i>Επίπεδα Cr</i> (μg/g ξηρού βάρους)	13.157/13.209/2.022	37.667/40.137/11.598	304.139/301.679/39.629	557.682/542.803/122.740	1799.057/1476.263/547.057	670.858/619.219/412.372	0.945 (0.000)
<i>Επίπεδα Ni</i> (μg/g ξηρού βάρους)	17.050/20.541/9.057	13.697/15.152/3.220	52.008/54.303/8.248	23.355/27.729/16.011	58.938/63.951/39.363	108.480/127.764/83.496	0.649 (0.001)

^a Spearman's rank correlation coefficient (μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης)

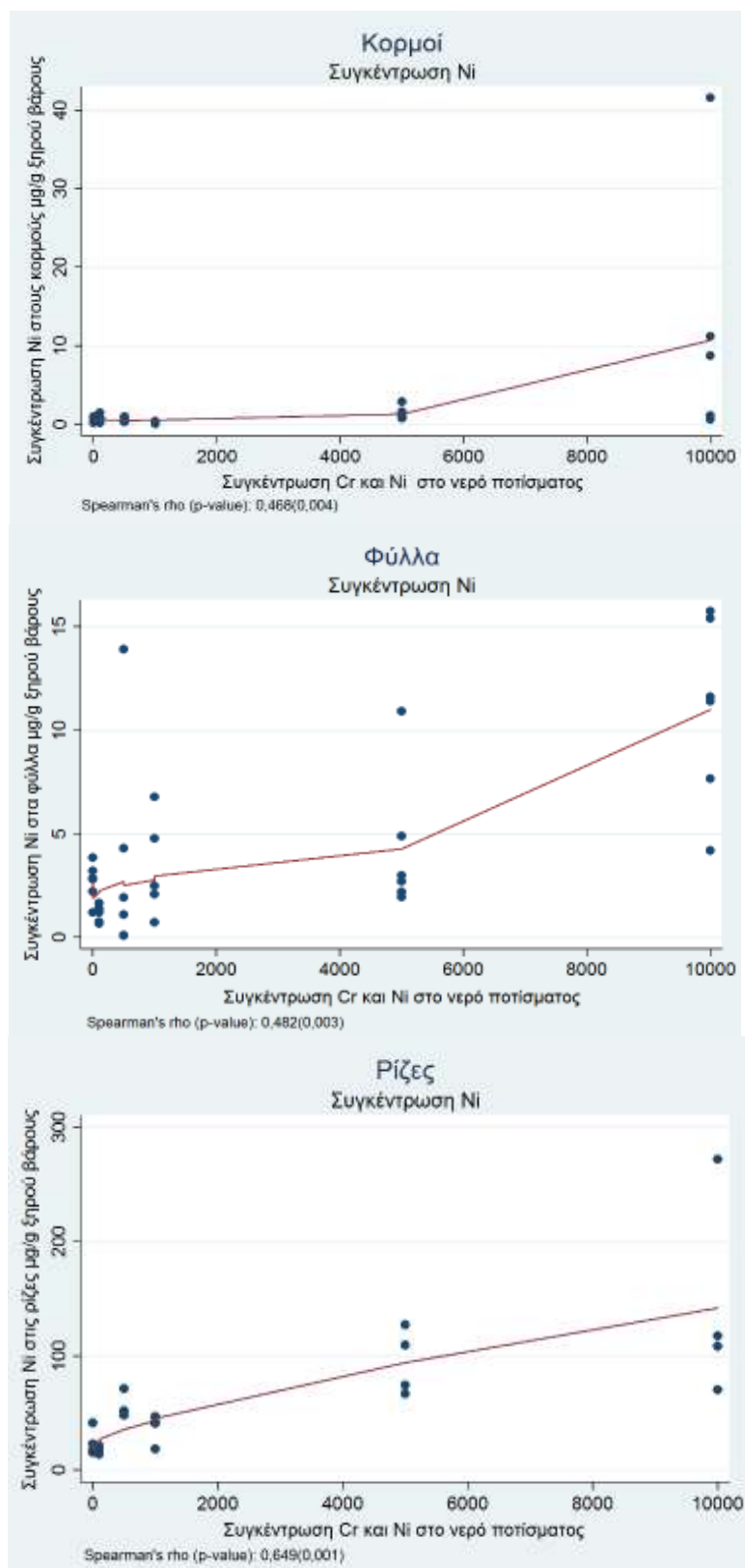
* (n=6 κορμοί/συγκέντρωση)

** (n=6 φύλλα/συγκέντρωση)

*** (n=4 ρίζες/συγκέντρωση)



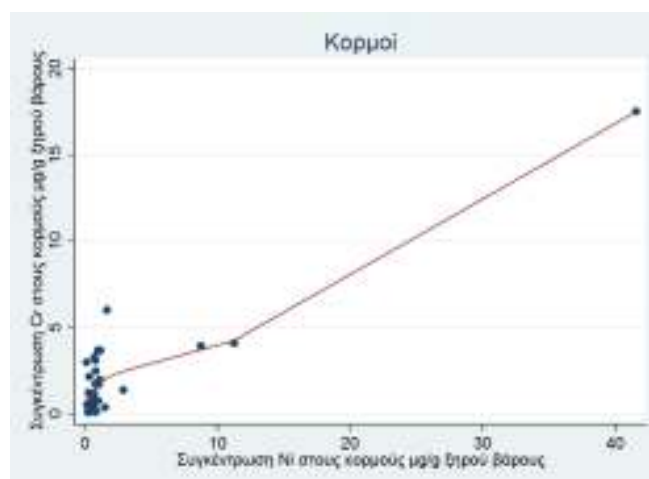
Σχήμα 6.9: Συσχέτιση συγκέντρωσης Cr στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος, στο συνολικό αριθμό των φυτών, Spearman's rho, p-value και τοπικά σταθμισμένη παλινδρόμηση (lowess).



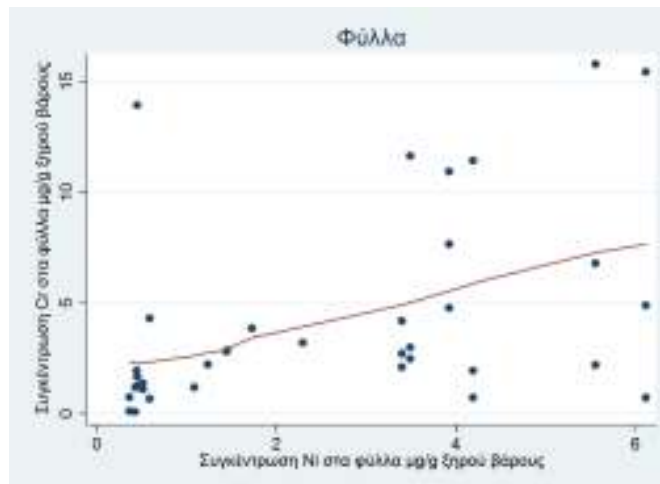
Σχήμα 6.10: Συσχέτιση συγκέντρωσης Ni στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες με τη συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος, στο συνολικό αριθμό των φυτών, Spearman's rho, p-value και τοπικά σταθμισμένη παλινδρόμηση (lowess).

Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω στον πίνακα (Πίνακας 6.14) καθώς και στα στικτογράμματα ^{110,111}, υπάρχει θετική συσχέτιση στα επίπεδα χρωμίου και νικελίου, η οποία χαρακτηρίζεται και ως στατιστικά σημαντική, στους κορμούς στα φύλλα και στις ρίζες. Αναλυτικά, για τους κορμούς και τα επίπεδα χρωμίου, έχουμε πολύ ισχυρή συσχέτιση (very strong), καθώς ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης, spearman's rho, είναι 0,886 και το επίπεδο σημαντικότητας, p-value, είναι κάτω από 0,05 (0,000). Για τα επίπεδα νικελίου στους κορμούς η συσχέτιση χαρακτηρίζεται ως μέτρια, (moderate), διότι έχουμε το μη παραμετρικό συντελεστή ίσο με 0,468, με επίπεδο σημαντικότητας 0,004. Για τα επίπεδα χρωμίου στα φύλλα, η συσχέτιση και εδώ είναι πολύ ισχυρή (very strong), με το μη παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης να είναι 0,817 και το επίπεδο σημαντικότητας κάτω του 0,05. Για το νικέλιο η συσχέτιση είναι μέτρια, (moderate), με rho ίσο με 0,482 και p-value ίσο με 0,003. Τέλος για τις ρίζες στα επίπεδα χρωμίου η συσχέτιση είναι και εδώ πολύ ισχυρή, με το rho να είναι ίσο με 0,945 και το επίπεδο σημαντικότητας στο μηδέν. Ενώ σε αντίθεση με τα παραπάνω επίπεδα νικελίου, στις ρίζες η συσχέτιση χαρακτηρίζεται απλά ισχυρή, (strong), καθώς ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης, spearman's rho, είναι 0,649 και το επίπεδο σημαντικότητας, p-value, είναι κάτω από 0,05 (0,001).

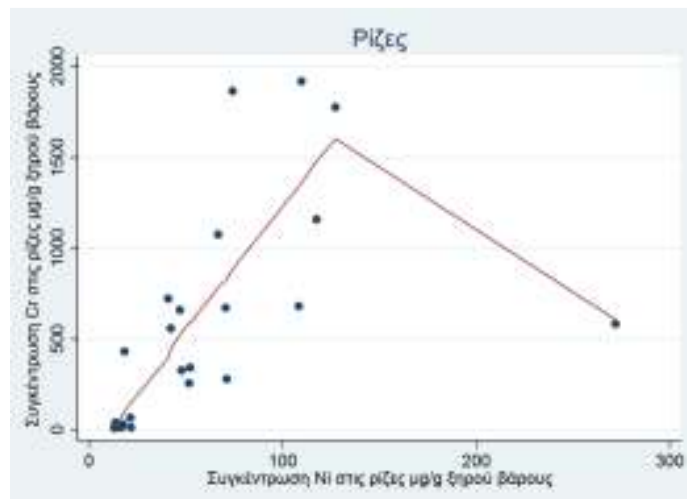
Ακολουθεί συσχέτιση μεταξύ χρωμίου και νικελίου στους κορμούς στα φύλλα και στις ρίζες του ηλίανθου.



Σχήμα 6.11: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στους κορμούς. Spearman's rho=0,545 και p-value=0,001.



Σχήμα 6.12: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στα φύλλα. Spearman's rho=0,558 και p-value=0,000.



Σχήμα 6.13: Συσχέτιση μεταξύ Cr και Ni στις ρίζες. Spearman's rho=0,776 και p-value=0,000.

Για τη συσχέτιση μεταξύ χρωμίου και νικελίου στους κορμούς, του ηλίανθου, ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης spearman's rho είναι 0,545 και το επίπεδο σημαντικότητας 0,001. Η συσχέτιση είναι θετική και η σχέση στατιστικά σημαντική. Ωστόσο χαρακτηρίζεται ως μέτρια (moderate). Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τα φύλλα με το μη παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης να είναι 0,558 και το επίπεδο σημαντικότητας να είναι 0,000. Για τις ρίζες η συσχέτιση είναι ισχυρή (strong) με rho 0,776 και p-value, 0,000.

Ακολουθεί συσχέτιση μεταξύ χρωμίου και νικελίου στους κορμούς στα φύλλα και στις ρίζες ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

Πίνακας 6.15: Συσχέτιση Cr(VI) και Ni(II), στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

	Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό άρδευσης (μg/L)					
	0	100	500	1000	5000	10000
	rho ^a (p-value)	rho ^a (p-value)	rho ^a (p-value)	rho ^a (p-value)	rho ^a (p-value)	rho ^a (p-value)
Κορμοί*						
<i>Επίπεδα Cr/Ni</i>	0.600 (0.208)	0.757 (0.084)	0.486 (0.329)	-0.143 (0.787)	-0.086 (0.872)	0.986 (0.000)
Φύλλα**						
<i>Επίπεδα Cr/Ni</i>	0.943 (0.005)	0.086 (0.872)	0.714 (0.111)	-0.086 (0.872)	-0.429 (0.397)	0.886 (0.019) [^]
Ρίζες***						
<i>Επίπεδα Cr/Ni</i>	-0.200 (0.800)	0.200 (0.800)	0.000 (1.000)	0.400 (0.600)	0.400 (0.600)	0.400 (0.600)

^a Spearman's rank correlation coefficient (μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης)

[^] Ενδεικτική στο επίπεδο 0,05

* (n=6 κορμοί/συγκέντρωση)

** (n=6 φύλλα/συγκέντρωση)

*** (n=4 ρίζες/συγκέντρωση)

6.4 Συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου στο χώμα.

Καθ' όλη την καλλιεργητική περίοδο, κάθε γλάστρα ποτίστηκε συνολικά με περίπου 750 L διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και νικελίου, συγκέντρωσης από 0 έως 10.000 μg/L όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά παραπάνω. Η συνολική ποσότητα χρωμίου και νικελίου που προστέθηκε, ανά γλάστρα, για συγκεντρώσεις 0, 100, 500, 1000, 5000 και 10000 μg/L ήταν 0, 75, 375, 750, 3750 και 7500 mg, αντίστοιχα. Οι μέσες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου και νικελίου στο χώμα ήταν, αντίστοιχα 127,6±2,4 mg/kg και 162,0±8,8 mg/kg. Η επιβάρυνση του χώματος με διαλύματα χρωμίου και νικελίου από την προηγούμενη μελέτη του εργαστηρίου παρατίθενται στον Πίνακα 6.16.

Πίνακας 6.16 επιβάρυνση του χώματος με διαλύματα χρωμίου και νικελίου από προηγούμενη μελέτη εργαστηρίου

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος (μg/L) 1^η Περίοδος ⁴²						
20L ποτίσματος	0μg/L	10 μg/L	20 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	250 μg/L
	0 μg	200 μg	400 μg	1000 μg	2000 μg	5000 μg
	0mg	0,2mg	0,4mg	1mg	2mg	5mg
Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος (μg/L) 2^η Περίοδος ⁴²						
20L ποτίσματος	0 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	250 μg/L	500 μg/L	1000 μg/L
	0 μg	200 μg	1000 μg	5000 μg	10000 μg	20000 μg
	0mg	0,2mg	1mg	5mg	10mg	20mg
Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος (μg/L) 3^η Περίοδος (Ηλίανθοι)						
750L ποτίσματος	0 μg/L	100 μg/L	500 μg/L	1000 μg/L	5000 μg/L	10000 μg/L
	0 μg	75000 μg	375000μg	750000 μg	3750000μg	7500000μg
	0mg	75mg	375mg	750mg	3750mg	7500mg
Συνολική ποσότητα Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος						
	0mg	75,4mg	376,4mg	756mg	3762mg	7525mg

Στις γλάστρες οι οποίες ποτίστηκαν με τη μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου και νικελίου των 10.000 μg/L, η συνολική ποσότητα η οποία προστέθηκε στο χώμα, μέσω του νερού ποτίσματος ήταν $(750 \text{ L}) \cdot (10.000 \text{ μg/L}) = 7.500.000 \text{ μg} = 7500 \text{ mg}$ χρωμίου και νικελίου και μαζί με τις ποσότητες των προηγούμενων καλλιεργητικών περιόδων είναι 7525 mg. Αυτή η ποσότητα χρωμίου περιεχόταν κατά μέσο όρο σε $(7525 \text{ mg}) / (127,6 \text{ mg/kg}) = 58,973 \text{ kg}$ μη ρυπασμένου, με χρώμιο, χώματος. Η αντίστοιχη ποσότητα μη ρυπασμένου χώματος για το νικέλιο ήταν $(7525 \text{ mg}) / (162 \text{ mg/kg}) = 46,450 \text{ kg}$. Το ειδικό βάρος του χώματος ήταν 2,5 kg/L.⁴² Με δεδομένο ότι οι γλάστρες χωρίζονται σε μικρές και μεγάλες και περιείχαν περίπου 300 L και 600 L χώματος αντίστοιχα, η μάζα χώματος στις αντίστοιχες γλάστρες υπολογίζεται σε 750 και 1500 kg. Έτσι, η μέγιστη προστιθέμενη ποσότητα χρωμίου στις αντίστοιχες γλάστρες, μέσω νερού ποτίσματος, αντιστοιχούσε στο $58,973 \text{ kg} / 750 \text{ kg} = 7,863\%$ και $58,973 \text{ kg} / 1500 \text{ kg} = 3,931\%$ του χρωμίου που ήδη

περιέχεται στο μη ρυπασμένο χώμα. Τα αντίστοιχα ποσοστά για το νικέλιο ήταν στο 46,450 kg/750 kg=6,193% και 46,450 kg/1500 kg=3,096%. Είναι προφανές ότι υπήρχαν ήδη σημαντικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου στο μη ρυπασμένο με ανθρωπογενείς δραστηριότητες χώμα πριν την εξωτερική ρύπανσή του με νερό ποτίσματος (λαμβάνομένου υπόψη, βέβαια, ότι το Cr του χώματος είναι πιθανότατα τρισθενές και κατά συνέπεια λιγότερο κινητικό και φυτοτοξικό από το εξασθενές χρώμιο που εισάγεται στο χώμα μέσω του νερού ποτίσματος).

Οι συνολικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου, που απορροφήθηκαν από το σύνολο των φυτών (κορμούς, φύλλα και ρίζες) σύμφωνα με το επι ξηρού βάρος του κάθε τμήματος (10% του αρχικού βάρους), παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.17 : Συνολικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου, που απορροφήθηκαν από το σύνολο των φυτών (κορμούς, φύλλα και ρίζες)

<i>Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος (μg/L)</i>	<i>Συγκέντρωση Cr</i>	<i>Συγκέντρωση Ni</i>
0	3,301mg	5,630mg
100	11,975mg	4,654mg
500	39,670mg	15,644mg
1000	133,709mg	8,672mg
5000	410,200mg	21,462mg
10.000	124,717mg	20,227mg

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Η παρούσα μελέτη είχε ως αφετηρία προηγούμενες έρευνες και μελέτες του εργαστηρίου της Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Αθηνών σχετικά με την απορρόφηση των βαρέων μετάλλων και την διασταυρούμενη επιμόλυνση που προκαλούν τόσο σε τρόφιμα βολβούς ^{42,58}, όσο και στην ευρύτερη περιοχή του Ασωπού ποταμού. Η προσομοίωση των συνθηκών της ρυπασμένης περιοχής σε θερμοκήπιο, όπου και μελετήθηκε η προσρόφηση χρωμίου και νικελίου, αποτελούν έναυσμα για την μελέτη του φυτού ηλίανθου, και της ικανότητάς του να απορροφά από το έδαφος ποσότητες των μετάλλων αυτών.

Σκοπός της παρούσας μελέτης, όπως έχει προαναφερθεί και παραπάνω, είναι η μελέτη και η διερεύνηση της ικανότητας του φυτού ηλίανθου (*helianthus annuus*), να απορροφά και να βιοσυσσωρεύει ποσότητες χρωμίου και νικελίου, σε ένα πείραμα θερμοκηπίου όπου τα φυτά ποτίζονταν με διαλύματα εξασθενούς χρωμίου και δισθενούς νικελίου. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα τα οποία θα μπορούσαν να έχουν πρακτική αξία.

Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στους κορμούς του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000 μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 6,011 μg/g ξηρού βάρους. Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στα φύλλα του φυτού παρατηρήθηκε και εδώ στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 16,779 μg/g ξηρού βάρους. Παρατηρήθηκε 2,79 περισσότερη ποσότητα χρωμίου σε σχέση με τη συγκέντρωση χρωμίου στους κορμούς (6,011 μg/g ξηρού βάρους). Η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου στις ρίζες του φυτού παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση (5.000μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 1476,263 μg/g ξηρού βάρους. Παρατηρείται ότι οι ποσότητες χρωμίου στις ρίζες του ηλίανθου ξεπερνούν κατά πολύ τις αντίστοιχες ποσότητες χρωμίου στα φύλλα και στους κορμούς του φυτού. Το χρώμιο συνήθως κατακρατείται στα χυμοτόπια και στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζικών κυττάρων παρουσιάζοντας, συνεπώς, μικρή κινητικότητα μέσα στο φυτό. Εντούτοις, έχουν αναφερθεί αυξημένες συγκεντρώσεις στα φύλλα

φυτών που αναπτύσσονται σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις Cr ¹¹², με το μηχανισμό μεταφοράς να παραμένει όμως ως σήμερα άγνωστος¹¹³. Η μέγιστη απορρόφηση νικελίου στους κορμούς, στα φύλλα και στις ρίζες του φυτού παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (10.000 μg/L) ποτίσματος και ανέρχεται σε 10,731 μg/g, 11,012 μg/g και 127,764 μg/g ξηρού βάρους αντίστοιχα. Οι ποσότητες νικελίου που απορροφήθηκαν από τις ρίζες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τους κορμούς και τα φύλλα, πράγμα το οποίο δείχνει πως η μεγαλύτερη ποσότητα συγκρατείται στις ρίζες του φυτού. Γενικότερα παρατηρείται ότι οι συνολικές ποσότητες χρωμίου και νικελίου που απορροφήθηκαν από το φυτό διαφέρουν ανά συγκέντρωση ποτίσματος. Έτσι βλέπουμε ότι για τα φυτά μάρτυρες (0 μg/l) η συνολική ποσότητα νικελίου που απορροφήθηκε (5,630 mg) ήταν μεγαλύτερη από αυτή του χρωμίου (3,301 mg) στην περίπτωση αυτή που τα φυτά δεν έχουν ποτιστεί καθόλου με χρώμιο και νικέλιο οι ποσότητες που παρατηρούνται είναι αξιοσημείωτες. Από τη δεύτερη σειρά ποτίσματος (100 μg/l) μέχρι και την τελευταία (10000 μg/l) η συγκέντρωση του συνολικού χρωμίου που απορροφήθηκε ήταν μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του συνολικού νικελίου.

Όσον αφορά στο στατιστικό κομμάτι της έρευνας ¹¹⁴ παρατηρούμε γενικά ότι οι περισσότερες διαφορές μεταξύ ομάδων που ποτίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις είναι πολύ μεγάλες και στατιστικά σημαντικές ενώ υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης χρωμίου στα φυτά και της αντίστοιχης συγκέντρωσης στο νερό ποτίσματος. Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 μg/L και 500 μg/L, 1000 μg/L, 5000 μg/L, 10000 μg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στους κορμούς παρατηρήθηκαν μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 μg/L και 10000 μg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στους κορμούς μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 μg/L και 1000 μg/L, 5000 μg/L. Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 μg/L και 100 μg/L, 1000 μg/L, 5000 μg/L. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στα φύλλα είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 μg/L και 100 μg/L, 10000 μg/L. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στα φύλλα

μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 $\mu\text{g/L}$ και 500 $\mu\text{g/L}$, 10000 $\mu\text{g/L}$. Στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Cr παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 $\mu\text{g/L}$ και 100 $\mu\text{g/L}$, 500 $\mu\text{g/L}$, 1000 $\mu\text{g/L}$, 5000 $\mu\text{g/L}$. Ενώ στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα Ni στις ρίζες είχαμε μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 $\mu\text{g/L}$ και 500 $\mu\text{g/L}$, 10000 $\mu\text{g/L}$. Στατιστικά ενδεικτικές διαφορές στα επίπεδα Ni παρατηρήθηκαν στις ρίζες μεταξύ των συγκεντρώσεων 0 $\mu\text{g/L}$ και 5000 $\mu\text{g/L}$.

Παρατηρήθηκε επίσης θετική συσχέτιση στα επίπεδα χρωμίου και νικελίου, η οποία χαρακτηρίζεται και ως στατιστικά σημαντική, στους κορμούς στα φύλλα και στις ρίζες. Αναλυτικά, για τους κορμούς και τα επίπεδα χρωμίου, έχουμε πολύ ισχυρή συσχέτιση (very strong), καθώς ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης, spearman's rho, είναι 0,886 και το επίπεδο σημαντικότητας, p-value, είναι κάτω από 0,05 (0,000). Για τα επίπεδα νικελίου στους κορμούς η συσχέτιση χαρακτηρίζεται ως μέτρια, (moderate), διότι έχουμε το μη παραμετρικό συντελεστή ίσο με 0,468, με επίπεδο σημαντικότητας 0,004. Για τα επίπεδα χρωμίου στα φύλλα, η συσχέτιση και εδώ είναι πολύ ισχυρή (very strong), με το μη παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης να είναι 0,817 και το επίπεδο σημαντικότητας κάτω του 0,05. Για το νικέλιο η συσχέτιση μέτρια, (moderate), με rho ίσο με 0,482 και p-value ίσο με 0,003. Τέλος για τις ρίζες στα επίπεδα χρωμίου η συσχέτιση είναι και εδώ πολύ ισχυρή, με το rho να είναι ίσο με 0,945 και το επίπεδο σημαντικότητας στο μηδέν. Ενώ σε αντίθεση με τα παραπάνω επίπεδα νικελίου, στις ρίζες η συσχέτιση χαρακτηρίζεται απλά ισχυρή, (strong), καθώς ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης, spearman's rho, είναι 0,649 και το επίπεδο σημαντικότητας, p-value, είναι κάτω από 0,05 (0,001). Για τη συσχέτιση μεταξύ χρωμίου και νικελίου στους κορμούς, του ηλίανθου, ο μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης spearman's rho είναι 0,545 και το επίπεδο σημαντικότητας 0,001. Η συσχέτιση είναι θετική και η σχέση στατιστικά σημαντική. Ωστόσο χαρακτηρίζεται ως μέτρια (moderate). Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τα φύλλα με το μη παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης να είναι 0,558 και το επίπεδο σημαντικότητας να είναι 0,000. Για τις ρίζες η συσχέτιση είναι ισχυρή (strong) με rho 0,776 και p-value, 0,000.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα όσα έχουν μέχρι τώρα καταγραφεί μέσω ερευνών, για το υπό εξερεύνηση ακόμα κομμάτι της φυτοεξαγωγής και της φυτοθεραπείας, παρατηρούμε ότι τόσο το χρώμιο, όσο και το νικέλιο τείνουν να έχουν πανομοιότυπη τάση, με το υψηλότερο ποσοστό αυτών να συγκεντρώνεται στις ρίζες των φυτών³¹, πράγμα που αποδεικνύεται και από τις μετρήσεις και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Ενώ είναι αξιοσημείωτη η ικανότητα του ηλίανθου να φυτο-εξάγει σημαντικές ποσότητες των τοξικών αυτών μετάλλων, περαιτέρω μελέτες σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν την φυτοαπορρόπηση καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για την απορρόπηση, κρίνονται απαραίτητες. Ωστόσο, η εκμετάλλευση του φυτού αυτού, η διατροφική του αξία τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα¹¹⁵, και των παραπάνω ικανοτήτων, όπως έχουν αναπτυχθεί, καθώς και η πολύτιμη συνεισφορά του, αποτελούν ένα σημαντικό εναλλακτικό μέσο, τόσο για τους αγρότες, όσο και για το τεράστιο πρόβλημα της περιοχής του Ασωπού. Η καλλιέργεια της περιοχής περιορίζεται σε βολβούς, που αποτελούν άμεσο κομμάτι της τροφικής μας αλυσίδας, η αξιοποίηση όμως των εδαφών αυτών με το φυτό ηλίανθος και η αντικατάσταση των βολβών με την εναλλακτική αυτή καλλιέργεια μπορεί να αποτελεί ένα ελπιδοφόρο κομμάτι για την επίλυση του προβλήματος της περιοχής, δίχως προβλήματα και πάντα μέσα σε νομικά πλαίσια. Μελετώντας το βρώσιμο τμήμα του φυτού, (τόσο τα άνθη όσο και το έλαιο) στα πλαίσια της μελέτης και έρευνας ολόκληρου του φυτού καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι τοξικοί αυτοί ρυπαντές δεν καταλήγουν στο ηλιέλαιο σε σημαντικό βαθμό. Το Ni ήτανε μη ανιχνεύσιμο στο ηλιέλαιο ενώ οι συγκεντρώσεις του Cr ήταν μέχρι 71 ppb. Λαμβάνοντας υπόψη την ημερήσια πρόσληψη σε ηλιέλαιο (περίπου 20 ml) και την θέση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) ότι η πρόσληψη του χρωμίου μπορεί να είναι μέχρι 0,3 mg / kg σωματικού βάρους / ημέρα τα επίπεδα του χρωμίου σε αυτό το καθιστούν ασφαλές για βρώση. Επιπλέον με δεδομένο το νομικό κενό (ΕΚ1881/2006, δεν υπάρχουν όρια για το νικέλιο και το χρώμιο), σχετικά με τα όρια των βαρέων μετάλλων στα τρόφιμα, ενώ τα αντίστοιχα όρια στο νερό, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετά αυστηρά. Θα πρέπει, άμεσα, να επανεξεταστεί η ισχύουσα νομοθεσία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
p-value	Δείκτης στατιστικής αξιοπιστίας αποτελέσματος
Chemical fixing	Χημικά στερεωτικά μέσα
labile	Ευκίνητο
Acute lethal effects	Ακραίες θανάσιμες επιπτώσεις
Delayed lethal effects	Καθυστεριμένες θανάσιμες επιπτώσεις
Sublethal effects	Υποθανατηφόρες επιπτώσεις
Lowess	Τοπικά σταθμισμένη παλινδρόμηση
Oilseed	Ελαιούχων σπόρων
Non oilseed	Μη ελαιούχων σπόρων
Freeze dryer	Λυοφιλιωτής
Hypertolerance	Υπέρ-ανοχή
Median	Διάμεσος
Average	Μέσος
Standard deviation	Τυπική απόκλιση
Tomato leaves	Φύλλα ντομάτας

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

FAO	Food and Agriculture Organisation
WHO	World Health Organisation
PBBs	Polybrominated biphenyls, Πολυβρωμιωμένα διφαινύλια
PBDEs	Polybrominated diphenyl ether, Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες
RoHS	Restriction of Hazardous Substances Directive, Οδηγία Περιορισμού Επικίνδυνων Ουσιών
ADI	Acceptable Daily Intake, Αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
LC ₅₀	Lethal Concentration 50
ETAAS	Ηλεκτροθερμικός φασματογράφος ατομικής απορρόφησης
rho	Spearman's rank correlation coefficient, Μη παραμετρικός συντελεστής συσχέτισης του Spearman
SMR	Standardized Mortality Ratio, Κανονικοποιημένος λόγος θνησιμότητας
RfD	Reference Dose ,Δόση αναφοράς τοξικότητας
PMTDI	Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης
RDA	Recommended Dietary Allowance, Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη
ESADDI	Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake, Εκτιμώμενη Ασφαλής και Επαρκής Ημερήσια Διατροφική Πρόσληψη

NOAEL	No Observable Adverse Effect Level, Επίπεδο Μη Εμφανιζόμενης Δυσμενούς Επίδρασης
US NRC	United States National Reserch Council
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UL	Upper Level intake, Ανώτερο Ανεκτό Επίπεδο εισαγωγής
MRLs	Maximum Residue Limits, Μέγιστα Επιτρεπτά Επίπεδα
EAI	Estimated Appropriate Intake, Εκτιμώμενη Κατάλληλη Δόση
DGE	Deutsche Gesellschaft fur Ernährung, German Society of Nutrition
OGE	Osterreichische Gesellschaft fur Ernährung, Austrian Society of Nutrition
SGE	Schweizerische Gesellschaft fur Ernahrungsforschung, Swiss Society of Nutrition Research
SVE	Schweizerische Vereinigung fur Ernährung, Swiss Organization of Nutrition
FNB	Food and Nutrition Board
IOM	Institute of Medicine
COMA	Committee on the Medical Aspects of Food and Nutrition Policy
EE	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΕΥΔΑΠ	Εταιρία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας
CRM	Standard Reference Material

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας ΠΙ. 1: Συγκέντρωση Cr και Ni στο χώμα που χρησιμοποιήθηκε για την καλλιέργεια (n=3 για κάθε συγκέντρωση, τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μέσος όρος $\pm$ SD, 95% επίπεδο αξιοπιστίας)⁴²

Συγκέντρωση Cr(VI) και Ni(II) στο νερό ποτίσματος (μg/L)	Χώμα (0-10 cm βάθος)		Χώμα (10-20 cm βάθος)	
	Επίπεδα Ni (μg/g ξηρού βάρους)	Επίπεδα Cr (μg/g ξηρού βάρους)	Επίπεδα Ni (μg/g ξηρού βάρους)	Επίπεδα Cr (μg/g ξηρού βάρους)
0	161,8 $\pm$ 5,1	128,3 $\pm$ 2,2	172,2 $\pm$ 2,6	129,2 $\pm$ 2,6
100	163,5 $\pm$ 2,6	129,6 $\pm$ 0,2	171 $\pm$ 2,0	135,8 $\pm$ 2,2
500	164,1 $\pm$ 2,1	128,2 $\pm$ 2,1	160,1 $\pm$ 2,2	129,9 $\pm$ 2,4
1000	169,1 $\pm$ 5,0	127,3 $\pm$ 3,5	162,6 $\pm$ 0,9	134,6 $\pm$ 1,7
5000	143,2 $\pm$ 2,6	109,5 $\pm$ 1,8	153 $\pm$ 2,2	120,0 $\pm$ 1,8
10,000	165,9 $\pm$ 0.9	137,4 $\pm$ 1,8	157,4 $\pm$ 2,5	124,7 $\pm$ 0,2

Πίνακας ΠΙ. 2: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 0 μg/L (μάρτυρας).

Συγκέντρωση ποτίσματος 0 (μg/l) control					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
01K	0,270	0,509	02K	0,108	0,794
01Φ	1,449	2,860	02Φ	1,729	3,860
01P	9,824	13,200	02P	11,765	15,300
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
03K	0,766	0,999	04K	0,097	0,234
03Φ	1,238	2,230	04Φ	1,084	1,210
03P	13,978	21,700	04P	12,131	16,700
ΦΥΤΟ Νο5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
05K	0,230	0,271	06K	0,261	0,584
05Φ	2,296	3,200	06Φ	1,446	2,810
05P	15,779	15,600	06P	14,840	23,000
ΦΥΤΟ Νο 7			ΦΥΤΟ Νο 8		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
07K	0,081	0,668	08K	0,220	0,559
07Φ	1,401	2,970	08Φ	2,673	4,390
07P	12,335	17,400	08P	15,021	41,430

Πίνακας ΠΙ. 3: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 100 μg/L.

Συγκέντρωση ποτίσματος 100 (μg/l)					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
11K	0,079	-	12K	0,145	0,214
11Φ	0,590	0,687	12Φ	0,514	1,397
11P	37,945	17,541	12P	35,478	13,756
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
13K	0,117	0,272	14K	0,168	0,478
13Φ	0,425	1,211	14Φ	0,361	0,761
13P	37,667	21,512	14P	29,593	13,697
ΦΥΤΟ Νο 5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
15K	0,371	0,870	16K	0,117	0,683
15Φ	0,449	1,676	16Φ	0,446	1,254
15P	34,239	13,475	16P	65,196	13,416
ΦΥΤΟ Νο 7			ΦΥΤΟ Νο 8		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
17K	-	1,498	18K	0,175	0,319
17Φ	0,640	0,431	18Φ	0,576	-
17P	40,844	12,668	18P	-	-

Πίνακας ΠΙ. 4: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 500 μg/L.

Συγκέντρωση ποτίσματος 500 (μg/l)					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
21K	0,707	0,211	22K	0,422	-
21Φ	2,637	0,979	22Φ	2,219	0,968
21P	257,023	50,608	22P	-	55,938
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
23K	0,975	0,771	24K	1,212	0,552
23Φ	1,965	1,109	24Φ	1,867	4,316
23P		63,262	24P		51,572
ΦΥΤΟ Νο 5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
25K	1,697	0,646	26K	1,121	0,620
25Φ	2,483	1,111	26Φ	1,518	0,095
25P	-	44,304	26P	-	51,761
ΦΥΤΟ Νο 7			ΦΥΤΟ Νο 8		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
27K	1,079	0,706	28K	1,403	1,049
27Φ	1,804	0,124	28Φ	2,524	13,914
27P	341,415	52,254	28P	327,869	47,781
SUM	344,298	53,084	SUM	331,796	62,744
ΦΥΤΟ Νο 9					
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)			
29K	1,814	0,337			
29Φ	3,947	1,942			
29P	280,410	71,243			

Πίνακας ΠΙ. 5: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 1000 μg/L.

Συγκέντρωση ποτίσματος 1000 (μg/l)					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
31K	0,637	0,311	32K	1,114	0,416
31Φ	4,190	0,736	32Φ	3,400	2,103
31P	659,001	47,082	32P	722,252	40,816
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
33K	2,974	0,118	34K	1,195	0,267
33Φ	6,115	0,743	34Φ	3,925	4,784
33P	557,682	42,178	34P	432,194	18,439
ΦΥΤΟ Νο 5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
35K	2,156	0,326	36K	0,537	0,172
35Φ	5,553	6,786	36Φ	3,493	2,482
35P	410,937	23,355	36P	429,637	19,056
ΦΥΤΟ Νο 7					
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)			
37P	587,919	3,175			

Πίνακας ΠΙ. 6: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 5000 μg/L.

Συγκέντρωση ποτίσματος 5000 (μg/l)					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
41K	5,997	1,664	42K	1,721	0,779
41Φ	9,850	1,952	42Φ	6,588	2,709
41P	-		42P	1016,305	51,108
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
43K	1,372	2,880	44K	3,106	0,823
43Φ	7,561	4,890	44Φ	8,592	10,934
43P	467,658	31,079	44P	1821,733	41,211
ΦΥΤΟ Νο 5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
45K	2,484	0,824	46K	1,963	1,110
45Φ	8,633	2,210	46Φ	6,688	2,996
45P	1868,863	10,341	46P	1076,767	66,767
ΦΥΤΟ Νο 7			ΦΥΤΟ Νο 8		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
47K	2,356	0,971	48K	1,970	1,586
47Φ	6,556	3,270	48Φ	7,825	3,038
47P	1919,189	109,681	48P	1863,205	74,182
ΦΥΤΟ Νο 9					
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)			
49K	1,840	0,008			
49Φ	7,393	1,094			
49P	1776,380	127,240			

Πίνακας ΠΙ. 7: Cr και Ni σε (μg/g) στα φυτά, για τη συγκέντρωση ποτίσματος 10000 μg/L.

Συγκέντρωση ποτίσματος 10000 (μg/l)					
ΦΥΤΟ Νο 1			ΦΥΤΟ Νο 2		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
51K	3,260	0,696	52K	3,647	1,145
51Φ	16,840	11,415	52Φ	14,001	4,203
51P	583,687	70,136	52P	681,463	272,037
ΦΥΤΟ Νο 3			ΦΥΤΟ Νο 4		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
53K	4,086	11,236	54K	17,513	41,581
53Φ	18,660	15,417	54Φ	1,153	7,660
53P	1,542	108,480	54P		
ΦΥΤΟ Νο 5			ΦΥΤΟ Νο 6		
Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)	Δείγμα	Cr(μg/g)	Ni(μg/g)
55K	3,914	8,762	56K	3,647	0,964
55Φ	29,865	15,754	56Φ	20,156	11,620
55P	670,858	70,524	56P	1158,546	117,641

Πίνακας ΠΙ. 8: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για την 0μg/L συγκέντρωση.

0 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (mg)	3,301	0,413±0,197
Ni (mg)	5,630	0,704±0,447

Πίνακας ΠΙ. 9: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 100μg/L συγκέντρωση.

100 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (mg)	11,975	1,497±1,848
Ni (mg)	4,654	0,582±0,679

Πίνακας ΠΙ. 10: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 500μg/L συγκέντρωση.

500 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (mg)	39,670	4407,82±6,258
Ni (mg)	15,644	1,738±0,822

Πίνακας ΠΙ. 11: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 1000μg/L συγκέντρωση.

1000 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (μg)	133,709	22,285±24,417
Ni (μg)	8,672	1,445±1,738

Πίνακας ΠΙ. 12: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 5000μg/L συγκέντρωση.

5000 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (μg)	410,200	45,582±43,383
Ni (μg)	21,462	2,386 ±2,538

Πίνακας ΠΙ. 13: Συνολικό Cr και Ni που απορροφήθηκε για τη 10000μg/L συγκέντρωση

10000 μg/l	Sum Όλων των φυτών	Average/sd
Cr (μg)	124,717	20,786±27,124
Ni (μg)	20,227	3,371±3,572

Πίνακας ΠΙ. 14: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα κορμών του φυτού αναλυτικά.

ΚΟΡΜΟΙ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr (VI)
01K	0,270	11K	0,079	21K	0,707	31K	0,637	41K	5,997	51K	3,260
02K	0,108	12K	0,145	22K	0,422	32K	1,114	42K	1,721	52K	3,647
03K	0,766	13K	0,117	23K	0,975	33K	2,974	43K	1,372	53K	4,086
04K	0,097	14K	0,168	24K	1,212	34K	1,195	44K	3,106	54K	17,513
05K	0,230	15K	0,371	25K	1,697	35K	2,156	45K	2,484	55K	3,914
06K	0,261	16K	0,117	26K	1,121	36K	0,537	46K	1,963	56K	3,647
07K	0,081	17K	-	27K	1,079			47K	2,356		
08K	0,220	18K	0,175	28K	1,403			48K	1,970		
				29K	1,814			49K	1,840		
Average	0,254	Average	0,136	Average	1,159	Average	1,436	Average	2,534	Average	6,011
SD	±0,220	SD	±0,126	SD	±0,443	SD	±0,948	SD	±1,392	SD	±5,642
Median	0,225	Median	0,131	Median	1,121	Median	1,154	Median	1,970	Median	4,000

Πίνακας ΠΙ. 15: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα φύλλων του φυτού αναλυτικά.

ΦΥΛΛΑ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)
01Φ	1,449	11Φ	0,590	21Φ	2,637	31Φ	4,190	41Φ	9,850	51Φ	16,840
02Φ	1,729	12Φ	0,514	22Φ	2,219	32Φ	3,400	42Φ	6,588	52Φ	14,001
03Φ	1,238	13Φ	0,425	23Φ	1,965	33Φ	6,115	43Φ	7,561	53Φ	18,660
04Φ	1,084	14Φ	0,361	24Φ	1,867	34Φ	3,925	44Φ	8,592	54Φ	1,153
05Φ	2,296	15Φ	0,449	25Φ	2,483	35Φ	5,553	45Φ	8,633	55Φ	29,865
06Φ	1,446	16Φ	0,446	26Φ	1,518	36Φ	3,493	46Φ	6,688	56Φ	20,156
07Φ	1,401	17Φ	0,640	27Φ	1,804			47Φ	6,556		
08Φ	2,673	18Φ	0,576	28Φ	2,524			48Φ	7,825		
				29Φ	3,947			49Φ	7,393		
Average	1,665	Average	0,500	Average	2,329	Average	4,446	Average	7,743	Average	16,779
SD	±0,548	SD	±0,096	SD	±0,713	SD	±1,127	SD	±1,116	SD	±9,360
Median	1,448	Median	0,482	Median	2,219	Median	4,058	Median	7,561	Median	17,750

Πίνακας ΠΙ. 16: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Cr (VI) σε μg/g σε δείγματα ρίζας του φυτού αναλυτικά.

ΡΙΖΕΣ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C (μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C (μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C (μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C (μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)	Δείγμα	C(μg/g) Cr(VI)
01P	9,824	11P	37,945	21P	257,023	31P	659,001	42P	1016,305	51P	583,687
02P	11,765	12P	35,478	22P	-	32P	722,252	43P	467,658	52P	681,463
03P	13,978	13P	37,667	23P	-	33P	557,682	44P	1821,733	53P	1,542
04P	12,131	14P	29,593	24P	-	34P	432,194	45P	1868,863	55P	670,858
05P	15,779	15P	34,239	25P	-	35P	410,937	46P	1076,767	56P	1158,546
06P	14,840	16P	65,196	26P	-	36P	429,637	47P	1919,189		
07P	12,335	17P	40,844	27P	341,415	37P	587,919	48P	1863,205		
08P	15,021			28P	327,869			49P	1776,380		
				29P	280,410						
Average	13,209	Average	40,137	Average	301,679	Average	542,803	Average	1476,263	Average	619,219
SD	±2,022	SD	±11,598	SD	±39,629	SD	±122,740	SD	±547,449	SD	±412,372
Median	13,157	Median	37,667	Median	304,139	Median	557,682	Median	1799,057	Median	670,858

Πίνακας ΠΙ. 17: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα κορμών του φυτού αναλυτικά.

ΚΟΡΜΟΙ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)
01K	0,509	11K	-	21K	0,211	31K	0,311	41K	1,664	51K	0,696
02K	0,794	12K	0,214	22K	-	32K	0,416	42K	0,779	52K	1,145
03K	0,999	13K	0,272	23K	0,771	33K	0,118	43K	2,880	53K	11,236
04K	0,234	14K	0,478	24K	0,552	34K	0,267	44K	0,823	54K	41,581
05K	0,271	15K	0,870	25K	0,646	35K	0,326	45K	0,824	55K	8,762
06K	0,584	16K	0,683	26K	0,620	36K	0,172	46K	1,110	56K	0,964
07K	0,668	17K	1,498	27K	0,706			47K	0,971		
08K	0,559	18K	0,319	28K	1,049			48K	1,586		
				29K	0,337			49K	0,008		
Average	0,577	Average	0,619	Average	0,611	Average	0,268	Average	1,183	Average	10,731
SD	±0,253	SD	±0,453	SD	±0,258	SD	±0,108	SD	±0,801	SD	±15,772
Median	0,572	Median	0,478	Median	0,633	Median	0,289	Median	0,971	Median	4,954

Πίνακας ΠΙ. 18: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα φύλλων του φυτού αναλυτικά.

ΦΥΛΛΑ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)
01Φ	2,860	11Φ	0,687	21Φ	0,979	31Φ	0,736	41Φ	1,952	51Φ	11,415
02Φ	3,860	12Φ	1,397	22Φ	0,968	32Φ	2,103	42Φ	2,709	52Φ	4,203
03Φ	2,230	13Φ	1,211	23Φ	1,109	33Φ	0,743	43Φ	4,890	53Φ	15,417
04Φ	1,210	14Φ	0,761	24Φ	4,316	34Φ	4,784	44Φ	10,934	54Φ	7,660
05Φ	3,200	15Φ	1,676	25Φ	1,111	35Φ	6,786	45Φ	2,210	55Φ	15,754
06Φ	2,810	16Φ	1,254	26Φ	0,095	36Φ	2,482	46Φ	2,996	56Φ	11,620
07Φ	2,970	17Φ	0,431	27Φ	0,124			47Φ	3,270		
08Φ	4,390	18Φ	-	28Φ	13,914			48Φ	3,038		
				29Φ	1,942			49Φ	1,094		
Average	2,941	Average	1,060	Average	2,729	Average	2,939	Average	3,677	Average	11,012
SD	±0,966	SD	±0,443	SD	±4,379	SD	±2,400	SD	±2,913	SD	±4,473
Median	2,915	Median	1,211	Median	1,109	Median	2,292	Median	2,996	Median	11,518

Πίνακας ΠΙ. 19: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l) και συγκέντρωση απορρόφησης Ni(II) σε μg/g σε δείγματα ρίζας του φυτού αναλυτικά.

ΡΙΖΕΣ											
Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (μg/l)											
0μg/l		100μg/l		500μg/l		1000μg/l		5000μg/l		10000μg/l	
Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C(μg/g) Ni(II)	Δείγμα	C (μg/g) Ni(II)
01P	13,200	11P	17,541	21P	50,608	31P	47,082	42P	51,108	51P	70,136
02P	15,300	12P	13,756	22P	55,938	32P	40,816	43P	31,079	52P	272,037
03P	21,700	13P	21,512	23P	63,262	33P	42,178	44P	41,211	53P	108,480
04P	16,700	14P	13,697	24P	51,572	34P	18,439	45P	10,341	55P	70,524
05P	15,600	15P	13,475	25P	44,304	35P	23,355	46P	66,767	56P	117,641
06P	23,000	16P	13,416	26P	51,761	36P	19,056	47P	109,681		
07P	17,400	17P	12,668	27P	52,254	37P	3,175	48P	74,182		
08P	41,430			28P	47,781			49P	127,240		
				29P	71,243						
Average	20,541	Average	15,152	Average	54,303	Average	27,729	Average	63,951	Average	127,764
SD	±9,057	SD	±3,220	SD	±8,248	SD	±16,011	SD	±39,363	SD	±83,496
Median	17,050	Median	0,986	Median	52,008	Median	23,355	Median	58,938	Median	108,480

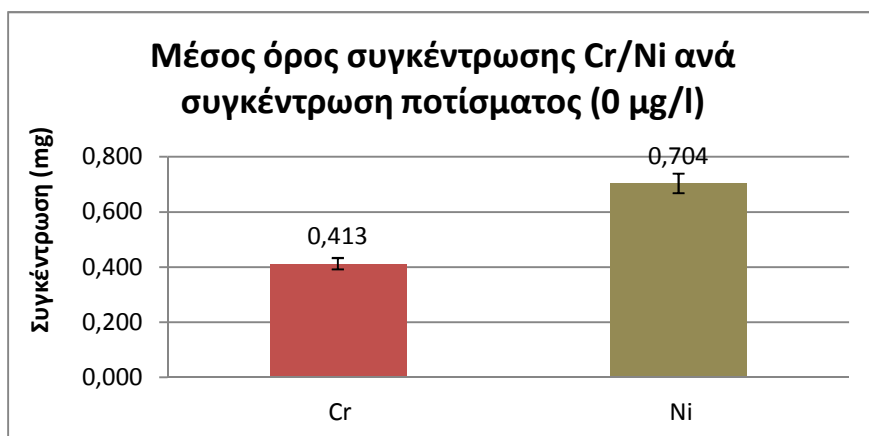
Πίνακας ΠΙ. 20: Συγκέντρωση Cr (VI) και Ni(II) ανά νερό ποτίσματος (µg/l), επί ξηρού βάρη των επιμέρους τμημάτων των φυτών και άθροισμα ολικού χρωμίου και νικελίου σε (mg) ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

	ΡΙΖΕΣ					ΚΟΡΜΟΙ				ΦΥΛΛΑ			ΟΛΟΚΛΗΡΟ ΤΟ ΦΥΤΟ (ΡΙΖΕΣ+ΚΟΡΜΟΙ+ΦΥΛΛΑ)			
		Βάρος (g)	Συνολικό Cr (µg/g)	Συνολικό Ni (µg/g)		Βάρος (g)	Συνολικό Cr (µg/g)	Συνολικό Ni (µg/g)		Βάρος (g)	Συνολικό Cr (µg/g)	Συνολικό Ni (µg/g)	Άθροισμα Cr (µg)	Άθροισμα Cr (mg)	Άθροισμα Ni (µg)	Άθροισμα Ni (mg)
(0) 0 µg/L	0.1	40	392,960	528,000		45	12,150	22,905		55	79,695	157,300	484,805	0,485	708,205	0,708
	0.2	37	435,305	566,100		53	5,724	42,082		47	81,263	181,420	522,292	0,522	789,602	0,790
	0.3	37	517,186	802,900		19	14,554	18,981		12	14,856	26,760	546,596	0,547	848,641	0,849
	0.4	10	121,310	167,000		14	1,358	3,276		12,5	13,550	15,125	136,218	0,136	185,401	0,185
	0.5	4	63,116	62,400		5	1,150	1,355		5	11,480	16,000	75,746	0,076	79,755	0,080
	0.6	25	371,000	575,000		16	4,176	9,344		19	27,474	53,390	402,650	0,403	637,734	0,638
	0.7	41	505,735	713,400		26,5	2,147	17,702		39	54,639	115,830	562,521	0,563	846,932	0,847
	0.8	35,5	533,256	1470,779		15	3,300	8,385		12,5	33,413	54,875	569,969	0,570	1534,039	1,534
Total														3,301		5,630
(1) 100 µg/L	1.1	13	493,291	228,029		9	0,713	0,000		8	4,720	5,497	498,724	0,499	233,526	0,234
	1.2	23,5	833,725	323,275		11	1,596	2,358		6	3,087	8,384	838,408	0,838	334,017	0,334
	1.3	21,5	809,836	462,503		33	3,845	8,977		22	9,348	26,650	823,028	0,823	498,129	0,498
	1.4	4	118,373	54,789		26	4,368	12,433		15	5,414	11,410	128,155	0,128	78,633	0,079
	1.5	36	1232,594	485,100		19,5	7,243	16,956		17,5	7,864	29,331	1247,701	1,248	531,387	0,531
	1.6	15,5	1010,541	207,941		15	1,762	10,239		14	6,247	17,550	1018,550	1,019	235,731	0,236
	1.7	35,5	1449,952	449,708		45	0,000	67,416		29	18,551	12,506	1464,708	1,465	529,630	0,530
	1.8	-	-	-		5,5	0,964	1,757		5	2,878	-	3,842	0,004	1,757	0,002
Total														11,975		4,654
(2)	2.1	19	4883,443	961,546		22	15,545	4,648		19	50,094	18,610	4949,082	4,949	984,805	0,985

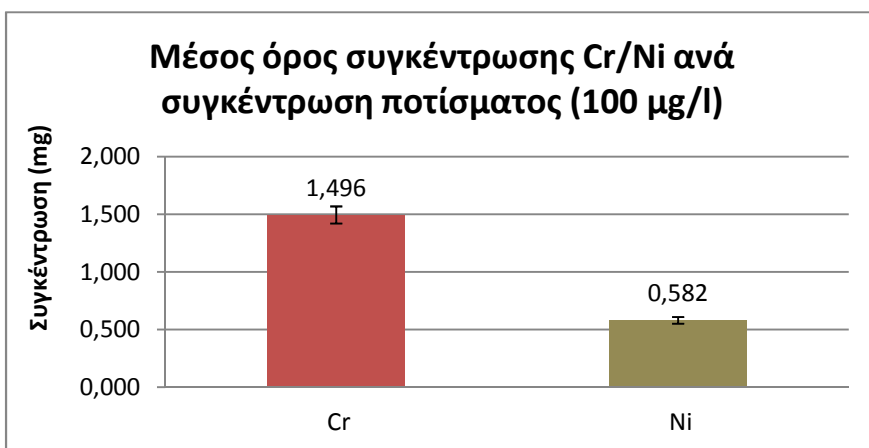
	2.2	34	-	1901,885		30	12,654	0,000		29	64,342	28,079		76,996	0,077	1929,965	1,930
	2.3	28	-	1771,340		20	19,501	15,410		10,5	20,633	11,640		40,134	0,040	1798,390	1,798
	2.4	26	-	1340,881		10	12,120	5,520		9	16,800	38,842		28,920	0,029	1385,243	1,385
	2.5	8	-	354,433		6	10,181	3,874		6	14,897	6,668		25,078	0,025	364,975	0,365
	2.6	55	-	2846,881		21	23,548	13,019		18	27,323	1,702		50,871	0,051	2861,602	2,862
	2.7	53	18094,971	2769,465		19	20,500	13,416		18	32,474	2,229		18147,945	18,148	2785,110	2,785
	2.8	23	7540,984	1098,960		22	30,859	23,074		13	32,813	180,887		7604,656	7,605	1302,922	1,303
	2.9	31	8692,709	2208,548		8	14,511	2,696		10	39,470	19,416		8746,691	8,747	2230,660	2,231
Total															39,670		15,644
(3) 1000 µg/L	3.1	98	64582,096	4613,991		39	24,861	12,133		31	129,901	22,817		64736,857	64,737	4648,941	4,649
	3.2	54	39001,601	2204,072		41	45,664	17,063		35	119,999	73,588		39166,264	39,166	2294,723	2,295
	3.3	9,5	5297,976	400,694		7	20,815	0,829		7	42,805	5,201		5361,596	5,362	406,725	0,407
	3.4	24	10372,655	442,536		13	15,536	3,466		16	62,802	76,548		10450,993	10,451	522,550	0,523
	3.5	17	6985,921	397,041		15	32,345	4,889		9	49,976	61,074		7068,242	7,068	463,004	0,463
	3.6	16	6874,199	304,890		23	12,351	3,964		11	38,421	27,300		6924,971	6,925	336,154	0,336
Total															133,709		8,672
(4) 5000 µg/L	4.1	6	-	-		3	17,992	4,992		2	19,701	3,905		37,693	0,038	8,897	0,009
	4.2	15	15244,575	766,618		8	13,764	6,236		5,5	36,236	14,901		15294,575	15,295	787,755	0,788
	4.3	20	9353,166	621,579		18	24,693	51,841		9	68,048	44,006		9445,907	9,446	717,426	0,717
	4.4	18	32791,195	741,805		13	40,382	10,697		7	60,145	76,538		32891,722	32,892	829,040	0,829
	4.5	8,5	15885,333	87,899		8	19,868	6,588		10	86,326	22,104		15991,527	15,992	116,591	0,117
	4.6	40	43070,679	2670,687		27	52,989	29,966		22	147,130	65,905		43270,798	43,271	2766,558	2,767
	4.7	65	124747,303	7129,260		33	77,763	32,034		18	118,003	58,869		124943,069	124,943	7220,162	7,220
	4.8	53	98749,858	3931,640		30	59,113	47,586		24	187,797	72,901		98996,768	98,997	4052,126	4,052

	4.9	39	69278,837	4962,374		11	20,238	0,090		9	66,540	9,846		69365,615	69,366	4972,309	4,972
	Total														410,238		21,471
(5) 10.000 µg/L	5.1	13	7587,937	911,766		16	52,155	11,134		14	235,755	159,817		7875,847	7,876	1082,717	1,083
	5.2	6	4088,775	1632,221		4	14,589	4,580		3	42,004	12,609		4145,368	4,145	1649,410	1,649
	5.3	16	24,664	1735,677		8	32,692	89,890		8	149,280	123,339		206,636	0,207	1948,906	1,949
	5.4	3	2012,574	211,572		3	52,539	124,742		2	2,307	15,321		2067,419	2,067	351,634	0,352
	5.5	41	47500,394	4823,296		26	101,765	227,818		29	866,084	456,872		48468,244	48,468	5507,986	5,508
	5.6	-	-	-		48	175,063	46,295		28	564,358	325,374		739,422	0,739	371,668	0,372
	Total														124,717		20,227

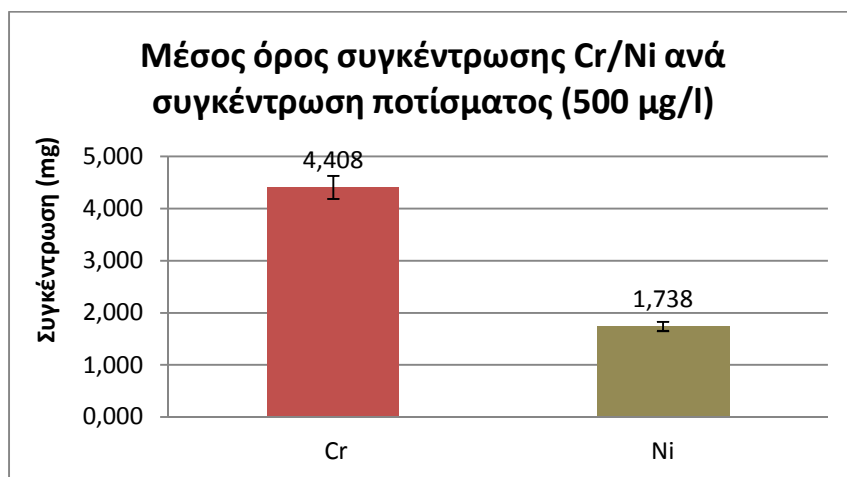
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II



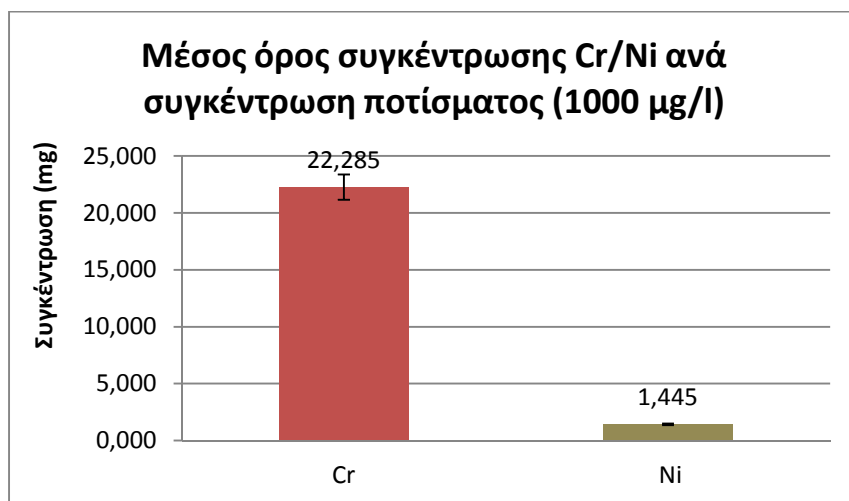
Σχήμα ΠΙΙ. 1: Μέσος όρος Cr και Ni στα 0µg/L (control), ανά συγκέντρωση ποτίσματος.



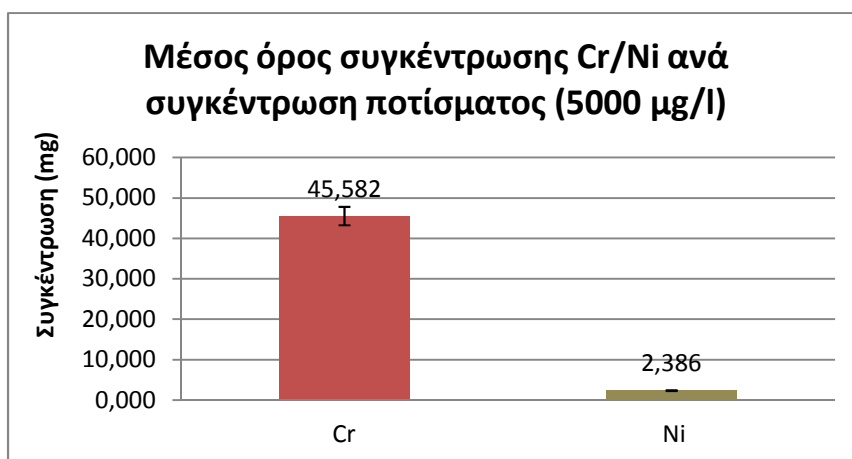
Σχήμα ΠΙΙ. 2: Μέσος όρος Cr και Ni στα 100µg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.



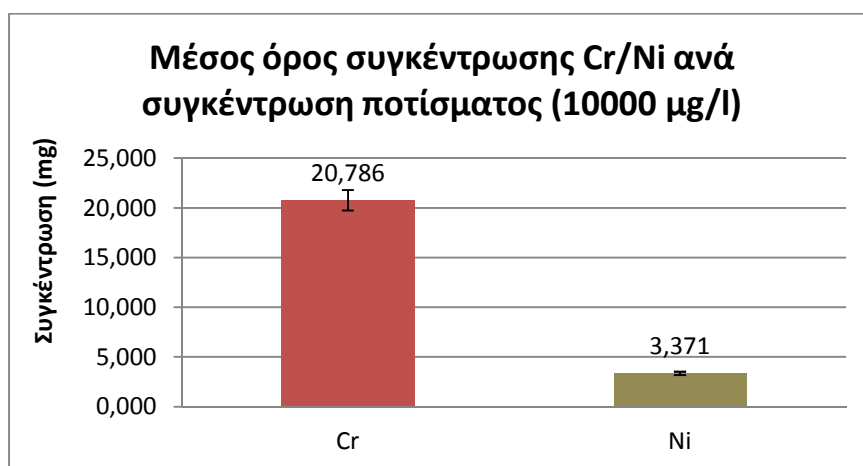
Σχήμα ΠΙΙ. 3: Μέσος όρος Cr και Ni στα 500µg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.



Σχήμα ΠΙΙ. 4: Μέσος όρος Cr και Ni στα 1000µg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.



Σχήμα ΠΙΙ. 5: Μέσος όρος Cr και Ni στα 5000µg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.



Σχήμα ΠΙΙ. 6: Μέσος όρος Cr και Ni στα 10000µg/L, ανά συγκέντρωση ποτίσματος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Ι. Ζαμπετάκης, Σ. Θεοχάρης, Χ. Καραντώνης, Χ. Κιρκιλλής, Α. Παντελόγλου, Σ. Στασινός. *Νομοθεσία Τροφίμων και Διατροφικοί Κίνδυνοι*. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, 2011.
2. J. H. Duffus, 'Heavy metals' a Meaningless Term?,(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, vol 74, 2002, pp.793–807.
3. H. Ayedun, A.M. Gbadebo, O.A. Idowu, & T. A. Arowolo. Toxic elements in groundwater of Lagos and Ogun States, Southwest, Nigeria and their human health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 2015.
4. Α. Βαλαβανίδης, *Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία*. Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 2007.
5. L. Järup, Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* vol 68, 2003, pp. 167–182.
6. G. L. Kyle, & R. A. Pease. Hematologic aspects of arsenic intoxication. *New England Journal Medicine* ,vol 273,1965, pp.18–23.
7. W.E. Morton, G. A. Caron, Encephalopathy. an uncommon manifestation of workplace arsenic poisoning? *American Journal Industrial Medicine*. vol.15, 1989, pp. 1–5 .
8. Γ. Ζαμπετάκης, Π. Μαρκάκη, Χ. Προεστός,. *Χημεία Τροφίμων*. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, 2014.
9. Κ. Κοτροκόης ,Ε. Παπαδογιαννάκης . *Διατροφή και Χημεία Τροφίμων στη Δημόσια Υγεία*. Εκδόσεις Π.Χ. ΠΑΣΧΑΛΙΔΗΣ, 2009.
10. A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*. CRC Press 2011. doi:10.1201/b10158-25
11. A. L. Ehle, & D.C. McKee. Neuropsychological effect of lead in occupationally exposed workers:a critical review. *Critical Reviews in*

- Toxicology*. vol.20, 1990, pp. 237–255.
12. K. M. Bellinger, D. C Stiles, H. L Needleman, Low level lead exposure, intelligence and academic achievement: A long-term follow-up study. *Pediatrics* ,vol.90, 1992, pp. 855–561.
 13. S. Monni, M. Salemaa. and N. Millar. The tolerance of *Empetrum nigrum* to copper and nickel. *Environmental Pollution*, vol.109, 221–229
 14. S. Monni, M. Salemaa, C. White, E. Tuittila, M. Huopalaenen, Copper resistance of *Calluna vulgaris* originating from the pollution gradient of a Cu-Ni smelter, in southwest Finland. *Environmental Pollution*, vol.109, pp. 211–219.
 15. Θ. Γενοβέζος, *Μελέτη της επίδρασης των Βαρέων Μετάλλων στο δευτερογενή μεταβολισμό. Ανάλυση δευτερογενών Μεταβολιτών σε πατάτες (Solanum tuberosum L), καρότα(Daucus carota),και κρεμμύδια (Allium cera) από τυχαία δειγματοληψία από το νομό της Εύβοιας. Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2011.*
 16. F. S. Henriques, Gas exchange, chlorophyll a fluorescence kinetics and lipid peroxidation of pecan leaves with varying manganese concentrations. *Plant Science*, vol.165, 2003, pp. 239–244.
 17. M.M. Fecht-christoffers, H. Fuhrs, H.P. Braun, W.J.Horst, The Role of Hydrogen Peroxide-Producing and Hydrogen Peroxide-Consuming Peroxidases in the Leaf Apoplast of Cowpea in Manganese Tolerance, *Plant Physiology*, vol. 140, 2006, pp. 1451–1463.
 18. L. Symeonidis, & S. Karataglis, Interactive effects of cadmium, lead and zinc on root growth of two metal tolerant genotypes of *Holcus lanatus* L. *BioMetals*, vol.5, 1992, pp.173–178.
 19. L. Jarup, & A. Akesson, Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology* vol.238, 2009, pp. 201–208 .

20. G. Rout, & P. Das Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism□: I . Zinc . *Agronomie*, vol.23, 2003, pp.3-11.
21. Ν. Θωμαΐδης, Θ. Βαλαβανίδης,. και Κ. Ευσταθίου, Η χημική ένωση του μήνα. Εξασθενές χρώμιο, Νοέμβριος 2007. Available at: www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm.
22. Ένωση Ελλήνων Χημικών. Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας για την Επικινδυνότητα Παρουσίας Cr (VI) στα Υπόγεια Νερά, Οκτώβριος 2007.pp.1–11.
23. California Environmental Protection Agency. Environmental Health Hazard Assessment, Pesticide and Environmental Toxicology Branch Office, Public health goal for hexavalent chromium in drinking water, 2011, 80,96.
24. A.R. Oller, M. Costa, G. Oberdörster, Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds. *Toxicology and applied pharmacology*, vol.143, 1997, pp. 152–66.
25. E. Denkhaus , K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* ,vol.42, 2002, pp.35–56.
26. Κ. Ευσταθίου. Νικέλιο και χαρακτηριστικές αντιδράσεις του,. Available at: www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm.
27. M. Cempel , G. Nikel, Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 15, 2006, pp. 375–382.
28. M. Fay, S. Wilbur, H. Abadin, L. Ingerman, S.G. Swarts, Toxicological Profile for Nickel. *U.S Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry* ,397, 2005. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2013/286524>
29. A. Duda-Chodak, U. Baszczyk, The impact of nickel in human health.

- Journal of Elementology* , vol.13(4), 2008, pp.685–696.
30. R. Usha, A. Vasavi, K. Thishya, S. Jhansi Rani, P. Supraja, Phytoextraction of lead from industrial effluents by sunflower (*Helianthus Annuus.L.*). *Rasayan Journal of Chemistry* , vol. 4, 2011, pp. 8–12
 31. M.A. Eissa, M.F. Ghoneim, G.A. El-gharably, M.A. El-razeq, Phytoextraction of nickel , lead and cadmium from metals contaminated soils using different field crops and EDTA. *World Applied Sciences Journal*, vol. 32, 2014, pp. 1045–1052.
 32. K. Vogel-Mikus, D. Drobne, M. Regvar, Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonization of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. *Environmental Pollution* ,vol.133,2005,pp.233–242 .
 33. L. Kacáľková, P. Tlustoš, J. Száková, Chromium , Nickel , Cadmium , and Lead Accumulation in Maize , Sunflower , Willow , and Poplar, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 23, 2014, pp.753–761.
 34. A.K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera & S. Avudainayagam, Chromium toxicity in plants. *Environment International*, vol.31, 2005, pp. 739–753.
 35. I.V. Seregin, A.D. Kozhevnikova, Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russian Journal of Plant Physiology* , vol.53, 2006, pp. 257–277.
 36. C. Chen, D. Huang, J. Liu, Functions and toxicity of nickel in plants: Recent advances and future prospects. *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 37, 2009, pp. 304–313.
 37. F. Najafi, R.A. Khavari-nejad, & F. Hasanjanzadeh, The Physiological responses of sunflower (*Helianthus annuus L.*) to NiSO_4 , *African Journal of Plant Science*,vol.5, 2011,pp. 201–206.

38. M. Campanharo, P.H. Monnerat, M.C. Espindula, W.S. Rabello, G. Ribeiro, Toxicity symptoms of nickel in common bean. *Revista Ciência Agronômica*, vol.41, 2010, pp. 490–494.
39. S.A. Bhalerao, A. S. Sharma, A.C. Poojari, Toxicity of Nickel in Plants. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, vol.3, 2015, pp. 345–355.
40. U.S. Department of health and human services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for nickel, 32, 2005.
41. C. Kokkinos, Βαρέα Μέταλλα και Τοξικότητα. Available at: chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html.
42. Σ. Στασινός, *Πρόσληψη βαρέων μετάλλων από φυτά-βολβούς καλλιεργούμενα σε ρυπασμένα εδάφη*. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2013.
43. Η.Δ. Σαμπατακάκης, *Ρύπανση του περιβάλλοντος από χημικές ουσίες*. Πειραιάς 1991.
44. G. Tentes & D. Damigos, The Lost Value of Groundwater: The Case of Asopos River Basin in Central Greece. *Water Resources Management* vol. 26, 2012, pp. 147–164.
45. Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, *Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού. Προτάσεις αντιμετώπισής του*. Αθήνα Ιούλιος 2009.
46. G. Stamatis, D. Alexakis, D. Gamvroula, G. Migiros, Groundwater quality assessment in Oropos-Kalamos basin, Attica, Greece. *Environmental Earth Sciences*, vol.64, 2011, pp. 973–988.
47. C. Vasilatos, I. Megremi, M. Economou-Eliopoulos, I. Mitsis, Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva-Tanagra-Malakasa Basin, Greece, *Hellenic Journal of Geosciences*, vol. 43, pp.57–66.

48. M. Kontou, Public Participation in Environmental Decision-Making Processes .The Asopos case, *International Master Programme European Studies Of Society, Science, and Technology*,2011
49. M. Mallouchou, ‘ *Public health impact in the case of Asopos River . A silent environmental crisis*□?’ National and Kapodistrian University of Athens School of Medicine MSc “International Medicine – Health Crisis Management” 2012.
50. D. Karagiannis, et al. Oral exposure to hexavalent chromium through drinking water and urologic morbidity in an industrial area of Greece. *Journal of Public Health*, vol. 23, 2015, pp. 249–255 .
51. Π. Γιαννουλόπουλος. Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, *Αναγνωριστική υδρογεωλογική-υδροχημική έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν.Βοιωτίας*. Αθήνα Φεβρουάριος 2008, pp. 65–68.
52. E. Flemotomou, T. Molyviatis and I. Zabetakis, The Effect of Trace Elements Accumulation on the Levels of Secondary Metabolites and Antioxidant Activity in Carrots, Onions and Potatoes. *Food and Nutrition Sciences*, vol. 02, 2011, pp.1071–1076.
53. M. Economou-Eliopoulos, I. Megremi and C. Vasilatos, Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr(VI) in soil, plants and groundwater: Evidence from the Assopos basin, Greece. *Chemie der Erde - Geochemistry* ,vol. 71, 2011, pp. 39–52 .
54. M.S. Bratakos, E. S. Lazos, and S.M. Bratakos, Chromium content of selected Greek foods. *Science of the Total Environment* ,vol.290, 2002, pp.47–58.
55. M.A. Radwan, and A.K. Salama, Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology* , vol.44, 2006, pp.1273–1278.
56. C.G. Kirkillis, I.N. Pasiadis, S. Miniadis-Meimaroglou, N. S. Thomaidis,

- and I. Zabetakis, Concentration Levels of Trace Elements in Carrots, Onions, and Potatoes Cultivated in Asopos Region, Central Greece. *Analytical Letters* , vol.45, 2012, pp. 551–562.
57. S. Stasinou, and I. Zabetakis, The uptake of nickel and chromium from irrigation water by potatoes, carrots and onions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , vol.91, 2013, pp.122–128.
 58. V. Andrianos, V. Stoikou, K. Tsikrika, D. Lamprou, S. Stasinou, C. Proestos and I. Zabetakis, Carotenoids and Antioxidant Enzymes as Biomarkers of the Impact of Heavy Metals in food Chain. vol.4, 2016, pp. 15–24.
 59. A. Linos, A. Petralias, C.A. Christophi, E. Christoforidou, P. Kouroutou, M. Stoltidis, A. Veloudaki, E. Tzala, K.C. Makris, M.R. Karagas, Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece - An ecological study. *Environmental Health* , vol.10, 2011, pp. 50.
 60. L. Jarup, Hazards on heavy metal contamination,. *British Medical Bulletin* vol.68, 2003, pp. 167–182.
 61. A. Moraki, Assessment of groundwater contamination by hexavalent chromium and its remediation at Avlida area, Central Greece. *Hellenic Journal of Geosciences* , vol.45, 2010, pp.175
 62. E.E. Santos, D.C. Lauria and C.L. Porto Da Silveira, Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. *Science of the Total Environment* vol.327, 2004, pp. 69–79.
 63. D. Skoric, Achievements and future directions of sunflower breeding. *Field Crops Research*, vol.30, 1992, pp. 231–270.
 64. Agribusiness handbook: Sunflower Crude and Refined Oils. *FAO Investment Centre Division in collaboration with FAO's Rural Infrastructure and Agro-Industries Division*. 2010.

65. Π. Κεφαλάς, *Συγκριτική ανάλυση κύκλου ζωής ανάμεσα σε ενεργειακές και εδωδιμες καλλιέργειες. Η περίπτωση μεταξύ των καλλιεργειών ηλίανθου και αραβόσιτου*. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.
66. J.A. Robertson, and E.E. Burns, Use of sunflower seed in food products. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition* , vol.6, 1975, pp. 201–240.
67. Σ. Γαλανοπούλου-Σενδουκά, *Βιομηχανικά Φυτά-Βαμβάκι και υπόλοιπα κλωστικά Ελαιοδοτικά-Ζαχαρότευτλα-Καπνός*, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, 2002.
68. Biology Document. The Biology of *Helianthus annuus* L .(Sunflower). *Canadian Food Inspection Agency*, 2005
69. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available at: http://www.fao.org/nr/water/cropinfo_sunflower.html.
70. Βασικές αρχές διαχείρισης της καλλιέργειας του Ηλίανθου. Available at: <http://www.syngenta.com>.
71. Statistics FAO. FAOSTAT. Available at: faostat3.fao.org/browse/Q/QD/E.
72. Δ. Κωνσταντίνου, *Τεχνολογία Λιπών και Ελαίων*. Σημειώσεις εργαστηρίου, ΤΕΙ Αθήνας 1999.pp.54-56
73. S.M. Shaheen, and J. Rinklebe, Phytoextraction of potentially toxic elements by Indian mustard, rapeseed, and sunflower from a contaminated riparian soil. *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 37, 2015, pp. 953–967.
74. B.J. Alloway, B.E.Davies and E Steines, *Heavy metals in soils*. 2nd Edition, Blackie Academic and Professional, London 1995 pp.122-151.
75. R.S. Boyd, and S.N. Martens, The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions. *Chemoecology* , vol.8, 1998,

pp. 1–7.

76. M. Baghour, D.A. Moreno, G. Villora, J. Hernandez, N. Castilla and L. Romero, Phytoextraction of Cd and Pb and physiological effects in potato plants (*Solanum Tuberosum* var. *spunta*): Importance of root temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , vol.49, 2001, pp. 5356–5363 .
77. M. Zalewsk, and A. Nogalska, Phytoextraction potential of sunflower and white mustard plants in zinc-contaminated soil. *Chilean journal of agricultural research* , vol.74, 2014, pp.485–489.
78. A.R. Rivelli, M. Puschenreiter and S. De Maria, Assessment of cadmium uptake and nutrient content in sunflower plants grown under Cd stress. *Plant, Soil and Environment* , vol.60, 2014, pp.80–86 .
79. C.W.A do Nascimento and B. Xing, Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Scientia Agricola* vol.63, 2006, pp. 299–311.
80. O. Kokyo, L. Tao, C. Hongyan, H. Xieying and Y. Shinichi, Study on Tolerance and Accumulation Potential of Biofuel Crops for Phytoremediation of Heavy Metals. *International Journal of Environmental Science and Development* , vol.4, 2013, pp. 152–156.
81. R. Ullah, J. Bakht, M. Shafi, M. Iqbal, A. Khan, and M. Saeed. Phyto-accumulation of heavy metals by sunflower (*Helianthus annuus* L.) grown on contaminated soil. *African Journal of Biotechnology* , vol.10, 2011, pp. 17192–17198 .
82. A.L. Zampetakis, V.T. Manios and G. Karatzas ,Innovative Methods for the Remediation of Polluted Soils and Groundwater . the Case of Phytoremediation.2005,pp. 3–6.
83. M. Solhi, M.A. Hajabbasi, and H. Shareatmadari, Heavy Metals Extraction Potential of Sunflower (*Helianthus annuus*) and Canola (*Brassica napus*). *Caspian Journal of Environmental Sciences* , vol.3,

2005,pp. 35–42.

84. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Διατμηματικό-Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Available at: postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/48/xenidis/fytoapokatastasi_notes.pdf.
85. L. A. Souza, F. A. Piotto, R. C. Nogueirol and R. A. Azevedo, Use of non-hyperaccumulator plant species for the phytoextraction of heavy metals using chelating agents. *Scientia Agricola* ,vol.70, 2013, pp. 290–295 .
86. B. Boonyapookana, P.Parkpian, S.Techapinyawat, R. D. DeLaune, and A. Jugsujinda, Phytoaccumulation of lead by sunflower (*Helianthus annuus*), tobacco (*Nicotiana tabacum*), and vetiver (*Vetiveria zizanioides*). *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* , vol. 40, 2005, pp. 117–137.
87. J.C. Alves, A. P. de Souza , M. L. A. Pôrto , R. L. F. Fontes , J. Arruda and L. F. Potential of sunflower , castor bean , common buckwheat and vetiver as lead phytoaccumulators. *Marques Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol.20.2016,pp. 243–249
88. B. Dheeba and P. Sampathkumar. A Comparative Study on the Phytoextraction of five Common Plants against Chromium Toxicity. *Oriental Journal of Chemistry*, vol.45, 2012, pp. 763–769
89. S. J. Patel, P. Bhattacharya, S. Banu, and L. Bai, Phytoremediation of Copper and Lead by Using Sunflower , Indian Mustard and Water Hyacinth Plants.*International Journal of Science and Research* , vol.4, 2015.
90. M. Bosicki, and E. Wojciechowska, Phytoextraction of Nickel by Selected Ornamental Plants. *Ecological Chemistry and Engineering*

- ,vol.19, 2012, pp.331–345.
91. B.H. Robinson, M. Leblanc, D. Petit, R.R. Brooks, J.H. Kirkman and P.E.H. Gregg, The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil* ,vol.203, 1998, pp. 47–56.
 92. P. K. Padmavathiamma and L. Y. Li, Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution* ,vol.184, 2007, pp. 105–126.
 93. A. Wallace, S.M. Soufi, J.W. Cha, E.M. Romney, Some effects of chromium toxicity on bush bean plants grown in soil.*Plant and Soil*, vol.44, 1976, pp.471-473.
 94. M. van Noordwijk, W. van Driel, G. Brouwer, and W. Schuurmans, Heavy-metal uptake by crops from polluted river sediments covered by non-polluted topsoil - II. Cd-uptake by maize in relation to root development. *Plant and Soil* ,vol.175, 1995, pp. 105–113.
 95. M.M. Lasat, Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues, *Journal of Hazardous Substance Research*, vol.2, 2000, pp.1–25 .
 96. J. L. Hall, Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance.*Journal of Experimental Botany* , vol. 53, 2002, pp.1–11.
 97. R. L. Chaney, M. Malik, Y.M. Li, S.L. Brown, E.P. Brewer, J.S. Angle and J.M. Baker. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology* ,vol.8, 1997, pp. 279–284.
 98. M. I. Atta, A. B. Gulshan, N. Ahmad, and S. Saeed, Toxicological Study of Heavy Metals on Early Growth Responses of sunflower (*Helianthus annuus* L .) *Journal of Agricultural and Biological Science*. vol.9, 2014, pp. 46–50.

99. A. Kotschau, G. Büchel, J. W. Einax, W. von Tümping and D. Merten, Sunflower (*Helianthus annuus*): Phytoextraction capacity for heavy metals on a mining-influenced area in Thuringia, Germany. *Environmental Earth Sciences*, vol. 72, 2014, pp. 2023–2031.
100. R. Gopal, and N. Khurana, Effect of heavy metal pollutants on sunflower. *African Journal of Plant Science*, vol. 5, 2011, pp. 531–536.
101. Κ. Τσικρικά, *Μελέτη της επίδρασης Cr και Ni στο δευτερογενή μεταβολισμό των Daucus carota L. και Solanum tuberosum L.* Μεταπτυχιακή μελέτη, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Χημείας (2013).
102. Y. Xiao, W. Liu, J. Ling, W. Li, T. Lou, J. Gao, Determination of the Contents of Cr (III) and Cr Foodstuffs by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Chemical Rapid Communications*, vol. 1, 2013.
103. Ι. Ν. Παπαδογιάννης, Β.Φ. Σαμανίδου. *ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ*. (Εκδόσεις ΠΗΓΑΣΟΣ, Θεσσαλονίκη 2001).
104. Β. Π. Αγγελίδης. Ανάλυση Δεδομένων. *Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης*
105. Χ. Δαμιανού, Ν. Παπαδάτος, και Χ. Α. Χαραλαμπίδης, ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ (ΔΙΔΑΚΤΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ). *ΤΜΗΜΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ*
106. H.A. Bonferroni and Sidak corrections for multiple comparisons. *Encyclopedia of Measurement and Statistics*. Thousand Oaks, CA: Sage 2007.
107. Κ. Χ.Καραματσούκης, Ελεγχος Στατιστικών Υποθέσεων με τη χρήση του στατιστικού προγράμματος SPSS v. 20. *Πανεπιστήμιο Αιγαίου Σχολή Επιστημών της Διοίκησης Τμήμα Μηχανικών Οικονομίας και Διοίκησης Εργαστήριο Στατιστικής* 1–8 ,2005.
108. A. Kötschau, G. Büchel, J.W. Einax, C.Fischer, W. von Tümping,

- D.Merten, Mapping of macro and micro elements in the leaves of sunflower (*Helianthus annuus*) by Laser Ablation-ICP-MS. *Microchemical Journal* , vol.110, 2013, pp.783-789.
109. M. Jain, V. Garg, K. Kadirvelu and M. Sillanpää, Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. 2015. doi:10.1007/s13762-015-0855-5
 110. Stata. Lowess - Lowess Smoothing. 1–6 ,2015.
 111. Ronaldo and Dias. Nonparametric Regression□: Lowess / Loess.1–4, 2008.
 112. N. Pandey, C. P. Sharma, Chromium interference in iron nutrition and water relations of cabbage. *Environmental and . Experimental Botany*, vol. 49, 2003, pp.195–200
 113. F.T. Davies., J.D. Puryear, R.J. Newton, J.N.Egilla, J. A. S. Grossi. Mycorrhizal fungi enhance accumulation and tolerance of chromium in sunflower (*Helianthus annuus*). *Plant Physiology and Biochemistry* , vol.158, 2001, pp. 777–786.
 114. Α. Δ. Μπατσίδης, Στατιστική Ανάλυση Δεδομένων με το S.P.S.S. Διδακτικές Σημειώσεις. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ-ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ & ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ,2014.
 115. E. Bonos, E. Christaki, P.Florou-Paneri. The sunflower oil and the sunflower meal in animal nutrition. *JOURNAL OF THE HELLENIC VETERINARY MEDICAL SOCIETY* , vol. 62(1), 2011, pp. 58-70

